



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 244 615**

⑤① Int. Cl.⁷: **B32B 27/32**
B32B 27/34

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **01926882 .0**

⑧⑥ Fecha de presentación : **11.04.2001**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **1274571**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **15.01.2003**

⑤④ Título: **Revestimiento decorativo ionomérico coextrusionado multicapa.**

③⑩ Prioridad: **14.04.2000 US 197275 P**

④⑤ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2005

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2005

⑦③ Titular/es: **E.I. du Pont de Nemours and Company**
Legal Patent Records Center
1007 Market Street
Wilmington, Delaware 19898, US

⑦② Inventor/es: **Vogel, Randall, Allen;**
Lee, Hwa, I. y
Ranganathan, Sumita, Sanjeevi

⑦④ Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 244 615 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

Revestimiento decorativo ionomérico coextrusionado multicapa.

5 Ámbito técnico

La presente invención se refiere a una hoja y película termoplástica ionomérica coextrusionada multicapa, a artículos fabricados con una superficie decorativa de tal hoja y película, y a procesos para hacer artículos de forma que tienen una superficie superior de película ionomérica decorativa.

10 Antecedentes de la técnica

Se hace referencia a varias patentes para describir los antecedentes de la presente invención en esta parte y los distintos componentes usados en la invención.

Hay creciente necesidad, particularmente en la industria del automóvil, de paneles y piezas hechos de materiales poliméricos. El uso de tales paneles y piezas de polímero proporciona numerosas ventajas. Por ejemplo, se ve reducido el peso del conjunto acabado (lo cual es importante para los automóviles), los costes de capital que van asociados al plástico son más bajos que los que van asociados al metal, se ve incrementada la libertad de diseño (lo cual es importante en la industria del automóvil, donde son cada vez más crecientes las demandas en materia de modelos), y se ven reducidos los costes de fabricación (equipamiento y herramienta para plásticos).

El uso de tales piezas y paneles ha venido siendo sin embargo limitado por causa de varios problemas. Típicamente, los paneles revestidos con polímero no presentan un aspecto superficial equiparable al de un acabado automovilístico de alta calidad, o no proporcionan una superficie con buena adherencia para las pinturas que son necesarias para lograr el acabado de alta calidad. Además, el pintado de alta calidad puede resultar costoso y presta importantes problemas medioambientales así como sanitarios y de seguridad, y en particular los que van asociados a los soportes orgánicos volátiles que son usados en las pinturas. Otros aspectos que preocupan en el caso de las piezas de polímero incluyen el de que las mismas presenten las adecuadas propiedades y la adecuada durabilidad de esas propiedades con una prolongada exposición a la intemperie, incluyéndose entre dichas propiedades las de un aspecto de alto brillo, la resistencia al impacto, las propiedades a alta temperatura (como p. ej. la resistencia a la tracción y la estabilidad dimensional), las propiedades a baja temperatura, la durabilidad, la resistencia al rayado y al desgaste usual y la distorsión del aspecto en las líneas de soldadura y en el caso de las piezas complejas tales como las que se hacen por embutición profunda. Los intentos que se han hecho para resolver estos problemas han tenido un éxito variable.

Al producir una película de revestimiento con un aspecto como el de la pintura se ha logrado un éxito limitado debido a los problemas que surgen en la elaboración de películas sobre artículos y al hecho de que la sustitución de la pintura por películas no resulta atractiva desde el punto de vista económico. El idear un sistema pelicular de revestimiento (que forme una piel) que pueda sustituir el aspecto de la pintura constituye un reto puesto que es necesario que la película satisfaga muchas especificaciones entre las que se incluyen la relativa a un aspecto que sea similar a la pintura en colores tanto sólidos como metálicos. En la aplicación de pintura metálica hay que hacer un esfuerzo especial para controlar el tamaño de las partículas de efecto y la orientación de las partículas en las superficies pintadas a fin de que las mismas presenten el deseado aspecto metálico. Las partículas de efecto que tienen una relación de forma que corresponde a una forma plana o más alta (longitud a espesor) en las formulaciones de pintura son aplicadas de maneras que permiten lograr una orientación plana o paralela a la superficie. Una variable que caracteriza esta orientación de las partículas en la pintura es el llamado reflejo lateral, y el mismo es calculado a base de mediciones colorimétricas (valores L) obtenidas a distintos ángulos con respecto a la fuente luminosa. El duplicar este aspecto metálico con un sistema que constituya una piel superficial de polímero que tenga los otros necesarios atributos superficiales de alto brillo, durabilidad en la exposición a la intemperie, resistencia a los agentes químicos, resistencia al impacto, adherencia de las capas, resistencia a la temperatura y otras propiedades ha logrado un éxito muy limitado debido a la muy pequeña cuota del mercado para las pieles coloreadas de plástico en el ámbito de las superficies decoradas.

Se han usado películas de revestimiento compuestas decorativas hechas a base de un sistema en disolvente líquido o en dispersión tal como los descritos en las Patentes U.S. N° 4.810.540, 4.931.324, 4.943.680 y 5.342.666. Han sido usados productos de transferencia de pintura en seco tal como los descritos en la Patente U.S. 5.707.697. La Patente U.S. 5.985.079 describe el recubrimiento por extrusión en estado de fusión como procedimiento en el que no se usa disolvente para la producción de capas transparentes y la coextrusión como procedimiento para la producción de revestimientos de capa base/capa transparente para determinados colores. La EP 0 949 120 A1 presenta un material laminar decorativo, flexible y resistente a la intemperie que tiene una capa base extrusionada con una capa exterior transparente de película extrusionada como capa superpuesta. Puede incluirse entre la capa base y la capa transparente una capa de ajuste del color de tinta de imprenta.

La Patente U.S. N° 5.514.427 (Re. 36.457) de nueva concesión afirma que resuelve los problemas que presentan el PVC y las películas tales como las películas Tedlar® comercializadas por la E. I. du Pont de Nemours and Company mediante el uso de una película de polímero realizada por vertido y considerablemente desorientada molecularmente que es preparada mediante métodos de vertido en estado líquido. Típicamente, estas películas realizadas por vertido en estado líquido requieren procesos de pasos múltiples para proporcionar unos atributos de la hoja que la hagan adecuada

ES 2 244 615 T3

para la termoconformación y propiedades de adherencia para el revestimiento por inyección, para la aplicación de estas películas como pieles superficiales que proporcionen un aspecto como el de la pintura. A menudo en estas películas el polímero, el pigmento y las partículas de efecto son vertidos en forma de solución sobre una película de alto brillo, siendo a continuación efectuada la evaporación del disolvente. En otras estructuras peliculares, el pigmento y las partículas de efecto pueden ser aplicados por impresión sobre la superficie a fin de proporcionar el deseado aspecto y orientación de efecto metálico tales como los que proporciona una pintura. Sin embargo, estas películas a menudo no son comercializadas debido al antieconómico coste de los materiales o de la elaboración o a sus deficientes atributos tales como el deterioro del aspecto tras la termoconformación debido al veteado de la fina capa de soporte del pigmento o de la fina capa de pigmento tras el alargamiento.

Otro enfoque ha sido el de hacer una pieza “homogénea” con el color incorporado en el moldeo. La resina técnica automovilística Bexloy[®]W, que es una mezcla de ionómero y polietileno a veces reforzada con fibra de vidrio, comercializada por la E. I. du Pont de Nemours and Company, por ejemplo, ha venido teniendo un uso creciente en piezas moldeadas tales como parachoques de automóvil. El color sólido puede ser incorporado al material, pero ha sido limitado el éxito logrado en la incorporación de colores metálicos. Asimismo, es mala la adherencia de la pintura a la resina Bexloy[®]W, y la aplicación de pintura que requiere el uso de estufas para el estufado de pinturas a alta temperatura (en las aplicaciones de pintado de los marquistas) no es factible puesto que la resina Bexloy[®]W carece de adecuadas propiedades a alta temperatura. Para incrementar la resistencia al desgaste usual, típicamente es aplicado a este material un ligero grano que redunde en una pérdida de “Nitidez de Imagen” (DOI), la cual constituye un índice clave que es usado para evaluar la percepción de calidad de un acabado exterior en la industria automovilística.

Otro material “homogéneo” que ha sido usado es el consistente en las resinas Surlyn[®] Reflections Series^{MF} (MF = marca de fábrica), que son una mezcla de ionómero y poliamida que es comercializada por la E. I. du Pont de Nemours and Company. Las piezas moldeadas hechas a base de este material técnico conservan importantes características funcionales de la resina Bexloy[®]W, y tienen alto brillo presentando nitideces de imagen que son al menos equiparables a la del mejor de los acabados de pintura sobre superficies lisas o de la “Clase A”, y en particular nitideces de imagen de más de 80 y tan altas como las del orden de 90 a 95. Pueden ser incorporados colores sólidos y metálicos, y las piezas pueden ser pintadas. Las propiedades a alta temperatura son suficientes para permitir el pintado en las aplicaciones de los marquistas sin necesidad de utillajes o perchas especiales para mantener la forma de las piezas durante el paso de estufado. Véase la Patente U.S. N° 5.866.658.

Moldeando en color pueden eliminarse determinados costes de capital, de explotación y de eliminación de contaminantes, y en particular los que van asociados a los sistemas de pintura y disolvente. Las piezas homogéneas tienen más durabilidad y presentan menos defectos como consecuencia de la exposición a la intemperie, del ataque químico y del desconchado en comparación con las piezas pintadas en uso.

Sin embargo, dichas piezas homogéneas pueden presentar aclaramientos, sombras, líneas de discontinuidad superficial y, en el caso de una escama o partícula con una relación de forma, “líneas de discontinuidad superficial metálica” que son desagradables imperfecciones visuales inducidas por la fluencia que las partículas que están presentes en el polímero destacan debido a la reflexión y dispersión de la luz. Las piezas homogéneas moldeadas por inyección pueden resultar antieconómicas puesto que el polímero de más alto valor que proporciona los deseados atributos superficiales tiene típicamente un espesor muy superior al que es necesario para justo proporcionar los atributos de la superficie, y en muchos casos todo el espesor de la pieza puede ser del polímero de más alto valor.

La solicitud de patente japonesa (sin examinar) N° SHO 58(1983)-155953 describe el concepto de hacer un cuerpo de moldeo laminado con una capa de poliolefina y una capa superficial hecha de una sal metálica de un copolímero de etileno y ácido carboxílico α,β -insaturado que tiene una superficie brillante tras la laminación. A pesar de que la referencia describe en general que no hay limitaciones especiales para el método usado para laminar la capa base (de poliolefina) con la capa superficial (de ionómero) con o sin una capa de adhesivo intermedia incluida en la coextrusión, los ejemplos de trabajo tratan exclusivamente acerca del prensado en caliente de una película de ionómero de calidad comercial (Surlyn[®] A1652) con una hoja de poliolefina de 2 mm de espesor de copolímero en bloques de polipropileno o etileno-propileno. Asimismo, la fabricación del producto con forma de caja supuso efectuar un precalentamiento de la hoja laminada y moldeo por vacío en el lado opuesto al molde. No hay en esta referencia del estado de la técnica mención alguna de una película u hoja de ionómero coextrusionada multicapa ni de ventaja alguna de la misma.

El documento EP-A-0343877 describe una película termoplástica transparente multicapa coextrusionada que comprende una capa selladora interior y una capa exterior resistente al abuso, comprendiendo ionómero al menos un 25% del espesor de la película.

La Patente U.S. N° 3.791.915 describe una película laminada termosellable que incluye una capa de un polímero de poliamida, una capa de una mezcla de polietileno y un copolímero iónico neutralizado con cinc, y una capa adherente de un copolímero iónico neutralizado con cinc de etileno y un ácido carboxílico α,β -etilénicamente insaturado.

El documento JP-A-56146758 describe un laminado que comprende una capa superficial superior coextrusionada que está hecha de una resina ionomérica y una segunda capa coextrusionada que está hecha de una mezcla de poliamida y un ionómero.

ES 2 244 615 T3

La Patente U.S. N° 5.866.658 describe mezclas de ionómeros altamente neutralizados de copolímeros de etileno y altos porcentajes en peso de ácidos carboxílicos de C₃-C₈ α,β-etilénicamente insaturados dispersados en una fase continua o cocontinua de poliamida.

5 La EP-A-0342244 describe composiciones y laminados ionoméricos que comprenden una capa coextrusionada de una resina ionomérica y una segunda capa coextrusionada que está hecha a base de un ionómero.

10 El documento JP-A-03-024954 describe una capa de barrera a los gases que se compone de PVDC (PVDC = cloruro de polivinilideno) y una capa de estanqueidad formada a base de cualquiera de los miembros del grupo que consta de VLDPE (VLDPE = polietileno de muy baja densidad) o una mezcla de VLDPE y LLDPE (LLDPE = polietileno lineal de baja densidad). Se forma una capa intermedia hecha a base de una resina seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de poliamida, políster termoplástico y un ionómero.

15 La Patente U.S. N° 5.725.712 describe un proceso para hacer artículos de forma que comprenden una película de pintura que forma una capa de color con una capa transparente, puede contener pigmentos y es laminada con una hoja de soporte de resina.

Descripción de la invención

20 La presente invención se refiere en general a una hoja (piel) termoplástica ionomérica multicapa para revestir piezas de polímero (u otros sustratos, incluyendo los de metal) para proporcionar un aspecto superficial de alta calidad tal como el que es adecuado para las piezas del interior y del exterior de los automóviles, para paneles de aparatos, para las aplicaciones generales de la aviación y para aplicaciones similares. La hoja presenta un aspecto coloreado que es similar al de una superficie que está pintada con un color sólido o con un color que contiene partículas que proporcionan un “efecto especial” al aspecto, al que a menudo se alude como a un aspecto de pintura metálica. Los nuevos métodos de fabricación de una pieza según la presente invención usando la hoja decorativa suponen un revestimiento tanto de una sola capa como multicapa extrusionado, y en particular coextrusionado, con hojas que tienen una capa superficial superior ionomérica o de mezcla de poliamida e ionómero coextrusionada sobre una segunda capa de polímero seleccionada. Los artículos de forma hechos a base de termoconformar hojas ionoméricas coextrusionadas multicapa (y en particular aquéllas que tienen un espesor suficiente como para ser autoportantes) y los artículos formados a base de rellenar posteriormente la hoja coextrusionada o la hoja de una sola capa termoplástica decorativa según los métodos de la presente invención tienen un aspecto superficial de alta calidad que es equiparable al de un acabado de pintura de alta calidad en el automóvil. La presente invención aporta también métodos para formar artículos de forma de polímero con la hoja de revestimiento decorativo sobre la superficie exterior de los mismos.

