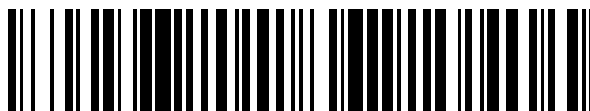


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 529 668**

51 Int. Cl.:

B60R 21/20 (2011.01)

B29C 41/00 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

C08L 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.05.2002 E 02732879 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.11.2014 EP 1401686**

54 Título: **Proceso de fabricación de una piel de material compuesto para partes del habitáculo para airbag integrado**

30 Prioridad:

22.05.2001 FR 0106734

22.05.2001 FR 0106735

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

24.02.2015

73 Titular/es:

KEM ONE (100.0%)

**19 Rue Jacqueline Auriol Immeuble, Le Quadrille
69008 Lyon , FR**

72 Inventor/es:

**DALZOTTO, ANNE;
SIMMONET, GEOFFROY y
BEIS, DOMINIQUE**

74 Agente/Representante:

PONTI SALES, Adelaida

ES 2 529 668 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Proceso de fabricación de una piel de material compuesto para partes del habitáculo para airbag integrado

5 Campo técnico de la invención

[0001] La invención tiene por objeto un proceso de fabricación de una piel de material compuesto para las partes del habitáculo de vehículos destinadas muy en particular a estar equipadas de airbags integrados (también denominados airbags invisibles). La invención se aplica en particular a los salpicaderos y a los interiores de puerta (o paneles de puerta). La invención también tener por objeto un proceso de fabricación de esta piel, más en particular mediante (doble) "slush-molding" –sinterizado rotacional–.

Técnica anterior y problema técnico

[0002] Los salpicaderos para automóviles son conocidos. Las pieles de estos vehículos tradicionalmente se fabrican mediante la técnica de moldeo por fluidificación de polvo sobre un molde caliente (una técnica que comprende el moldeo rotacional y el sinterizado rotacional).

[0003] Los documentos EP-A-0 934 983 y US-A-5 863 064 describen procesos de fabricación tradicionales de materiales poliméricos compuestos y de pieles de materiales compuestos utilizadas en el habitáculo de un coche. El documento EP-A-0 934 983 describe de forma general los métodos de moldeo, en donde se indica la fuente de PVC como un PVC obtenido por suspensión. El documento US-A-5 863 064 describe un proceso muy similar, utilizando en los ejemplos productos obtenidos directamente de fábrica, y por tanto PVC que son vírgenes.

[0004] Estos salpicaderos en general comprenden una "piel" externa (monocapa) que da el aspecto exterior. A continuación con frecuencia reciben los airbags integrados, que tradicionalmente tienen tiempos de apertura muy cortos. El salpicadero tradicionalmente también presenta muescas (en el interior). Durante la apertura del airbag, la piel del salpicadero no debe generar proyección de partículas hacia el habitáculo, en particular a baja temperatura (-35 °C). A temperaturas más elevadas, por ejemplo de 80 °C, esta piel se debe romper rápidamente sin demasiada deformación, debido a que dicha deformación puede generar el despliegue del airbag. Estos problemas también se encuentran para las partes del habitáculo en las que se insertan los airbags, por ejemplo los pilares laterales, las caras posteriores de los asientos delanteros, las puertas, etc. El problema es, pues, común a todas las partes del habitáculo que reciben un airbag integrado (y por lo tanto más o menos invisible para los pasajeros y el conductor).

[0005] Las pieles convencionales ya están fabricadas de PVC plastificados, por lo que para mejorar su comportamiento a bajas temperaturas, se incrementa el nivel de plastificante. Esto se traduce en problemas de exceso de fluencia a 80 °C. Esto también da lugar a fórmulas más caras y menor productividad (ciclos más prolongados y generación de residuos bastante elevada).

[0006] En la producción de piezas para vehículos, en particular vehículos terrestres, también existe el problema del reciclaje, tanto para los descartes de producción como para los residuos procedentes de vehículos al final de su vida útil (VHU, según la directiva europea VHU de octubre de 2000). Este problema de reciclaje es aún más acusado cuando se desea su reciclaje para la misma aplicación, es decir, un reciclaje isofuncional.

[0007] La invención permite resolver uno o dos de los problemas identificados anteriormente. De acuerdo con una realización, la invención proporciona una solución global que permite al mismo tiempo el reciclaje isofuncional y el comportamiento buscado para la piel de -35 a 80 °C.

Resumen de la invención

[0008] Así, la invención proporciona un proceso de fabricación de una piel de material compuesto para partes del habitáculo para airbags integrados que comprende una capa dúctil y una capa frágil, según la reivindicación 1.

[0009] De acuerdo con una realización, la capa dúctil es la capa interna y la capa frágil es la capa externa.

[0010] De acuerdo con una realización, la capa dúctil es la capa externa y la capa frágil es la capa interna.

[0011] Estas partes pueden comprender salpicaderos y/o paneles de puerta.

[0012] Normalmente, la capa frágil presenta una ruptura frágil a -35 °C mientras que la capa dúctil presenta una ruptura dúctil a esta temperatura.

[0013] De acuerdo con una realización, la capa dúctil tiene una temperatura de fragilidad inferior a -35 °C, preferentemente de -60 °C a -40 °C.

[0014] De acuerdo con una realización, la capa frágil tiene una temperatura de fragilidad superior a -35 °C,

preferentemente de -30 °C a -20 °C.

[0015] De acuerdo con una realización, la capa dúctil y/o frágil presenta un espesor comprendido entre 0,4 y 1,2 mm, preferentemente entre 0,5 y 0,9 mm.

[0016] De acuerdo con una realización, la capa dúctil y/o frágil está basada en poliolefina termoplástica.

[0017] De acuerdo con una realización, la capa dúctil y/o frágil está basada en PVC plastificado.

[0018] De acuerdo con una variante de la invención, esta capa dúctil está basada en una composición de PVC plastificado, un objeto adicional de la invención.

[0019] La composición destinada a su utilización como capa dúctil de acuerdo con invención comprende hasta el 98 % en peso de fuente de PVC plastificado y al menos el 2 % en peso de al menos un polímero elastomérico compatible que tiene buenas propiedades en frío, preferentemente hasta el 95 % y el 5 %, respectivamente.

[0020] De acuerdo con una realización, la composición comprende, en peso:

- del 50 al 98 %, preferentemente del 70 al 90 %, de fuente de PVC plastificado, esta fuente de PVC que tiene una composición variable de PVC de reciclaje/PVC virgen; y
- del 2 al 50 %, preferentemente del 30 al 10 %, de al menos un polímero compatible.

[0021] De acuerdo con una realización, la composición comprende del 70 al 98 % en peso de PVC de reciclaje y del 30 % al 2 % en peso de al menos un polímero compatible que tiene buenas propiedades en frío.

[0022] De acuerdo con una realización, la composición comprende del 10 al 50 % en peso de PVC de reciclaje, del 30 al 85 % de PVC virgen y del 30 % al 5 % en peso de al menos un polímero compatible que tiene buenas propiedades en frío.

[0023] De acuerdo con una realización, la composición comprende, en peso:

- Del 30 al 40 % de PVC de reciclaje;
- Del 10 al 20 % de al menos un polímero compatible;
- Del 40 al 60 % de PVC virgen, este PVC virgen que contiene PVC con un Kwert de 50 a 80, preferentemente de 55 a 75, junto con plastificantes, según la relación ponderal PVC/plastificante de 70/30 a 40/60.

[0024] El polímero que tiene buenas propiedades en frío presenta una temperatura de transición vítrea