Entre otras características, la presente invención permite lograr una reducción del coste de fabricación, una reducción de los costes de materiales y un mejoramiento del aspecto mediante una controlada orientación de las partículas y la combinación de la claridad del material y del uso de pigmento translúcido con partículas de efecto. En una realización, la fabricación de artículos de forma puede ser llevada a cabo en menos pasos que en el caso de la aplicación de una “película de pintura en seco” convencional a base de aportar desde un rollo de hoja plana que no ha sido preformada la hoja termoplástica extrusionada de la presente invención, preferiblemente precalentada, directamente al interior de un molde de revestimiento por inyección para el relleno posterior. El revestimiento de esta invención reduce las imperfecciones superficiales tales como las sombras, las líneas de discontinuidad superficial y las marcas vítreas, y los problemas relativos al aspecto metálico que van asociados a las piezas moldeadas por inyección. Dicho revestimiento de esta invención supera los inconvenientes de elaboración de algunas películas de revestimiento con contenido de fluoropolímero en la termoconformación por embutición profunda a nivel de las mayores profundidades de embutición, siendo dichos inconvenientes que se dan en la elaboración inconvenientes tales como el veteado. La presente invención permite lograr una gran flexibilidad y una mejor rentabilidad en la fabricación de piezas con una superficie de la Clase A usando materiales de relleno posterior con la hoja superficial termoconformable. Las propiedades y los costes de las piezas acabadas pueden ser ajustados según convenga en cada caso a base de variar el material de relleno posterior, a base de añadir componentes rigidizadores o de otro tipo al material de relleno posterior, mediante una elaboración especial del material de relleno posterior (como p. ej. la espumación), o bien mediante una inclusión de material de desecho o de baja calidad en el material de relleno posterior.

55 La hoja decorativa de la presente invención es una hoja multicapa en la que la capa superior de la hoja multicapa comprende un ionómero o una mezcla de ionómero y poliamida. La hoja termoconformable puede ser hecha en un proceso de extrusión de una hoja multicapa en estado de fusión con partículas de pigmento y en forma de escamas en la capa superficial o en otras capas del proceso de extrusión de la hoja. En el caso de una estructura laminar revestida con ionómero, una hoja o película con un motivo o dibujo puede ser recubierta por extrusión o laminada con la hoja de ionómero con el motivo o dibujo transparentándose.

65 El proceso de fabricación de una hoja con la capa superficial de ionómero o de mezcla de ionómero y poliamida supera las deficiencias y limitaciones económicas de las existentes “películas de pintura” basadas en polímero. La elaboración por coextrusión para la formación de hojas multicapa proporciona capas pigmentarias de espesor suficiente como para mantener el aspecto y el poder cubriente a continuación de la termoconformación por embutición profunda, permite el control de la orientación de las partículas en virtud del efecto de la dirección de máquina para permitir una satisfactoria reproducción del aspecto de la pintura, y permite asimismo efectuar la elaboración

ES 2 244 615 T3

en un solo paso (con exclusión de subsiguientes pasos de termoconformación, revestimiento y/o retoque, etc.), lo cual redundará en un mejoramiento de la rentabilidad y permite por consiguiente competir con los sistemas de pintura.

5 El artículo de forma de plástico de la presente invención tiene un aspecto superficial de alta calidad que es equiparable al de un acabado de pintura del automóvil de alta calidad. Dicho artículo puede ser una hoja termoconformada o una hoja termoplástica rellena posteriormente.

Así, la presente invención aporta una hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

10

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de uno de los miembros del grupo que consta de ionómero, una mezcla de ionómero y polietileno y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda
15 capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y

c.) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica
20 coextrusionada.

La presente invención aporta además una hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

25

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) una segunda capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de polietileno de muy baja densidad y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y
30

c.) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

La presente invención aporta además una hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

35

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) una segunda capa laminar polimérica coextrusionada que consta esencialmente de copolímero polar de etileno y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y
40

c.) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

45

La presente invención aporta además una hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de una mezcla de ionómero y poliamida;
y
50

b.) una segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y

c.) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.
55

La segunda capa coextrusionada de copolímero polar de etileno es preferiblemente un copolímero al que se ha dado funcionalidad ácida cuando la superficie superior es una capa de ionómero. La segunda capa polimérica es preferiblemente un polímero al que se ha dado funcionalidad de anhídrido maleico cuando la capa superficial superior es una mezcla de ionómero y poliamida coextrusionada. Preferiblemente, una o varias de las capas poliméricas coextrusionadas contiene(n) pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.
60

El ionómero consta preferiblemente en esencia de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, estando el copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos. La mezcla de ionómero y poliamida consta esencialmente de una o varias poliamidas que forma(n) una fase continua o fase cocontinua con uno o varios ionómeros dispersado(s) en la misma, estando el ionómero presente en una cantidad que está situada dentro de la gama de cantidades que va desde un 60 hasta un 40 por ciento en peso y estando la poliamida
65

ES 2 244 615 T3

5 presente en una cantidad que está situada dentro de la gama de cantidades que va desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso, sobre la base del peso total de ionómero y poliamida, constanding el ionómero esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, estando el copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos; estando el contenido medio de ácido del copolímero antes de la neutralización
10 presente en un porcentaje lo suficientemente alto como para que la neutralización en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 55 hasta un 100 por ciento molar del ácido presente a la temperatura de fusión con uno o varios cationes metálicos incremente la viscosidad del ionómero haciendo que la misma llegue a ser superior a la de la poliamida.

10 La presente invención aporta además un proceso de fabricación de un artículo de forma que tiene un ionómero o una mezcla de ionómero y poliamida como superficie superior, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

15 a.) extrusionar una hoja de una sola capa de ionómero o mezcla de ionómero y poliamida o coextrusionar una hoja multicapa que comprende:

15 I.) una primera capa polimérica coextrusionada hecha de uno de los miembros del grupo que consta de un ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida; y

20 II.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

25 conteniendo dicha hoja de una sola capa extrusionada o al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en la misma, y siendo de 0,20 mm a 1,52 mm (de 8 a 60 milésimas de pulgada) el espesor de dicha hoja de una sola capa o de dicha hoja multicapa;

b.) posicionar en el interior de un molde dicha hoja de una sola capa de ionómero o mezcla de ionómero y poliamida o dicha hoja coextrusionada multicapa del paso (a); y

30 c.) rellenar posteriormente por inyección con un adecuado material de relleno posterior dicha hoja de una sola capa o dicha hoja coextrusionada multicapa.

35 Preferiblemente, la hoja es precalentada antes del relleno posterior por inyección particularmente para hoja de gran espesor y hoja de mezclas de ionómero y poliamida con los puntos de fusión más altos.

En una realización de este proceso, la hoja multicapa comprende:

(I) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

40 (II) una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con la primera capa polimérica coextrusionada; y

45 (III) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con la segunda capa polimérica coextrusionada.

La presente invención aporta además un proceso de fabricación de un artículo revestido con una hoja multicapa termoconformada, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

50 a.) coextrusionar una hoja multicapa que comprende:

(I) una primera capa polimérica coextrusionada hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida; y

55 (II.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

60 conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo;

b.) posicionar en un molde una hoja multicapa del paso (a), siendo de 0,20 mm a 1,52 mm (de 80 a 60 milésimas de pulgada) el espesor de dicha hoja multicapa;

65 c.) incrementar la temperatura de dicha hoja lo suficiente como para reblandecer dicha hoja multicapa; y

d.) conformar dicha hoja reblandecida adaptándola a la superficie contorneada de un sustrato en el molde.

ES 2 244 615 T3

En una realización de este proceso, la hoja multicapa comprende:

(IV) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

5 (V) una segunda capa polimérica coextrusionada hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con la primera capa polimérica coextrusionada; y

10 (VI) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con la segunda capa polimérica coextrusionada.

La presente invención aporta además un artículo pigmentado termoconformado que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

15 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

20 b.) al menos una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero, una mezcla de ionómero y polietileno y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

La presente invención aporta además un artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

25 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

30 b.) al menos una segunda capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de polietileno de muy baja densidad y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

La presente invención aporta además un artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

35 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

40 b.) al menos una segunda capa laminar polimérica coextrusionada que consta esencialmente de copolímero polar de etileno y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

La presente invención aporta además un artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

45 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de mezcla de ionómero y poliamida; y

50 b.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

Modo(s) de realizar la invención

A los efectos de esta invención, las expresiones que se indican a continuación tienen las definiciones siguientes:

55 1. “Copolímero” significa polímeros que contienen dos o más monómeros, y como tal el vocablo incluye tanto “bipolímero” como “terpolímero”, así como polímeros producidos a base de más de tres comonómeros. Los vocablos “bipolímero” y “terpolímero” significan polímeros que contienen tan sólo dos y tres monómeros, respectivamente. La frase “copolímero de varios monómeros” significa un copolímero cuyas unidades proceden de los varios monómeros.

60 2. “Ácido (met)acrílico” significa ácido acrílico y ácido metacrílico, y la expresión “(met)acrilato” significa acrilato y metacrilato.

65 3. La expresión “que consta esencialmente de” significa que los componentes citados son esenciales, pudiendo cantidades menores de otros componentes estar presentes en la medida en que no redunden en detrimento de la viabilidad de la presente invención.

ES 2 244 615 T3

4. La “Nitidez de Imagen” (DOI) es una medida de la “claridad” o del “grado de definición” de una reflexión de un objeto en un acabado coloreado en comparación con el propio objeto real. La Nitidez de Imagen (DOI) está definida en la Norma ASTM 284 como: nitidez de imagen-brillo, aspecto n de brillo caracterizado por la claridad de las imágenes de objetos producidas por reflexión en una superficie. La DOI puede ser medida con un aparato de medida de la nitidez de imagen BYK-Gardner Wavescan basado en la patente U.S. 1.155.558. En la industria del automóvil, los acabados satisfactorios sobre una superficie lisa o de la “Clase A” tendrán típicamente un acabado con un valor DOI de al menos 60, y preferiblemente de 80 o más.

5. El reflejo lateral es una expresión y una variable analítica que es usada para describir o caracterizar el cambio de aspecto con el ángulo de visión. En su contexto de expresión analítica, esta variable se calcula a partir de los valores L de colorimetría a 3 distintos ángulos con respecto a una fuente luminosa. Cuanto más alto es el valor de reflejo lateral, tanto mayor es el cambio de aspecto en la visión a distintos ángulos.

6. Una partícula de efecto es una partícula añadida a pinturas o pigmentos que produce un efecto de aspecto o cambio de color al variar el ángulo de visión. Son típicas partículas de efecto las escamas de aluminio y las partículas de mica. A menudo las partículas de efecto son planas y delgadas, y su orientación puede ser importante para impartir un aspecto determinado.

7. La expresión “dirección de máquina” (MD) significa la orientación en una película que va en la dirección, ya sea en el sentido del flujo o bien en sentido contrario al del flujo, en la que la película sale de la máquina o hilera. Puede aludirse a la dirección de máquina ya sea en el sentido que apunta hacia el interior de la máquina o bien en el sentido de alejamiento de la máquina, estando dichos sentidos a 180 grados entre sí. La expresión puede asociarse a la longitud de la película. Esta dirección está en contraste con la dirección transversal o dirección “TD”, que es la dirección que está a 90 grados con respecto a la dirección de máquina o dirección del flujo de salida y típicamente indica la dirección a lo ancho de la película de un lado al otro lado.

8. La diferencia de color CIELAB está definida en la Norma ASTM 284 como la diferencia de color n calculada usando las escalas de colores oponentes CIE 1976 $L^*a^*b^*$, sobre la base de la aplicación de una transformación de raíz cúbica a los valores triestímulos X, Y, Z según la CIE (CIE = Comisión Internacional de la Iluminación).

9. El brillo está definido en la Norma ASTM 284 como la selectividad n-angular de reflectancia relativa a la luz reflejada superficialmente que es responsable del grado en que los reflejos luminosos o las imágenes de objetos pueden ser superpuestos en una superficie.

10. La turbidez está definida en la Norma ASTM 284 como la dispersión n de la luz en la superficie brillante de una probeta que es responsable de la reducción aparente del contraste de objetos vistos por reflexión en la superficie.

11. Una superficie de la Clase A es una superficie que por sí misma o al haber sido pintada arroja unas lecturas de DOI, brillo y turbidez de 80, 90 y 10.

Debe entenderse además que a los efectos de la presente invención las expresiones “película multicapa” y “hoja multicapa” se refieren colectivamente a hojas y películas poliméricas que tienen un espesor de aproximadamente 0,025 mm a aproximadamente 1,52 mm. A pesar de que no se considera que una determinada medida de espesor represente una línea divisoria entre lo que es una película y lo que es una hoja, a los efectos de esta invención cuando se usa la palabra “hoja”, tanto en los procesos de fabricación de un artículo de forma que suponen un relleno posterior de la hoja como en los procesos de fabricación de un artículo termoconformado a base de una hoja, se hace referencia a material polimérico de 0,20 mm a 1,52 mm de espesor.

El Proceso de Fabricación de la Película

La hoja termoconformable de la presente invención puede hacerse mediante procesos de laminación y de extrusión en estado de fusión que son conocidos en la técnica. Las hojas multicapa pueden hacerse en líneas de extrusión que pueden configurarse y manejarse de maneras que son conocidas en la técnica. Las hojas de una sola capa o las hojas multicapa de la presente invención pueden ser laminadas o aplicadas como recubrimiento en calidad de la capa superficial sobre otras hojas de sustrato para formar estructuras laminares decorativas.

En un típico sistema de extrusión, partículas de plástico sólidas seleccionadas que están en forma de gránulos son aportadas a una extrusora, son fundidas y plastificadas, y son bombeadas a través de una tubería de transporte al interior de un cabezal de alimentación y a continuación a una hilera de extrusión, o bien son una vez fundidas y plastificadas aportadas directamente a una hilera. La cortina fundida que sale de la hilera es depositada sobre un rodillo en movimiento que transfiere el polímero en solidificación a través de un intersticio o estrechamiento entre dos rodillos que giran en sentidos contrarios a un tercer rodillo y a continuación a través de otro sistema de agarre entre rodillos que pasa la hoja a través del sistema de toma. La hoja es a continuación enrollada sobre un tubo de bobinado, siendo así formada una bobina de hoja, o bien la hoja puede ser cortada a una determinada longitud, y puede ser entonces apilada en forma de hojas planas.

En un típico sistema de fabricación de hoja multicapa hay múltiples extrusoras al interior de las cuales son aportadas partículas que son fundidas y plastificadas por el sistema constituido por el husillo extrusor y el cilindro

ES 2 244 615 T3

con calefacción. La masa fundida resultante puede ser bombeada a través de una tubería de transporte al interior de un cabezal de coextrusión con la finalidad de combinar los flujos transformándolos en capas que están mutuamente en contacto. El cabezal de alimentación puede ser equipado con un obturador que puede ser cambiado para permitir que se pueda trabajar en la línea con distintas combinaciones de extrusionadoras y capas. El obturador dirige los flujos dentro del cabezal de alimentación y combina las capas antes de que éstas salgan del cabezal de alimentación y pasen a una hilera de extrusión. La hilera de extrusión tiene una zona de flujo o colector que ensancha y adelgaza el flujo de masa fundida de una sola capa o de capas múltiples convirtiéndolo en una hoja o cortina de masa fundida más delgada y más ancha. El flujo fundido de capas múltiples es ensanchado y adelgazado hasta la medida de la anchura de salida de la hilera y de la abertura del huelgo de la hilera.

La “armonía” en materia de reología entre las capas determinará lo bien que se extenderán las capas juntamente en la hilera. Si hay una importante diferencia en las propiedades de fluidez, las capas pueden no fluir todas ellas a todo lo ancho de la hilera. En este caso, el material de viscosidad más baja puede fluir hasta el extremo de la abertura de la hilera, y será menor la anchura del flujo del material de viscosidad más alta. Si las propiedades de las capas en materia de fluidez están bien armonizadas, cada capa fluirá extendiéndose a todo lo ancho de la hilera. Finalmente, si las propiedades en materia de fluidez están mal armonizadas, podrá suceder que no sea producido un revestimiento de calidad debido a inestabilidades de flujo entre capas en la hilera y a la formación de intersticios de aire a la salida de la hilera.

Como alternativa, en lugar del sistema de “cabezal de extrusión e hilera de un solo colector” puede usarse un tipo distinto de hilera de extrusión, o sea una hilera de múltiples colectores. En este caso, corrientes separadas de masa fundida de la extrusionadora pasan directamente al interior de distintos colectores o vías de flujo dentro de una hilera de colectores múltiples. Cada capa en este caso fluye por su propio colector y es extendida y adelgazada hasta la anchura del área de flujo de la hilera antes de que las capas se combinen y fluyan juntamente para formar una hoja fundida multicapa. La combinación de las capas en este caso tiene lugar cerca de la salida de la hilera después de haber sido cada capa adelgazada y ensanchada por separado, y es por consiguiente menos sensible a la mala armonización de las propiedades de fluidez. De manera similar, puede aportarse más de 1 capa a un colector independiente, donde las capas múltiples pueden ser extendidas y adelgazadas en la colector.

El flujo de material fundido sale de la hilera en forma de cortina fundida y pasa a un rodillo metálico justo antes de establecer contacto con un rodillo de mayor diámetro. Estos rodillos giran en sentidos contrarios. El intersticio entre estos rodillos es ajustado para formar una abertura uniforme a la que se llama estrechamiento entre rodillos. El plástico fundido establece contacto con ambos rodillos al ser transportado a través del intersticio que constituye la abertura controlada. El sistema de rodillos da lugar a un acabado más brillante de la hoja y le proporciona a la hoja un espesor más uniforme. El rodillo primario es un rodillo muy pulimentado con el cual la hoja establece contacto a la largo de aproximadamente la mitad de su periferia antes de que el plástico en solidificación pase típicamente a un tercer rodillo que está situado a continuación en el sistema de rodillos de toma. La hoja es a continuación tomada mediante otro sistema de sujeción entre rodillos que tira de la hoja en el sistema. La hoja es a continuación enrollada sobre un tubo de bobinado, siendo así formada una bobina de hoja, o bien y como alternativa la hoja puede ser cortada a una longitud determinada y apilada.

En la práctica hay varias alternativas para el flujo de material fundido que sale de la hilera. Por ejemplo, puede modificarse el posicionamiento de la hilera para hacer que la cortina de material fundido caiga convenientemente para establecer inicialmente contacto con el rodillo de mayor tamaño justo antes del estrechamiento entre rodillos. En otro ejemplo en cuanto a la disposición del sistema, la hilera es posicionada a un ángulo determinado entre la dirección vertical y la dirección horizontal, lo cual reduce en un flujo vertical u horizontal de material fundido a la salida de la hilera. Asimismo, en lugar de un segundo rodillo que forme un estrechamiento entre rodillos pueden usarse otros medios para obligar al plástico fundido a pasar a un rodillo, tal como un flujo de aire que lleve la hoja fundida a un rodillo.

La Hoja de Coextrusión

El aspecto de la hoja que es obtenida del proceso de fabricación de la misma puede presentar varias variables que afectan al aspecto y las características funcionales de la hoja. La hoja puede tener una capa superficial transparente con capas inferiores que contengan pigmentos y partículas de efecto en el caso de la hoja de ionómero, o bien puede tener una capa superficial pigmentada con o sin partículas de efecto como en el caso de la mezcla de ionómero y poliamida. En cualquier caso, una o varias de las capas inferiores puede(n) contener pigmento o partículas.

El aspecto de la hoja puede ser variado con la mezcla de pigmentos usada y con la orientación de las partículas de efecto si las mismas están presentes. Idealmente para pigmentación de color tan sólo, el color no variaría en dependencia de la dirección de visión para una hoja plana si la finalidad perseguida es la de reproducir una típica superficie con aspecto de pintura. Sin embargo, las partículas de efecto en la extrusión de material laminar experimentan una orientación multiaxial de las partículas que afecta al color y al aspecto. Se ha comprobado que con el equipo correcto y las correctas técnicas de trabajo puede controlarse hasta cierto punto en la extrusión de hojas una orientación de las partículas con forma de escamas que tienda hacia la de una partícula que presente mayor paralelismo con la superficie. Esto es necesario para lograr una mayor coincidencia con las superficies pintadas, para minimizar la diferencia de color basada en la dirección de visión y para minimizar las diferencias de color entre un producto laminar pigmentado y una superficie pintada.

ES 2 244 615 T3

Se ha descubierto que podrían ser minimizadas las diferencias del valor de reflejo lateral calculadas a partir de mediciones colorimétricas en las direcciones de máquina en sentido contrario al del flujo de producción y en el sentido del flujo de producción de un producto laminar, lo cual a su vez minimiza las diferencias de color basadas en la dirección de visión. Una hilera de un solo colector con el huelgo abierto en grado considerable arrojó unos valores de la diferencia de reflejo lateral de menos de aproximadamente 2, mientras que cuando se hacía que la hilera trabajase con una abertura del huelgo de la hilera considerada como más típica, los valores de reflejo lateral eran de aproximadamente 4. La hilera no tiene una corta longitud de la superficie de presión. En otra hilera con 2 colectores y una corta longitud de la superficie de presión, las diferencias de reflejo lateral resultaron ser de más de 3 con el huelgo ajustado a un valor típico, a un valor bajo y a un valor alto, y no se vieron afectadas por el huelgo. Sobre la base de estos limitados datos preliminares, puede efectuarse mediante una combinación de las características del huelgo de la hilera y las características de la salida de la hilera una orientación de las partículas caracterizada por los cálculos del reflejo lateral.

El aspecto metálico puede lograrse mediante una combinación de la transparencia inherente de una capa y de los pigmentos translúcidos y las partículas de efecto que se usan en una capa, lo cual en combinación permite que las superficies metálicas planas sean vistas con menor dispersión de la luz y más con un aspecto en el que se ve incrementada la sensación de profundidad y con una acentuación del reflejo lateral o cambio de aspecto con el ángulo de visión, que es un atributo deseable. Para proporcionar poder cubriente se minimiza la tan indeseable reflexión de la luz en las superficies o capas subyacentes, puede emplearse una gruesa capa en la que va el pigmento y las escamas, o bien puede usarse una más alta concentración de pigmento y escamas o puede utilizarse una capa inferior con pigmento y/o escamas para lograr el aspecto deseado.

La combinación de una capa de color y una capa transparente de copolímero de ionómero e ionómero o de ionómero y ácido en calidad de las dos primeras capas en la hoja proporciona las deseables características de la capa superficial con resistencia al desgaste usual, alta transparencia, durabilidad en condiciones de exposición a la intemperie, resistencia a las sustancias químicas y alto brillo en combinación con una segunda capa transparente que tenga buena compatibilidad para la adherencia, mínimas distorsiones producidas por perturbaciones interfaciales que puedan ser ocasionadas por las diferencias de fluidez y los atributos de aspecto anteriormente descritos. Adicionalmente, un ionómero sobre otros materiales de capa tales como acetatos de vinilo y etileno o acrilatos de etilo o materiales tipo polietileno puede también proporcionar un sistema de aspecto satisfactorio, si bien estos sistemas pueden no proporcionar los altos niveles de adherencia o la profundidad y nitidez de la reflexión de las partículas metálicas.

Los aditivos que van en las capas de aspecto pueden requerir soportes compatibles para minimizar la turbidez resultante que puede ser generada por la incompatibilidad de los materiales que ocasiona una refracción de la luz en la zona interfacial incompatible. Los aditivos incluyen soportes de pigmentos o partículas de efecto, soportes de aditivos para la luz ultravioleta o soportes de aditivos antiestáticos. Los materiales de soporte compatibles incluyen ionómero, copolímero ácido, acrilato de vinilo y etileno, copolímeros de acrilatos de etilo o sus derivados.

La Piel Termoconformable

La piel termoconformable de la presente invención tiene atributos que pueden incluir una buena conformabilidad y unas buenas propiedades de desmoldeo en la termoconformación, una excelente nitidez de imagen, un aspecto superficial con alto brillo y baja turbidez, un aspecto de color sólido y de color metálico, una buena resistencia al desgaste usual y al rayado, una buena resistencia a la intemperie, una buena resistencia al impacto y una buena resistencia a las sustancias químicas. Dicha piel termoconformable puede ser conformada en forma de una hoja decorativa resistente a la intemperie para revestir piezas de polímero. La hoja es revestida con un ionómero o una mezcla de ionómero y poliamida.

Se describen más adelante los ionómeros y las mezclas de ionómero y poliamida que son útiles en la presente invención. La hoja decorativa puede ser una hoja de una sola capa o una hoja multicapa. Cuando la hoja es una hoja multicapa, al menos la capa superior de la hoja multicapa está hecha a base del ionómero o de la mezcla de ionómero y poliamida.

Las hojas de una sola capa tienen preferiblemente un espesor de aproximadamente 0,025 mm a aproximadamente 1,27 mm (de aproximadamente 1 a aproximadamente 50 milésimas de pulgada), o como alternativa un espesor de aproximadamente 0,051 mm a aproximadamente 0,51 mm (de aproximadamente 2 a aproximadamente 20 milésimas de pulgada). Las hojas multicapa tienen preferiblemente un espesor de aproximadamente 0,20 mm a aproximadamente 1,52 mm (de aproximadamente 8 a aproximadamente 60 milésimas de pulgada), o como alternativa un espesor de aproximadamente 0,30 mm a aproximadamente 1,02 mm (de aproximadamente 12 a aproximadamente 40 milésimas de pulgada). Sin embargo, debe entenderse que mayores espesores tales como los de aproximadamente 1,52 mm a aproximadamente 10,2 mm (de 60 a 400 milésimas de pulgada), o como alternativa los de 2,03 mm a 4,57 mm (de 80 a 180 milésimas de pulgada) pueden ser fácilmente logrados y conservan muchas de las ventajas de la presente invención para la termoconformación de las piezas de mayor tamaño que requieren una mayor rigidez.

Las películas de revestimiento multicapa pueden ser adaptadas para ajustarse a las necesidades de las de una amplia variedad de aplicaciones específicas. Por ejemplo, las capas de la estructura de la piel de revestimiento pueden aportar color sólido pigmentado, pigmento perlescente y/u otro pigmento nacarado para impartir propiedades de aspecto metálico coloreado (véase la Patente U.S. N° 6.060.135 y en particular la columna 4, líneas 25-40), rigidez para la

ES 2 244 615 T3

manipulación, propiedades de termoconformación, función de adherencia entre capas y una capa de la cara posterior que se adherirá a un material de relleno posterior para formar un artículo de forma moldeado.

5 Algunas típicas estructuras de la piel de revestimiento incluyen las que se indican a continuación (representando las barras las zonas interfaciales entre capas y designando las expresiones entre paréntesis aditivos):

Una sola capa de ionómero (transparente o pigmentada),

10 Una sola capa de mezcla de ionómero y poliamida (pigmentada),

Ionómero (transparente)/mezcla de polietileno e ionómero (pigmentada),

Ionómero (transparente)/mezcla de polietileno y elastómero (pigmentada),

15 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno,

Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad,

20 Ionómero (transparente)/copolímero de etileno y ácido (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad (pigmentado),

Ionómero (transparente)/copolímero de etileno y ácido (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad/termoplástico olefínico,

25 Ionómero (pigmentado)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno y ácido,

Ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno y ácido,

Ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-ácido-acrilato (pigmentado)/termoplástico olefínico,

30 Ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal (pigmentado)/termoplástico olefínico,

Ionómero (transparente)/terpolímero de etileno-ácido-acrilato (pigmentado)/termoplástico olefínico,

35 Ionómero (transparente)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal (pigmentado)/termoplástico olefínico,

40 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal/termoplástico olefínico,

Ionómero (transparente)/copolímero de etileno-acrilato (pigmentado)/copolímero de etileno,

Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno/polietileno,

45 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno/copolímero de poliéster,

Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/poliamida (pigmentada),

50 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia (pigmentada)/poliolefina termoplástica,

Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/poliolefina termoplástica (pigmentada),

Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/mezcla de polietileno e ionómero,

55 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/copolímero nitrílico,

Mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/poliolefina termoplástica,

60 Mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/copolímero de poliéster,

Mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/copolímero nitrílico,

Mezcla de ionómero y poliamida/copolímero de poliamida,

65 Ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/poliolefina termoplástica,

Ionómero/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/copolímero de poliéster,

ES 2 244 615 T3

Ionómero/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/material de reutilización/capa de adherencia/copolímero de poliéster,

Ionómero/poliamida (pigmentada)/capa de adherencia/poliéster, e

Ionómero/poliamida (pigmentada)/capa de adherencia/material de reutilización/copolímero de poliéster.

La hoja decorativa puede ser adherida a los de una amplia variedad de sustratos para proporcionar un aspecto superficial de alta calidad, tal como un aspecto superficial adecuado para elementos interiores o exteriores del automóvil o para otros paneles. Dicha hoja decorativa puede ser usada como capa superficial "delgada" decorativa sobre sustratos de plástico "de pieza gruesa" que pueden ser a continuación termoconformados para así formar un artículo.

Una mezcla de poliamida e ionómero pigmentada y un ionómero transparente sobre un sustrato pigmentado pueden proporcionar valiosos atributos superficiales para piezas de plástico, y en especial para aquéllas que son actualmente pintadas.

Opcionalmente, en el caso de un proceso de fabricación de hoja multicapa pueden incluirse en la capa superficial o en otras capas partículas de pigmento y/o partículas con forma de escamas. En el caso de una estructura laminar con ionómero, el ionómero puede ser aplicado como recubrimiento o laminado sobre una hoja o película provista de un motivo o dibujo con el motivo o dibujo transparentándose.

Las propiedades de la mezcla de ionómero y poliamida a alta temperatura son suficientes para permitir el pintado de piezas moldeadas como operación de marquista sin necesidad de perchas o utillajes especiales para mantener la forma de la pieza durante el paso de estufado.

El Proceso de Conformación del Artículo de Forma

Los artículos de forma que emplean la hoja termoplástica decorativa de la presente invención pueden ser hechos mediante procesos que son conocidos en la técnica, entre los que se incluyen el de revestimiento por inyección, el de moldeo por compresión y el de termoconformación directa. La hoja termoplástica decorativa puede ser también laminada sobre un sustrato para formar un artículo.

Un método que es particularmente útil es el de revestimiento por inyección tal como el descrito en la Patente U.S. Nº 5.752.712 (véanse las columnas 16 a 20). La hoja coextrusionada u hoja termoplástica decorativa puede ser rellenada posteriormente con los de una amplia variedad de materiales de relleno posterior. La hoja plana, preferiblemente precalentada, puede ser trasladada directamente al interior de un molde de revestimiento por inyección para proceder al relleno posterior sin primeramente termoconformar la hoja. Mediante el precalentamiento pueden hacerse formas de embutición profunda sin problemas de arrugamiento.

La termoconformación directa es particularmente útil cuando la hoja que se somete a termoconformación tiene de por sí misma suficiente espesor como para proporcionar la rigidez y resistencia a la flexión que necesita el artículo. Son particularmente útiles para hacer tales artículos fabricados por termoconformación directa las hojas coextrusionadas en las que los materiales superficiales son de ionómero o de mezcla de ionómero y poliamida.

Una hoja decorativa relativamente delgada (típicamente de 0,38 mm - 1,27 mm (15 - 50 milésimas de pulgada)) puede ser termoconformada con una forma de molde e introducida en un molde de inyección o molde de compresión de compuesto de moldeo presentado en forma de material laminar (SMC) para el revestimiento en un proceso de dos pasos.

Cuando se usa la hoja decorativa hecha de base de ionómero, se ha descubierto que no es necesario mantener el brillo de la hoja desde el comienzo hasta el final, como sucede en el caso de los sistemas "de película de pintura". En lugar de ello, el brillo superficial de los ionómeros que tienen un punto de reblandecimiento situado al nivel de una baja temperatura puede ser mejorado en el paso final de relleno posterior al establecer la película contacto con la superficie pulimentada de la herramienta de moldeo por inyección en el paso de relleno posterior. Esta propiedad supera los inconvenientes del desgaste usual debido a la manipulación, reduce los costes de manipulación de la hoja de revestimiento y permite que el proceso resulte más flexible y resistente. Preferiblemente, la temperatura de la herramienta de moldeo por inyección deberá ser de aproximadamente 10 a aproximadamente 50°C. La temperatura del polímero fundido de relleno posterior deberá ser lo suficientemente alta como para reblandecer la piel de ionómero o de ionómero y poliamida para que se adapte perfectamente al molde y adquiera un alto brillo.

El Artículo de Forma de Plástico

La piel termoconformable sobre la que se ha tratado anteriormente puede ser conformada siendo así convertida en un artículo de forma de polímero con la piel decorativa en la superficie exterior del mismo. Los artículos de forma de esta invención incluyen paneles de carrocería de automóvil, espejos, piezas de colores vivos, rejillas, capós, paneles de carrocería de utilitarios deportivos, paneles de aparatos y artículos similares. Los artículos de forma de polímero de esta invención son particularmente artículos que presentan un aspecto superficial de alta calidad equiparable al de un acabado de pintura del automóvil de alta calidad. Dichos artículos presentan un aspecto de alto brillo, de bajo brillo

ES 2 244 615 T3

o con relieves y una mejorada resistencia al desgaste usual. Estos artículos moldeados presentan típicamente unas nitideces de imagen de al menos 80 y frecuentemente tan altas como las de 90 a 95. Pueden ser incorporados colores sólidos y metálicos, y las piezas pueden ser pintadas.

5 Los artículos de forma que emplean la hoja termoconformable de esta invención en calidad de capa superior, particularmente con la adición de estabilizadores ultravioleta estándar para el ionómero y la mezcla de ionómero y poliamida, presentan buena resistencia a la intemperie, siendo particularmente estables al ser expuestos a la luz ultravioleta por espacio de prolongados periodos de tiempo. Estos artículos presentan el bajo desplazamiento de color, medido usando por ejemplo la escala de color CIE 1976 (CIE LAB), que es necesario para las piezas moldeadas
10 que se usan en aplicaciones en el exterior. Dichos artículos presentan unos valores de desplazamiento de color ΔE de menos de aproximadamente 3 (el cual es un nivel que se considera adecuado para las aplicaciones del automóvil al aire libre) al ser expuestos a 2500 kilojulios/metro cuadrado en un climatizador artificial de arco de xenón (SAE J1960). Empleando la hoja termoconformable de esta invención puede hacerse un tablero de instrumentos de automóvil mejorado que tiene una nitidez de imagen de al menos 80 y una superior resistencia al desgaste usual.

15 *El Ionómero*

Los ionómeros de la presente invención se obtienen de copolímeros directos de etileno y ácido carboxílico de C_3 - C_8 α,β -etilénicamente insaturado ("copolímeros de etileno y ácido") mediante neutralización con iones metálicos. La expresión "copolímero directo" significa que el copolímero se hace mediante una polimerización de monómeros juntamente al mismo tiempo, a diferencia de un "copolímero de injerto", en el que un monómero es unido o polimerizado sobre una cadena de polímero ya existente. Los métodos de preparación de tales ionómeros son perfectamente conocidos y están descritos en la Patente U.S. Nº 3.264.272. La preparación de los copolímeros directos de etileno y ácido en los que se basan los ionómeros está descrita en la Patente U.S. Nº 4.351.931. Los copolímeros de etileno y ácido
25 con altos niveles de ácido son difíciles de preparar en un polimerizador continuo debido a la separación de fases de monómero-polímero. Esta dificultad puede evitarse, sin embargo, mediante el uso de la "tecnología del codisolvente" como se describe en la Patente U.S. Nº 5.028.674, o bien empleando presiones algo superiores a aquéllas a las cuales pueden prepararse copolímeros con un más bajo nivel de ácido.

30 Los copolímeros de etileno y ácido que se usan para hacer el copolímero ionomérico de esta invención pueden ser copolímeros de E/X/Y en los que E es etileno, X es un comonómero suavizador, e Y es el ácido carboxílico de C_3 - C_8 α,β -etilénicamente insaturado, y en particular ácido acrílico o ácido metacrílico. Preferiblemente, sin embargo, el copolímero de etileno y ácido es un dipolímero (sin comonómero suavizador). Las mitades de ácido preferidas son ácido metacrílico y ácido acrílico.

35 El vocablo "suavizador" significa que se hace que el polímero sea menos cristalino. Son adecuados comonómeros "suavizadores" (X) monómeros seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo, teniendo los grupos alquilo 1 - 12 átomos de carbono y pudiendo los mismos, cuando están presentes, suponer hasta un 30 (preferiblemente hasta un 25, y con la máxima preferencia hasta un 12%) en peso del copolímero de etileno y ácido.
40

Los dipolímeros de etileno y ácido preferidos son los de etileno-ácido acrílico y de etileno-ácido metacrílico. Otros copolímeros específicos incluyen los de etileno-acrilato de n-butilo-ácido acrílico, etileno-acrilato de n-butilo-ácido metacrílico, etileno-acrilato de isobutilo-ácido metacrílico, etileno-acrilato de isobutilo-ácido acrílico, etileno-
45 metacrilato de n-butilo-ácido metacrílico, etileno-metacrilato de metilo-ácido acrílico, etileno-acrilato de metilo-ácido acrílico, etileno-acrilato de metilo-ácido metacrílico, etileno-metacrilato de metilo-ácido metacrílico y etileno-metacrilato de n-butilo-ácido acrílico (representando los guiones que se trata de comonómeros).

El porcentaje molar de la mitad de ácido (es decir, el porcentaje molar de grupos carboxilo, -COOH, con respecto a una base molar elemental) en el copolímero de etileno y ácido antes de la neutralización en el ionómero empleado por sí mismo como capa es preferiblemente de un 0,54 a un 1,26%, o como alternativa de un 0,68 a un 1,11%, o de un 0,82 a un 0,96%, y el grado de neutralización es preferiblemente de un 30 a un 100%, o como alternativa de un 40 a un 80%, o de un 45 a un 70%. Sobre una base molar polimérica, el porcentaje molar de la mitad de ácido en el copolímero de etileno y ácido antes de la neutralización en el ionómero empleado por sí mismo como capa es preferiblemente de un 3,3 a un 8,3%, o como alternativa de un 4,1 a un 7,2%, o de un 4,6 a un 6,2%, y el grado de neutralización es preferiblemente de un 25 a un 100%, o como alternativa de un 35 a 80%, o de un 45 a un 70%. Se prefieren los más altos porcentajes de ácido y los más altos grados de neutralización para obtener una mejorada resistencia al desgaste usual y una mejorada transparencia o un mejorado aspecto de superficie mojada en las estructuras con ionómero transparente para superficies decorativas. Para los copolímeros de etileno y ácido metacrílico, el porcentaje
50 en peso de ácido metacrílico es preferiblemente de más de un 8%, más preferiblemente de más de un 10%, o como alternativamente de más de un 12%, y está preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes de un 13 - 19%. Para los copolímeros de etileno y ácido acrílico, el porcentaje de ácido acrílico es preferiblemente de más de un 7%, más preferiblemente de más de un 9%, o como alternativa de más de un 10%, y está preferiblemente situado dentro de la gama de porcentajes de un 11 - 17%. Puede también emplearse una mezcla de ionómeros para aumentar la
55 resistencia al desgaste usual y mantener sin embargo una adecuada resistencia a la temperatura.

Si bien el agente neutralizante (como p. ej. óxido de cinc, óxido de magnesio y óxido de calcio) puede ser añadido en forma sólida, preferiblemente es añadido en forma de concentrado en un soporte de copolímero de etileno y

ES 2 244 615 T3

ácido. Este concentrado se hace seleccionando cuidadosamente el copolímero de etileno y ácido y las condiciones de mezcla para asegurar que el agente neutralizante no neutralice considerablemente el soporte. Este concentrado neutralizante puede también contener pequeñas cantidades (de hasta aproximadamente un 2% en peso) de una o varias sales de los cationes metálicos (como p. ej. acetatos y estearatos). El copolímero ácido puede ser neutralizado con una mezcla de iones usando distintos agentes neutralizantes, con lo cual puede lograrse una mejor resistencia al desgaste usual.

Los ionómeros de esta invención son transparentes y tienen bajos niveles de turbidez. Dichos ionómeros tienen también una excelente resistencia en estado de fusión a las temperaturas de termoconformación que son empleadas con estas pieles de revestimiento, lo cual permite que sean formadas grandes piezas en embutición profunda.

La(s) capa(s) de ionómero puede(n) degradarse y agrietarse durante la exposición a la luz ultravioleta. Adecuados aditivos para la luz ultravioleta tales como fotoestabilizadores de aminas impedidas y absorbedores de la luz ultravioleta junto con otros estabilizadores adecuados pueden incrementar y mejorar el aspecto y la durabilidad de las capas permitiendo así que las mismas sean resistentes a la prolongada exposición al aire libre.

La capa ionomérica superficial atrae al polvo debido a las cargas electrostáticas superficiales. La adición de aditivos antiestáticos a la capa superior y a la segunda capa puede reducir la adherencia del polvo, lo cual mejora la elaboración de la hoja y reduce las posibilidades de que el artículo final presente imperfecciones superficiales.

La Mezcla de Ionómero y Poliamida

La mezcla de ionómero y poliamida que se usa en la presente invención consta de una o varias poliamidas con uno o varios ionómeros, estando el ionómero dispersado en una fase continua (o cocontinua) de poliamida. Dicha mezcla se hace preferiblemente mediante el proceso que se describe en la Patente U.S. Nº 5.866.658.

Como antes se ha expuesto más ampliamente, el (los) ionómero(s) es (son) preferiblemente copolímero(s) directo(s) que comprende(n) etileno y ácido carboxílico de C_3-C_8 α,β -etilénicamente insaturado, estando de promedio el ácido del (de los) copolímero(s) directo(s) antes de la neutralización presente en un alto porcentaje, y siendo de un 55 a un 100 por ciento molar del ácido neutralizado con uno o varios cationes metálicos. Preferiblemente, el ácido carboxílico de C_3-C_8 insaturado es ácido metacrílico que supone de un 15 a un 25 por ciento en peso del copolímero directo de etileno y ácido metacrílico, o ácido acrílico que supone de un 14 a un 25 por ciento en peso del copolímero directo de etileno y ácido acrílico. Preferiblemente, el catión metálico que es usado para neutralizar el ácido carboxílico interactúa también con las uniones amídicas de la poliamida. Preferiblemente se usa cinc.

Los copolímeros de etileno y ácido que son usados para hacer los copolímeros ionoméricos que son empleados en las mezclas de ionómero y poliamida de esta invención tienen la mitad de ácido presente en gran cantidad. La cantidad que será considerada como una "gran cantidad" dependerá de qué mitad de ácido se emplee, y en particular del peso molecular de la mitad ácida. En el caso del copolímero de etileno y ácido metacrílico, el nivel de ácido preferido es el de un 13 a un 25 (preferiblemente de un 14 a un 25, y más preferiblemente de un 15 a un 22%) en peso del copolímero. En el caso del copolímero de etileno y ácido acrílico, el nivel de ácido preferido es el de un 8 a un 25 (preferiblemente de un 9 a un 25, y más preferiblemente de un 10 a un 22%) en peso del copolímero. Particularmente en vista de las descripciones que aquí se dan, un experto en la materia estará fácilmente en condiciones de determinar los "altos" niveles de ácido que para otras mitades ácidas sean necesarios para alcanzar los deseados niveles de brillo y la deseada resistencia a la abrasión.

Se entenderá que es posible mezclar más de un copolímero, estando el nivel de ácido de cualquiera de ellos o de varios de ellos situado fuera de la gama de "altos niveles" de la invención, para obtener antes de la neutralización un nivel de ácido de promedio que esté situado dentro de los niveles de ácido que corresponden a los altos porcentajes preferidos. Preferiblemente, en el caso de las mezclas, el porcentaje en peso de ácido en cada copolímero ácido del que se obtienen los componentes ionoméricos deberá ser cercano a la gama de porcentajes preferida, y con la máxima preferencia dichos porcentajes en peso de ácido deberán estar situados dentro de esta gama de porcentajes.

La mitad ácida es con preferencia altamente neutralizada mediante cationes metálicos, y en particular mediante cationes metálicos monovalentes y/o divalentes. Es preferible neutralizar con cationes metálicos que sean compatibles con el nilón, o sea con cationes que también interactúen con las uniones amídicas de la poliamida. Los cationes metálicos preferidos incluyen los de sodio, litio, magnesio, calcio y cinc, o una combinación de tales cationes. Las más preferidas son las mezclas de cationes. El potasio y el sodio constituyen malas elecciones. El magnesio y el calcio son preferiblemente usados en combinación con cinc.

Como se expone más ampliamente más adelante, el componente de poliamida tiene preferiblemente en condiciones de mezcla en estado de fusión una viscosidad que es lo suficientemente alta como para proporcionar las propiedades mecánicas pero lo suficientemente baja como para crear la deseada relación entre fases. Las poliamidas comprenden poliamidas semicristalinas, y preferiblemente policaprolamida (nilón 6). Dicho componente de poliamida puede también comprender una mezcla de poliamidas semicristalinas y amorfas, suponiendo la fracción de poliamida amorfa hasta un 70% sobre la base del peso de poliamida total. Una poliamida amorfa que puede ser usada es el terpolímero de hexametilendiamina-isoftalamida-tereftalamida.

ES 2 244 615 T3

Preferiblemente, la mezcla es de un 60 a un 40 (más preferiblemente de un 50 a un 45, y también de un 60 a un 55%) en peso de ionómero y un 40 a un 60 (más preferiblemente de un 50 a un 55, y también de un 40 a un 45%) en peso de poliamida (estando los porcentajes basados en el total de ionómero y poliamida). Preferiblemente, el ionómero está dispersado de manera razonablemente uniforme en forma de pequeñas partículas esencialmente esféricas en su mayor parte que tienen un diámetro medio de preferiblemente poco más o menos 0,1 a poco más o menos 0,2 μm en una fase continua de poliamida. Asimismo, el ionómero está preferiblemente dispersado en forma de partículas oblongas y de forma curvilínea o elipsoidal en su mayor parte que tienen un diámetro medio de la sección transversal (longitud del eje menor) de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 0,2 μm en una fase cocontinua de poliamida. La relación de promedio de la longitud del eje mayor a la longitud del eje menor puede ser de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 o más.

La mezcla puede también contener componentes tales como estabilizadores ultravioleta, antioxidantes y termoestabilizadores, pigmentos y colorantes, cargas, agentes antideslizantes, plastificantes, agentes nucleantes y componentes similares tanto para la poliamida como para el ionómero. Preferiblemente, estos componentes están presentes en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 (preferiblemente de poco más o menos 1,5 a poco más o menos 3) partes por cada cien partes en peso de la mezcla de ionómero y poliamida, pero pueden estar presentes a niveles más bajos o más altos.

Para lograr la deseada morfología (el ionómero dispersado en una fase continua o cocontinua de nilón) usando el proceso preferido, el ionómero debe tener un nivel de ácido suficientemente alto y debe ser neutralizado a un nivel suficientemente alto para alcanzar una viscosidad mayor que la del nilón. La poliamida deberá tener una viscosidad más alta que la del copolímero de etileno y ácido o la del ionómero a bajos niveles de concentración, pero dicha viscosidad deberá ser menor que la del ionómero a altos niveles de neutralización. Preferiblemente, esto se hace a base de mezclar en primer lugar con el nilón un copolímero de etileno y ácido parcialmente neutralizado de viscosidad más baja y con un nivel de ácido lo suficientemente alto, y efectuando a continuación una adicional neutralización lo suficiente como para incrementar la viscosidad del ionómero mientras se efectúa mezcla en estado de fusión bajo condiciones de mezcla intensiva. El copolímero de etileno y ácido con alto nivel de ácido no neutralizado (o con un bajo nivel de neutralización) puede ser mezclado en estado de fusión con la poliamida, siendo toda su neutralización efectuada durante la mezcla en estado de fusión. Al alto grado de neutralización, la viscosidad del ionómero sobrepasará la de la poliamida en condiciones de elaboración.

El nivel de neutralización preferido dependerá de los copolímeros de etileno y ácido que se empleen y de las propiedades que se deseen. La neutralización en la mezcla deberá ser suficiente para incrementar el índice de fusión (MI) del ionómero en la mezcla, medido como los gramos de ionómero que salen por un orificio de 0,0823 pulgadas en diez minutos (g/10 min.) a 190°C al estar siendo aplicada la fuerza de un peso de 2160 gramos (ASTM D-1238, estado E), hasta un nivel tal que, si fuese neutralizado hasta ese nivel el ionómero en solitario (no en la mezcla con nilón), habría un flujo que iría desde un flujo muy bajo hasta prácticamente una ausencia de flujo (siendo dicho flujo preferiblemente de menos de aproximadamente 0,2 gramos/10 minutos). Por ejemplo, para un dipolímero de etileno y ácido que consta de etileno y un 19% en peso de ácido metacrílico, se obtienen los siguientes valores del índice de fusión (MI) cuando el dipolímero es neutralizado hasta el grado que se indica:

% de Neutralización	MI (g/10 min.)
0	60
~38	2.7
~52-58	0.71
~60	0.17
~67	0.13
~90	0 a 0.015

En este caso el porcentaje de neutralización deberá ser de aproximadamente un 60% o más puesto que los gramos de ionómero que salen por el orificio son menos de 0,2 gramos por cada 10 minutos. Un experto en la materia podrá determinar fácilmente la neutralización porcentual preferida para otros ionómeros. Preferiblemente en la mezcla en estado de fusión final con poliamida el porcentaje molar de ácido neutralizado es de un 65 a un 100%, más preferiblemente de un 75 a un 100%, o como alternativa de un 75 a un 85%.

El nivel de ácido y el grado de neutralización pueden ser ajustados para lograr las propiedades específicas deseadas. El brillo es aumentado incrementando el nivel de ácido de promedio. Una alta neutralización produce productos más duros y más brillantes, mientras que una neutralización más moderada produce productos más tenaces.

ES 2 244 615 T3

La Poliamida

En las mezclas de ionómero y poliamida de la presente invención pueden usarse poliamidas semicristalinas. La expresión “poliamida semicristalina” es perfectamente conocida para los expertos en la materia. Las poliamidas semicristalinas que son adecuadas para esta invención son generalmente preparadas a partir de lactamas o aminoácidos o mediante la condensación de diaminas tales como hexametilenodiamina con ácidos dibásicos tales como ácido sebáico. Están también incluidos copolímeros y terpolímeros de estas poliamidas. Son poliamidas semicristalinas preferidas la policaprolamida (nilón 6) y la polihexametilenoadipamida (nilón 6,6), siendo la más preferida el nilón 6. Otras poliamidas semicristalinas que son útiles en la presente invención incluyen el nilón 11, el nilón 12, el nilón 12,12 y copolímeros y terpolímeros tales como el nilón 6/6,6, el nilón 6/6,10, el nilón 6/12, el nilón 6,6/12, el nilón 6/6,6/10 y el nilón 6/6T.

Pueden usarse poliamidas amorfas en sustitución de algo de la poliamida semicristalina para incrementar la temperatura de transición vítrea (T_g) de la fase de nilón y para reducir la temperatura a la cual este material puede ser termoconformado. Hasta aproximadamente un 70% en peso, y preferiblemente hasta poco más o menos un 25 - 60% en peso de la fase de poliamida puede ser poliamidas amorfas. La expresión “poliamida amorfa” es perfectamente conocida para los expertos en la materia. En el sentido en el que se la utiliza en la presente, la expresión “poliamida amorfa” hace referencia a aquellas poliamidas a las que les falta cristalinidad según pone de manifiesto la ausencia de un pico de fusión cristalina de la endoterma en una medición en Calorímetro Diferencial de Barrido (“DSC”) (ASTM D-3417) con una velocidad de calentamiento de 10°C/minuto.

Los ejemplos de las poliamidas amorfas que pueden ser usadas incluyen hexametilenodiamina isoftalamida, hexametilenodiamina isoftalamida/tereftalamida terpolímero que tiene unas relaciones de las mitades isoftálica/tereftálica de 100/0 a 60/40, mezclas de 2,2,4- y 2,4,4-trimetilhexametilenodiamina tereftalamida, y copolímeros de hexametilenodiamina y 2-metilpentametilenodiamina con ácidos isoftálicos o tereftálicos o mezclas de estos ácidos. Pueden ser también útiles las poliamidas basadas en hexametilenodiamina iso/tereftalamida con contenido de altos niveles de mitad de ácido tereftálico siempre que sea incorporada una segunda diamina tal como 2-metildiaminopentano para producir un polímero amorfo elaborable. Las poliamidas amorfas pueden contener, como comonomeros, pequeñas cantidades de especies de lactamas tales como caprolactama o lauril-lactama, incluso a pesar de que los polímeros basados en estos monómeros solamente no son amorfos, siempre que los mismos no impartan cristalinidad a la poliamida. Adicionalmente puede ser incluido con la poliamida amorfa hasta aproximadamente un 10% en peso de un plastificante líquido o sólido tal como glicerol, sorbitol, manitol o compuestos de sulfonamida aromática (tales como el “Santicizer 8” de Monsanto).

La poliamida amorfa puede ser una mezcla de alcohol vinílico de etileno y nilón amorfo en la cual el componente de poliamida suponga un porcentaje de aproximadamente un 5 a aproximadamente un 95% en peso de la composición total de EVOH (EVOH = alcohol vinílico de etileno) más poliamida, y preferiblemente un porcentaje de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 70% en peso, y con la máxima preferencia un porcentaje de aproximadamente un 15 a aproximadamente un 30% en peso.

El Material de Relleno Posterior

Los materiales de relleno posterior pueden incluir los de una amplia variedad de polímeros. Estos materiales incluyen poliolefinas termoplásticas (TPO), poliésteres (PET), compuestos de moldeo presentados en forma de material laminar (SMC), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), poliuretano (PU), polietileno incluyendo polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) o polietileno de alta densidad (HDPE) y otros materiales. Los materiales de relleno posterior pueden también incorporar material de desecho reutilizado procedente del proceso de fabricación de la hoja.

En el revestimiento por inyección pueden usarse con el material de relleno posterior procesos de relleno posterior alternativos tales como los de generación de espuma o inyección de gas durante la operación de inyección para el relleno posterior. La superficie decorativa de alto brillo puede ser mantenida con estos procesos de relleno posterior alternativos o con cargas en el material de relleno posterior.

Mediante un adecuado diseño de la hoja de revestimiento pueden evitarse los defectos superficiales debidos a la presencia de vidrio o de otras cargas en el material de relleno posterior. La carga del tipo del vidrio, que es típicamente usada como refuerzo, da a menudo lugar a un mal acabado superficial debido al hecho de que el vidrio se transparenta en la superficie. El uso de esta película de revestimiento puede proporcionar un artículo que tenga vidrio en el material de relleno posterior para proporcionar refuerzo pero cuya superficie esté exenta de imperfecciones superficiales debidas al vidrio.

La Capa de Adherencia

Las capas que son útiles en la presente invención incluyen las películas que son perfectamente conocidas en la técnica y están destinadas a formar capas de adherencia en estado de fusión que se adhieren a las películas o a los sustratos con los cuales entran en contacto. Son perfectamente conocidos adhesivos coextrusionables basados en mezclas de varios polietilenos. Pueden usarse por ejemplo mezclas de polietileno y copolímeros de etileno/alfa-olefina, copolímeros o terpolímeros polares de etileno y/o elastómeros o cauchos de etileno que sean adhesivos para con el

ES 2 244 615 T3

- ionómero, o un copolímero de etileno que sea adhesivo para con la aleación de ionómero y nilón, tal como acetato de vinilo y etileno (EVA), copolímeros de (met)acrilato de etileno (EA y EMA) y copolímeros de acrilato de butilo y etileno (EBA). Otros incluyen polímeros modificados de polipropileno (PP) y anhídrido maleico, incluyendo polipropileno que son adhesivos para con las poliolefinas termoplásticas o para con el polipropileno y mezclas de ionómero y poliamida, o resinas de copolímeros de PET o PETG que son adhesivas para con copolímeros de etileno con más alto contenido de copolímero, o mezclas de ionómero y poliamida que son adhesivas para con copolímeros de nilón tales como el Elvamide[®]. Adicionales mezclas de polímeros basados en etileno, y en especial copolímeros que contienen injertos de anhídrido, presentan una mejorada adherencia para con la aleación de ionómero y nilón.
- Las capas de adhesivo proporcionan resistencia a la deslaminación entre las capas superficiales y las subsiguientes capas funcionales durante la elaboración y el uso final.

Los Copolímeros Polares de Etileno

- Los copolímeros polares de etileno que son útiles en la presente invención incluyen en general todo polímero obtenido de la copolimerización de etileno y uno o varios comonómeros polares que tengan una funcionalidad ácida o una funcionalidad afín a una funcionalidad ácida. Como tales, su papel como capa polimérica en una hoja o película multicapa puede ser similar al de la capa de adherencia anteriormente descrita. Los copolímeros polares de etileno incluyen polímeros hechos mediante copolimerización directa o mediante injerto y procedimientos similares. La funcionalidad ácida o la funcionalidad afín a la funcionalidad ácida supone típicamente comonómero que contiene el grupo carboxilo, ésteres del grupo carboxilo, anhídrido de ácido y componentes similares que incluyen carboxilatos de vinilo tales como acetato de vinilo. Así, el copolímero polar de etileno incluye a modo de ejemplo (pero sin limitación a ello) polímeros tales como copolímeros de etileno que contienen anhídrido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y varios ésteres de ácido (met)acrílico; es decir, (met)acrilatos. Los copolímeros polares de etileno incluyen también los copolímeros tipo EVA.

Otros Componentes

- Pueden incluirse en la mezcla aditivos de los que son normalmente incorporados a los plásticos, tales como por ejemplo estabilizadores ultravioleta (UV), absorbedores ultravioleta, antioxidantes, termoestabilizadores, aditivos antiestáticos, adyuvantes a la elaboración, pigmentos y aditivos similares. Cuando están incluidos, estos componentes están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente 1 a aproximadamente 3 (preferiblemente de poco más o menos 1,5 a poco más o menos 3) partes por cada cien partes en peso de la mezcla de ionómero y poliamida, pero pueden estar presentes en cantidades mayores o menores. Estos componentes están preferiblemente presentes en cantidades de aproximadamente 0,3 a aproximadamente 3 (preferiblemente de poco más o menos 0,6 a poco más o menos 1,3) partes por cada cien partes en peso en la capa superficial solamente de ionómero.

- Si la pieza va a ser expuesta a la luz ultravioleta (UV), es particularmente importante la inclusión de uno o varios estabilizadores ultravioleta para el nilón y para el ionómero. Los estabilizadores ultravioleta que son útiles incluyen típicamente los siguientes: benzofenonas tales como hidroxidodecilo-benzofenona, 2,4-dihidroxibenzofenona, hidroxibenzofenonas con contenido de grupos sulfónicos y similares; triazoles tales como 2-fenil-4-(2',2'-dihidroxibenzoil)-triazoles; benzotiazoles sustituidos tales como hidroxifeniltiazoles y tiazoles similares; triazinas tales como derivados 3,5-dialquil-4-hidroxifenílicos de triazina, derivados de diaquil-4-hidroxifeniltiazinas con contenido de azufre, hidroxifenil-1,3,5-triazina y triazinas similares; benzoatos tales como dibenzoato de difenilopropano, butilbenzoato terciario de difenilopropano y benzoatos similares; y otros tales como fenoles inferiores con contenido de alquiltioetileno, bencenos sustituidos tales como 1,3-bis-(2'-hidroxibenzoil)benceno, derivados metálicos de ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilpropiónico, ácido oxálico asimétrico, diarilamidas, éster de ácido alquilhidroxifeniltioalcanoico, y aminas impedidas de derivados bipiperídílicos.

- Son absorbedores y estabilizadores ultravioleta preferidos los que se indican a continuación, que son todos ellos suministrados por Ciba Geigy: Tinuvin[®]234 (2-(2H-benzotriazol-2-il)-4,6-bis(1-metil-1-feniletil)fenol), Tinuvin[®]327 (2-(3',5'-di-ter-butil-2'-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol), Tinuvin[®]328 (2-(2'-hidroxi-3',5'-di-ter-amilfenil)benzotriazol), Tinuvin[®]329 (2-(2'-hidroxi-5'-ter-octilfenil)benzotriazol), Tinuvin[®]765 (bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil) sebacato), Tinuvin[®]770 (bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil) decanodioato), Tinuvin[®]928, (Chimassorb 2020 (1,6-hexanodiamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-polímero, Chimassorb 119 (1,3,5-triazina-2,4,6-triamina, N,N''-[1,2-etano-diil-bis[[[4,6-bis-[butil(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]bis[N',N''-dibutil-N',N''-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)- y Chimassorb^{MF}944 (polímero de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-1,6-hexanodiamina con 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina y 2,4,4-trimetil-1,2-pentanamina).

- Son termoestabilizadores preferidos los que se indican a continuación, que son todos ellos suministrados por Ciba Geigy: Irganox[®]259 (hexametileno bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamato), Irganox[®]1010 (ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletíl)-4-hidroxibencenopropanoico, 2,2-bis[[3-[3,5-bis(1,1-dimetiletíl)-4-hidroxifenil]-1-oxopropoxi]metil]1,3-propanodiil éster), Irganox[®]1076 (octadecil 3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamato), Irganox[®]1098 (N,N'-hexametileno bis(3,5-di-ter-butil-4-hidroxihidrocinnamamida), Irganox[®]B215 (mezcla en la proporción de 33/67 de Irganox[®]1010 con tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito), Irganox[®]B255 (mezcla en la proporción de 50/50 de Irganox[®]1010 con tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito), e Irganox[®]B1171 (mezcla en la proporción de 50/50 de Irganox[®]1098 con tris(2,4-di-ter-butilfenil)fosfito).

ES 2 244 615 T3

Los adyuvantes a la elaboración preferidos incluyen diestearato de aluminio y estearato de cinc, y particularmente estearato de cinc.

5 Los pigmentos incluyen tanto pigmentos transparentes tales como pigmentos silíceos inorgánicos (como por ejemplo pigmentos de sílice) como pigmentos convencionales de los que son usados en las composiciones de recubrimiento. Los pigmentos convencionales incluyen óxidos metálicos tales como dióxido de titanio y óxido de hierro; hidróxidos metálicos; escamas metálicas tales como escamas de aluminio; cromatos tales como cromato de plomo; sulfuros; sulfatos; carbonatos; negro de carbón; sílice; talco; arcilla china; verdes y azules de ftalocianina; órgano-rojos; órgano-castaños y otros pigmentos y colorantes orgánicos. Son particularmente preferidos los pigmentos que son estables a
10 altas temperaturas.

Con los pigmentos se forma generalmente una mezcla concentrada mezclando los pigmentos con una resina dispersante que puede ser la misma como o compatible con el material al cual debe ser incorporado el pigmento. Las dispersiones de pigmento son formadas por procedimientos convencionales tales como los de molienda en molino de arena, molienda en molino de bolas, molienda en moledora o molienda con dos rodillos.

Si bien en general no son necesarios o no se usan, pueden ser incorporados otros aditivos tales como fibra de vidrio y cargas minerales, agentes antideslizantes, plastificantes, agentes nucleantes y aditivos similares.

20 Preferiblemente, la mezcla y el grado de neutralización de la mezcla de ionómero y poliamida deberán ser suficientes para dar lugar a la inversión de fases (el ionómero de más alto porcentaje volumétrico dispersado en la fase continua o cocontinua de nilón) en el equipo de mezcla. Debe tenerse presente, sin embargo, que la plena inversión puede no tener lugar en el equipo de mezcla, sino que puede darse como resultado del hecho de ser adicionalmente trabajada la mezcla en las operaciones de moldeo por inyección para formar placas y cosas similares.

25 *Ensayos Usados en los Ejemplos*

La exoterma de enfriamiento en el calorímetro diferencial de barrido (DSC) puede ser fácil y rápidamente determinada y constituye un útil indicador de la morfología y la suficiencia de las condiciones de mezcla para la deseada morfología en la mezcla de ionómero y poliamida. La exoterma de enfriamiento del calorímetro diferencial de barrido será distinta en dependencia del nilón que se use, pero puede ser fácilmente determinada por un experto en la materia. Preferiblemente, la exoterma de enfriamiento del calorímetro diferencial de barrido cuando se use nilón 6 deberá estar situada al nivel de 160°C a 180°C cuando el enfriamiento se efectúa rápidamente (p. ej. a razón de 30°C/min.). La presencia de esta exoterma indica que ha sido alcanzada la deseada relación de fases. Los niveles más altos de las fracciones de poliamida amorfa en la mezcla de ionómero y poliamida reducirán esta exoterma en cuanto a la entalpía y a la temperatura.

Los ensayos de tracción constituyen también útiles indicadores de la morfología del producto consistente en la mezcla de ionómero y poliamida. Cuando la morfología es correcta, la relación de la Carga Unitaria de Rotura a la Tracción (T_B) a temperatura ambiente (23°C) a la T_B a temperatura elevada (150°C) es preferiblemente de menos de aproximadamente 12 a 15.

Ejemplos

45 Los Ejemplos siguientes ilustran varios aspectos de esta invención.

Las hojas multicapa de los ejemplos fueron hechas en una línea de coextrusión que tiene 4 extrusionadoras y capacidad para formar 5 capas. La línea de coextrusión usada estaba configurada como se ha descrito anteriormente con un cabezal alimentador de coextrusión que servía para combinar los flujos para su conversión en capas en contacto. Los flujos eran dirigidos dentro del cabezal de alimentación para así combinar las capas antes de salir del cabezal de alimentación y pasar al interior de una hilera de extrusión tipo percha. Las capas combinadas que salen de la hilera fluyen en forma de cortina fundida verticalmente pasando a un rodillo metálico justo antes de un segundo rodillo que está muy pulimentado, gira en sentido contrario al del anterior y forma un estrechamiento entre rodillos con el primer rodillo. La hoja establece contacto con la superficie altamente pulimentada a lo largo de aproximadamente 1/2 de su circunferencia antes de que el plástico en solidificación pase a un tercer rodillo en el sistema de rodillos de toma. La hoja es a continuación tomada mediante otro sistema de agarre consistente en un estrechamiento entre rodillos que tira de la hoja en el sistema. La hoja es a continuación enrollada sobre un tubo de bobinado, siendo así formada una bobina de hoja, o bien dicha hoja es cortada a una longitud determinada y apilada.

60 Ejemplo 1

Empleando una línea de coextrusión se hizo una estructura de 2 capas de Surlyn®9910 / Bexloy® W720, usando una capa superior transparente de Surlyn® y una capa de soporte pigmentada de Bexloy® W720. Surlyn®9910 es un ácido al 15% en peso (copolímero de etileno y ácido metacrílico) que está neutralizado en aproximadamente un 50%. Bexloy®W720 es una mezcla de ionómero y polietileno en la cual el polietileno es un polietileno de alta densidad y el ionómero es un copolímero de etileno y ácido metacrílico (EMAA) con un 10% en peso de ácido que está neutralizado en aproximadamente un 70%. La mezcla es mezclada intensivamente.

ES 2 244 615 T3

La Tabla 1 indica los ingredientes con los que se alimentan las 3 extrusionadoras que se usan en este caso. Estos ingredientes pueden ser aportados individualmente a cada extrusionadora, o bien puede ser aportada una mezcla premezclada de estos componentes.

5

TABLA 1

	Extrusionadora A	Extrusionadora B	Extrusionadora C	
10	Capa de la Hoja	Capa 1 (superior)	Capa 3	Capa 2
	Diámetro	63.5 (2.5)	50.8 (2)	38.1 (1.5)
	extrusionadora			
	mm (pulgadas)			
15	Materiales:			
	Surlyn®9910	99%		
	Bexloy®W720		95%	95%
	Estabilizador UV	1%		
20	Aditivos			
	Concentrado de		5%	5%
	Pigmento			

25

TABLA 2

Condiciones de elaboración en el equipo

	<u>Vals. Establec. Temp.: °C (°F)</u>	<u>Extrusionadora A</u>	<u>Extrusionadora B</u>	<u>Extrusionadora C</u>
30	Zona 1 Extr. Alim. Tras.	151 (305)	204 (400)	204 (400)
	Zona 2 Trasera Central	162 (325)	218 (425)	218 (425)
	Zona 3 Delantera Central	196 (350)	232 (450)	232 (450)
35	Zona 4 Delantera	182 (360)	246 (475)	246 (475)
	Zona 5 Delantera	190 (375)	262 (505)	262 (505)
	Zona 6 Delantera	193 (380)	Ninguna	Ninguna
	Tuberías de Transporte	193 (380)	262 (505)	262 (505)
40	Cabezal Alimentación		262 (505)	
	rpm husillo	15	65	60
	extrusionadora:			
45	Hilera		500 / 505 / 500	
	(izquierda/centro/derecha)			
	ID obturador cabezal		BBCAA	
50	Temperaturas rodillos de		21°C (70°F)	
	toma			

55

Los 2 flujos de material originados en las extrusionadoras forman una hoja de 2 capas. Puesto que a 2 extrusionadoras le son aportados los mismos materiales, los espesores de capa son en este caso de 0,152 mm (6 milésimas de pulgada) para la extrusionadora A y de 0,685 mm (27 milésimas de pulgada) para los flujos combinados de las extrusionadoras B y C.

60

Esta hoja puede ser termoconformada sobre una herramienta conformadora macho con la superficie de Bexloy® W720 en contacto con la herramienta conformadora. En la conformación, la superficie de Surlyn® podría cambiar debido a tensiones internas en la hoja, obteniéndose como resultado de ello un efecto de corteza de naranja o un aspecto jaspeado en la superficie anteriormente brillante. La hoja conformada puede ser entonces introducida en un útil de inyección para el revestimiento por inyección. El Bexloy® W720 sería un adecuado material de relleno posterior que puede ser inyectado sobre el lado de Bexloy® W720 de la piel de revestimiento conformada. En el revestimiento por inyección, la superficie de Surlyn® expuesta a una herramienta pulimentada se reblandecerá y se adaptará a la superficie de la herramienta, con lo cual se verá mejorado el aspecto brillante en la pieza revestida.

65

ES 2 244 615 T3

Ejemplo 2

Se hizo como en el ejemplo 1 una estructura de 3 capas de Surlyn[®]9910 (transparente)/Surlyn[®]9910 (pigmentado)/Bexloy[®] W720, usando una capa superior transparente de Surlyn[®], una capa inferior pigmentada de Surlyn[®] y una capa de soporte de Bexloy[®] W720.

La Tabla 3 indica los ingredientes con los que se alimentan las 3 extrusionadoras que se usan en este caso. Estos ingredientes pueden ser aportados individualmente a cada extrusionadora, o bien puede ser aportada una mezcla premezclada de estos componentes.

TABLA 3

	Extrusionadora A	Extrusionadora B	Extrusionadora C
Capa de la Hoja	Capa 1 (superior)	Capa 3	Capa 2
Diámetro extrusionadora mm (pulgadas)	63.5 (2.5)	50.8 (2)	38.1 (1.5)
Materiales:			
Surlyn [®] 9910	99%		90%
Bexloy [®] W720		100%	
Estabilizador UV	1%		
Aditivos			
Concentrado de Pigmento			10%

TABLA 4

Condiciones de elaboración en el equipo

Vals. Establec. Temp.: °C (°F)	Extrusionadora A	Extrusionadora B	Extrusionadora C
Zona 1 Extr. Alim. Tras.	190 (375)	176 (350)	190 (375)
Zona 2 Trasera Central	204 (400)	190 (375)	204 (400)
Zona 3 Delantera Central	204 (400)	204 (400)	204 (400)
Zona 4 Delantera	204 (400)	260 (500)	204 (400)
Zona 5 Delantera	204 (400)	265 (510)	204 (400)
Zona 6 Delantera	204 (400)	Ninguna	Ninguna
Tuberías de Transporte	204 (400)	265 (510)	204 (400)
Cabezal Alimentación		248 (480)	
rpm husillo extrusionadora:	15	190	150
Hilera (izquierda/centro/derecha)		410 / 510 / 510	
ID obturador cabezal		BBCAA	
Temperaturas rodillos de toma		(75°F) grande (75°F) pequeño 23°C 21°C	

Los 3 flujos de material que se originan en las extrusionadoras forman una hoja de 3 capas. Los espesores de las capas son en este caso de 0,064 mm (2,5 milésimas de pulgada) para la extrusionadora A (capa superior), 0,20 mm (8 milésimas de pulgada) para la extrusionadora C (capa central) y 0,48 mm (19 milésimas de pulgada) para la extrusionadora B (capa de soporte).

Esta hoja puede ser termoconformada sobre una herramienta macho con la superficie de Bexloy[®] W720 en contacto con la herramienta conformadora análogamente a la conformación del ejemplo 1. De nuevo en la conformación, la superficie de Surlyn[®] podría cambiar debido a tensiones internas en la hoja, obteniéndose como resultado de ello un efecto de corteza de naranja o un aspecto jaspeado en la superficie anteriormente brillante. Esta hoja conformada puede ser entonces introducido en un útil de inyección para el revestimiento por inyección. El Bexloy[®] W720 sería un adecua-

ES 2 244 615 T3

do material de relleno posterior que puede ser inyectado sobre el lado de Bexloy® W720 de la piel de revestimiento conformada. En el revestimiento por inyección, la superficie de Surlyn® expuesta a un útil pulimentado se reblan-decerá y se adaptará a la superficie del útil, con lo cual se verá mejorado el aspecto brillante de la pieza revestida.

5 Este ejemplo presenta un sistema de Surlyn® transparente / Surlyn® coloreado que proporciona las ventajas re-lativas a la igualación de colores que se dan en el Surlyn® independientemente del espesor o material de la capa de adherencia o de la capa de material de soporte. Además, se requiere menos pigmento para lograr una típica igualación de colores, puesto que Surlyn® tiene alta transparencia, lo cual es ventajoso puesto que se necesita menos pigmento para ocultar la opacidad de los materiales menos transparentes.

10

Ejemplo 3

Con el equipo y el procedimiento general de los ejemplos precedentes se hizo una estructura de 4 capas de Surlyn®9910 (transparente) / Surlyn®9910 (pigmentado) / capa de adherencia coextrusionada / Bexloy® W720, usan-do una capa superior transparente de Surlyn®, una capa inferior pigmentada de Surlyn®, una capa de adherencia para mejorar la adherencia entre capas y una capa de soporte de Bexloy® W720.

15

La Tabla 5 indica los ingredientes con los que se alimentan las 4 extrusionadoras que se usan en este caso. Es-tos ingredientes pueden ser aportados individualmente a cada extrusionadora, o bien puede ser aportada una mezcla premezclada de estos componentes.

20

TABLA 5

	Ext.A	Ext.B	Ext.C	Ext.D
25				
Capa de la Hoja	Capa 1 (superior)	Capa 4	Capa 2	Capa 3
Diámetro extrusionadora	63.5 (2.5)	50.8 (2)	38.1 (1.5)	
mm (pulgadas)				
30				
Materiales:				
Surlyn®9910	99%		90%	
Bexloy®W720		100%		
75% de LLDPE/25% de				100%
35 elastómero de EPDM				
Estabilizador UV	1%			
Aditivos				
Concentrado de Pigmento			10%	
40				

TABLA 6

Condiciones de elaboración en el equipo

45	<u>Vals. Establec. Temp.: °C (°F)</u>	<u>Ext.A</u>	<u>Ext.B</u>	<u>Ext.C</u>	<u>Ext.D</u>
	Zona 1 Extr. Alim. Tras.	190 (375)	176 (350)	190 (375)	190 (375)
	Zona 2 Trasera Central	204 (400)	190 (375)	204 (400)	204 (400)
50	Zona 3 Delantera Central	204 (400)	204 (400)	204 (400)	204 (400)
	Zona 4 Delantera	204 (400)	260 (500)	204 (400)	204 (400)
	Zona 5 Delantera	204 (400)	265 (510)	204 (400)	204 (400)
	Zona 6 Delantera	204 (400)	Ninguna	Ninguna	Ninguna
55	Tuberías de Transporte	204 (400)	265 (510)	204 (400)	204 (400)
	Cabezal Alimentación		248 (480)		
60	rpm husillo				
	extrusionadora:				
	Hilera		410 / 510 / 510		
	(izquierda/centro/derecha)				
65	Temperaturas rodillos de		(75°F) grande (75°F) pequeño		
	toma		23°C 21°C		

ES 2 244 615 T3

Los 4 flujos de material que se originan en las extrusionadoras forman una hoja de 4 capas. Los espesores de las capas son en este caso de 0,064 mm (2,5 milésimas de pulgada) para la extrusionadora A (capa superior), 0,20 mm (8 milésimas de pulgada) para la extrusionadora C (capa central) y 0,051 mm (2 milésimas de pulgada) para la extrusionadora D y 0,44 mm (17,5 milésimas de pulgada) para la extrusionadora B (capa de soporte).

Esta hoja puede ser termoconformada sobre una herramienta macho con la superficie de Bexloy® W720 en contacto con la herramienta conformadora análogamente a la conformación en el ejemplo 1. De nuevo en la conformación, la superficie de Surlyn® podría cambiar debido a tensiones internas en la hoja, produciéndose como resultado de ello un efecto de corteza de naranja o un aspecto jaspeado en la superficie anteriormente brillante. Esta hoja conformada puede ser introducida en un útil de inyección para el revestimiento por inyección. El Bexloy® W720 sería un adecuado material de relleno posterior que puede ser inyectado sobre el lado de Bexloy® W720 de la piel de revestimiento conformada. En el revestimiento por inyección, la superficie de Surlyn® expuesta a un útil pulimentado se reblandecerá y se adaptará a la superficie del útil, con lo cual se verá mejorado el aspecto brillante de la pieza revestida.

Este ejemplo presenta de nuevo un sistema de ionómero transparente/ionómero coloreado con sus ventajas anteriormente mencionadas.

Ejemplo 4

De manera similar a la anteriormente descrita pueden hacerse las siguientes estructuras de capas múltiples:

Para soporte de HDPE Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/HDPE

Para soporte de TPO Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/TPO

Para soporte de PE Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/PE

Para soporte de nilón Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/nilón

Para soporte de PET Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/PET

Para soporte de ABS Ionómero/Ionómero
(pigmentado)/capa de adherencia/ABS

De manera similar, la capa de Ionómero pigmentada puede ser eliminada si están pigmentadas la capa de adherencia y/o la capa de soporte.

Nota: Pueden ser añadidos sustratos de soporte mediante procesos de relleno, espumación, moldeo por compresión u otros procesos.

Ejemplo 5

De manera similar a la anteriormente descrita, pueden hacerse estructuras de ionómero y poliamida. La más sencilla de estas estructuras tendrá la forma siguiente: ionómero-poliámida (pigmentado)/capa de adherencia/capa de soporte.

Son ejemplos de estructuras con capas superficiales de ionómero-poliámida los siguientes:

Para soporte de HDPE ionómero-poliámida (pigmentada)//capa de adherencia/HDPE

Para soporte de TPO ionómero-poliámida (pigmentada)//capa de adherencia/TPO

Para soporte de PE ionómero-poliámida (pigmentada)//capa de adherencia/PE

Para soporte de nilón ionómero-poliámida (pigmentada)//capa de adherencia/nilón

ES 2 244 615 T3

Para soporte de PET ionómero-poliamida (pigmentada)//capa de adherencia/PET

Para soporte de ABS ionómero-poliamida (pigmentada)//capa de adherencia/ABS

5 Nota: Pueden aplicarse sustratos de soporte mediante procesos de relleno, de espumación, de moldeo por compresión o de otro tipo.

10 Para hacer una hoja termoplástica multicapa de ionómero-poliamida/capa de adherencia/TPO pueden usarse las condiciones de elaboración que se indican a continuación. Surlyn® Reflections SG201U white M2621060 es una mezcla de ionómero y poliamida con color blanco combinado con la resina, y la capa de adhesivo EP94592-116 es una mezcla de resina de copolímero de polipropileno, polipropileno modificado con anhídrido y resina elastomérica. Solvay TPO E1501 es un copolímero de polipropileno modificado con caucho.

TABLA 7

	Extrusionadora A	Extrusionadora B	Extrusionadora C
20 Capa de la Hoja	Capa 1 (superior)	Capa 3	Capa 2
Diámetro	63.5 (2.5)	50.8 (2)	38.1 (1.5)
extrusionadora			
mm (pulgadas)			
25 Materiales:			
Surlyn®9910	100%		
SG201U blanco			
M261060			
Capa de adhesivo			100%
30 EP94592-116			
Solvay TPO E1501		100%	
Espesor Capa, mm	0.23 (9)	0.076 (3)	0.20 (8)
(milésimas de			
35 pulgada)			

TABLA 8

Condiciones de elaboración en el equipo

	<u>Vals. Establec. Temp.: °C (°F)</u>	<u>Extrusionadora A</u>	<u>Extrusionadora B</u>	<u>Extrusionadora C</u>
45 Zona 1 Extr. Alim. Tras.		210 (410)	204 (400)	176 (350)
Zona 2 Trasera Central		232 (450)	232 (450)	176 (350)
Zona 3 Delantera Central		248 (480)	246 (475)	204 (400)
Zona 4 Delantera		248 (480)	260 (500)	210 (410)
Zona 5 Delantera		248 (480)	265 (510)	215 (420)
50 Zona 6 Delantera		248 (480)	Ninguna	Ninguna
Tuberías de Transporte		248 (480)	265 (510)	215 (420)
Cabezal Alimentación			265 (510)	
55 rpm husillo		40	45	55
extrusionadora:				
60 Hilera			510 / 510 / 510	
(izquierda/centro/derecha)				
ID obturador cabezal			BBCAA	
Temperaturas rodillos de		Rodillo de brillo primario(180°F), Rodillos secundarios(120°F)		
65 toma				

ES 2 244 615 T3

Ejemplo 6

En los sistemas que emplean ionómero como capa superior y en los sistemas que emplean mezclas de ionómero y poliamida, puede incorporarse material de reutilización. A los efectos de este ejemplo, a las capas superiores de Ionómero/Ionómero (pigmentado) o de Mezcla de Ionómero y Poliamida (pigmentada) se las denomina el “sistema superior”. “Material de reutilización + soporte” representa que el material de reutilización es incluido en el material de soporte. Son típicas estructuras que pueden emplearse con material de reutilización las siguientes:

Sistema superior/capa de adherencia/material de reutilización + soporte

Sistema superior/capa de adherencia/material de reutilización/capa de adherencia

Sistema superior/capa de adherencia/material de reutilización/capa de adherencia/soporte.

REIVINDICACIONES

1. Hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

5 a) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

10 b) una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de uno de los miembros del grupo que consta de ionómero, una mezcla de ionómero y polietileno y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y

15 c) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

2. Hoja o película multicapa según la reivindicación 1, en la que dicho ionómero consta esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C_3 a C_8 α,β -etilénicamente insaturado, estando dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos.

20 3. Hoja o película multicapa según la reivindicación 1, en la que dicha mezcla de ionómero y poliamida consta esencialmente de una o varias poliamidas que forman una fase continua o una fase cocontinua con uno o varios ionómeros dispersados en la misma, dicho ionómero está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 60 hasta un 40 por ciento en peso y dicha poliamida está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso sobre la base del peso total de ionómero y poliamida, constando dicho ionómero esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C_3 a C_8 α,β -etilénicamente insaturado y estando dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos; estando el contenido medio de ácido del copolímero antes de la neutralización presente en un porcentaje lo suficientemente alto como para que la neutralización en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 55 hasta un 100 por ciento molar del ácido presente a la temperatura de fusión con uno o varios cationes metálicos incremente la viscosidad del ionómero hasta un valor superior al de la poliamida.

35 4. Hoja o película multicapa según la reivindicación 1, en la que dicha primera capa polimérica coextrusionada es transparente y dicha segunda capa polimérica coextrusionada contiene pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.

5. Hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

40 a) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b) una segunda capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de polietileno de muy baja densidad y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y

45 c) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

50 6. Hoja o película multicapa según la reivindicación 5, en la que dicho ionómero consta esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C_3 a C_8 α,β -etilénicamente insaturado, estando dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos.

55 7. Hoja o película multicapa según la reivindicación 5, en la que dicha primera capa polimérica coextrusionada es transparente y dicha segunda capa polimérica coextrusionada contiene pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.

8. Hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:

60 a) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

b) una segunda capa laminar polimérica coextrusionada que consta esencialmente de copolímero polar de etileno y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y

65 c) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

ES 2 244 615 T3

9. Hoja o película multicapa según la reivindicación 8, en la que dicho ionómero consta esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, estando dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos.
- 5 10. Hoja o película multicapa según la reivindicación 8, en la que dicha primera capa polimérica coextrusionada es transparente y dicha segunda capa polimérica coextrusionada contiene pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.
- 10 11. Hoja o película multicapa pigmentada termoconformable que comprende:
- 15 a) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de una mezcla de ionómero y poliamida;
- b) una segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo; y
- c) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.
- 20 12. Hoja o película multicapa según la reivindicación 11, en la que dicha mezcla de ionómero y poliamida consta esencialmente de una o varias poliamidas que forman una fase continua o una fase cocontinua con uno o varios ionómeros dispersados en la misma, dicho ionómero está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 60 hasta un 40 por ciento en peso y dicha poliamida está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 40 hasta un 60 por ciento en peso sobre
- 25 la base del peso total de ionómero y poliamida, constando dicho ionómero esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, estando dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos; estando el contenido medio de ácido del copolímero antes de la neutralización presente en un porcentaje lo suficientemente alto como para que la neutralización en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 55 hasta un 100 por ciento molar del ácido presente a la temperatura de
- 30 fusión con uno o varios cationes metálicos incremente la viscosidad del ionómero hasta un valor superior al de la poliamida.
13. Hoja o película multicapa según la reivindicación 11 o 12, en la que dicha primera capa polimérica coextrusionada contiene pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.
- 35 14. Hoja o película multicapa según la reivindicación 11 o 12, en la que el material de dicha segunda capa polimérica coextrusionada es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero, mezcla de ionómero y polietileno, mezcla de ionómero y poliamida, polietileno de muy baja densidad, copolímero polar de etileno y mezclas de los mismos.
- 40 15. Proceso de fabricación de un artículo de forma que tiene un ionómero o una mezcla de ionómero y poliamida como superficie superior, comprendiendo dicho proceso los pasos de:
- 45 a.) extrusionar una hoja de una sola capa de ionómero o mezcla de ionómero y poliamida o coextrusionar una hoja multicapa que comprende:
- I.) una primera capa polimérica coextrusionada hecha de uno de los miembros del grupo que consta de un ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida; y
- 50 II.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,
- conteniendo dicha hoja de una sola capa extrusionada o al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en
- 55 la misma, y siendo de 0,20 mm a 1,52 mm (de 8 a 60 milésimas de pulgada) el espesor de dicha hoja de una sola capa o de dicha hoja multicapa;
- b.) posicionar en el interior de un molde dicha hoja de una sola capa de ionómero o mezcla de ionómero y poliamida o dicha hoja coextrusionada multicapa del paso (a); y
- 60 c.) rellenar posteriormente por inyección con un adecuado material de relleno posterior dicha hoja de una sola capa o dicha hoja coextrusionada multicapa.
16. Proceso según la reivindicación 15, en el que dicha hoja multicapa comprende:
- 65 (I) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

ES 2 244 615 T3

(II) una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada; y

5 (III) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

17. Proceso según la reivindicación 15 o 16, en el que dicho ionómero consta esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, siendo dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos.

18. Proceso según la reivindicación 15 o 16, en el que dicha mezcla de ionómero y poliamida consta esencialmente de una o varias poliamidas que forman una fase continua o una fase cocontinua con uno o varios ionómeros dispersados en la misma, dicho ionómero está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 60 hasta un 40 por ciento en peso y dicha poliamida está presente en un porcentaje que está situado dentro de la gama de porcentajes que va de un 40 a un 60 por ciento en peso sobre la base del peso total de ionómero y poliamida, constanding dicho ionómero esencialmente de un copolímero obtenido de etileno y ácido carboxílico de C₃ a C₈ α,β -etilénicamente insaturado, siendo dicho copolímero parcialmente neutralizado con iones metálicos; estando el contenido medio de ácido del copolímero antes de la neutralización presente en un porcentaje lo suficientemente alto como para que la neutralización en un porcentaje situado dentro de la gama de porcentajes que va desde un 55 hasta un 100 por ciento molar del ácido presente a la temperatura de fusión con uno o varios cationes metálicos incremente la viscosidad del ionómero hasta un valor superior al de la poliamida.

19. Proceso según la reivindicación 15 o 16, en el que dicha primera capa polimérica coextrusionada es transparente y dicha segunda capa polimérica coextrusionada contiene pigmentos, colorantes, escamas o mezclas de los mismos.

20. Proceso según la reivindicación 15, 16 o 19, que comprende además el paso de termoconformar dicha hoja de una sola capa o dicha hoja coextrusionada multicapa antes de posicionar dicha hoja en un molde y de proceder al relleno posterior por inyección.

21. Proceso según la reivindicación 20, en el que la superficie superior de dicho artículo de forma tiene una Nitidez de Imagen (DOI) de al menos 80 y un brillo que es de más de un 60% a un ángulo de 20 grados.

22. Proceso según la reivindicación 15, 16 o 19, en el que dicho adecuado material de relleno posterior es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de poliolefinas termoplásticas, poliésteres, compuestos de moldeo presentados en forma de material laminar (SMC), acrilonitrilo-butilo-estireno, cloruro de polivinilo, poliestireno, poliuretano, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad y mezclas de los mismos.

23. Proceso según la reivindicación 15, 16 o 19, en el que dicha hoja multicapa comprende además una o varias capas de adherencia poliméricas coextrusionadas cuyos materiales son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de mezclas de polietileno, copolímero de etileno/alfa-olefina y elastómero de etileno; acetato de vinilo y etileno; copolímero de (met)acrilato de etileno; copolímero de acrilato de butilo y etileno; resinas de copolímero de tereftalato de polietileno y polietileno tereftalato glicol; polipropileno modificado con anhídrido maleico; copolímeros que contienen injertos de anhídrido y mezclas de los mismos.

24. Proceso según la reivindicación 15, en el que dicha hoja multicapa comprende capas poliméricas coextrusionadas seleccionadas de entre los miembros del grupo que consta de:

50 una sola capa de ionómero (transparente o pigmentado);

una sola capa de mezcla de ionómero y poliamida (pigmentada);

55 ionómero (transparente)/mezcla de polietileno e ionómero (pigmentada);

ionómero (transparente)/mezcla de polietileno y elastómero (pigmentada);

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno;

60 ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad;

ionómero (transparente)/copolímero de etileno y ácido (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad (pigmentado);

65 ionómero (transparente)/copolímero de etileno y ácido (pigmentado)/polietileno de muy baja densidad/termoplástico olefínico;

ionómero (pigmentado)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno y ácido;

ES 2 244 615 T3

ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno y ácido;

ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-ácido-acrilato (pigmentado)/termoplástico olefínico;

5 ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal (pigmentado)/termoplástico olefínico;

ionómero (transparente)/terpolímero de etileno-ácido-acrilato (pigmentado)/termoplástico olefínico;

10 ionómero (transparente)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal (pigmentado)/termoplástico olefínico;

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/terpolímero de etileno-acrilato-metacrilato de glicidal/termoplástico olefínico;

15 ionómero (transparente)/copolímero de etileno-acrilato (pigmentado)/copolímero de etileno;

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno/polietileno;

20 ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/copolímero de etileno/copolímero de poliéster;

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/poliamida (pigmentada);

25 ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia (pigmentada)/poliolefina termoplástica;

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/poliolefina termoplástica (pigmentada);

ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/mezcla de polietileno e ionómero;

30 ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/copolímero nitrílico;

mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/poliolefina termoplástica;

mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/copolímero de poliéster;

35 mezcla de ionómero y poliamida/capa de adherencia/copolímero nitrílico;

mezcla de ionómero y poliamida/copolímero de poliamida;

40 ionómero (transparente)/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/poliolefina termoplástica;

ionómero/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/copolímero de poliéster;

ionómero/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/ copolímero de poliéster;

45 ionómero/poliamida (pigmentada)/capa de adherencia/poliéster;

ionómero/poliamida (pigmentada)/capa de adherencia/material de reutilización/copolímero de poliéster; e

50 ionómero/ionómero (pigmentado)/capa de adherencia/material de reutilización/capa de adherencia/copolímero de poliéster.

25. Proceso según la reivindicación 15, 16 o 19, en el que dicha hoja multicapa comprende además una o varias capas poliméricas coextrusionadas adicionales que contienen polímero de reutilización.

55 26. Proceso de fabricación de un artículo revestido con una hoja multicapa termoconformada, comprendiendo dicho proceso los pasos de:

a.) coextrusionar una hoja multicapa que comprende:

60 I.) una primera capa polimérica coextrusionada hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida; y

65 II.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo;

ES 2 244 615 T3

b.) posicionar en un molde dicha hoja multicapa del paso (a), siendo de 0,20 mm a 1,52 mm (de 80 a 60 milésimas de pulgada) el espesor de dicha hoja multicapa;

c.) incrementar la temperatura de dicha hoja lo suficiente como para reblandecer dicha hoja multicapa; y

d.) conformar dicha hoja reblandecida adaptándola a la superficie contorneada de un sustrato en el molde.

27. Proceso según la reivindicación 26, en el que dicha hoja multicapa comprende:

(IV) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero;

(V) una segunda capa polimérica coextrusionada hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con la primera capa polimérica coextrusionada, conteniendo dichas segundas capas poliméricas pigmento incluido en las mismas; y

(VI) al menos una adicional tercera capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

28. Proceso según la reivindicación 26 o 27, en el que dicha hoja multicapa es precalentada para reblandecer dicha hoja antes de posicionarla en un molde.

29. Proceso según la reivindicación 28, en el que en el molde se efectúa una embutición profunda.

30. Proceso según la reivindicación 26 o 27, en el que la conformación del paso (d) es efectuada dentro del molde a una presión suficiente para formar un artículo, reproduciendo la capa superficial de dicho artículo fielmente el acabado superficial del molde.

31. Proceso según la reivindicación 30, en el que el molde está altamente pulimentado para proporcionar un atributo superficial de alto brillo en dicho artículo.

32. Proceso según la reivindicación 30, en el que se le da al molde una superficie con relieves para producir una superficie con relieves en dicho artículo.

33. Proceso según la reivindicación 28, en el que la conformación del paso (d) es efectuada dentro del molde a una presión suficiente para formar un artículo, reproduciendo la capa superficial de dicho artículo fielmente el acabado superficial del molde.

34. Proceso según la reivindicación 33, en el que el molde está altamente pulimentado para proporcionar un atributo superficial de alto brillo en dicho artículo.

35. Proceso según la reivindicación 33, en el que el molde está provisto de una superficie con relieves para producir una superficie con relieves en dicho artículo.

36. Artículo pigmentado termoconformado que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) al menos una segunda capa polimérica coextrusionada que está hecha de un material seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de ionómero, una mezcla de ionómero y polietileno y una mezcla de ionómero y poliamida, estando dicha segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

37. Artículo según la reivindicación 36, en el que dicha hoja o película multicapa comprende además al menos una tercera capa polimérica coextrusionada adicional en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

38. Artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) al menos una segunda capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de polietileno de muy baja densidad y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

ES 2 244 615 T3

conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

5 39. Artículo según la reivindicación 38, en el que dicha hoja o película multicapa comprende además al menos una tercera capa polimérica coextrusionada adicional en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

40. Artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

10 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de ionómero; y

b.) al menos una segunda capa laminar polimérica coextrusionada que consta esencialmente de copolímero polar de etileno y está en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

15 conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

20 41. Artículo según la reivindicación 40, en el que dicha hoja o película multicapa comprende además al menos una tercera capa polimérica coextrusionada adicional en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

42. Artículo que consta esencialmente de un sustrato al cual está adherida una hoja o película multicapa, comprendiendo dicha hoja o película multicapa:

25 a.) una primera capa polimérica coextrusionada que consta esencialmente de mezcla de ionómero y poliamida; y

b.) al menos una adicional segunda capa polimérica coextrusionada en contacto con dicha primera capa polimérica coextrusionada,

30 conteniendo al menos uno de los miembros del grupo que consta de dicha primera capa polimérica coextrusionada y dicha segunda capa polimérica coextrusionada pigmento incluido en el mismo.

35 43. Artículo según la reivindicación 42, en el que dicha hoja o película multicapa comprende además al menos una tercera capa polimérica coextrusionada adicional en contacto con dicha segunda capa polimérica coextrusionada.

44. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 36 - 43, en el que el sustrato es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de metal, polímero y compuesto de polímero.

40 45. Artículo según cualquiera de las reivindicaciones 36 - 43, en el que el sustrato tiene un dibujo o motivo impreso y dicha hoja o película multicapa es transparente.

45

50

55

60

65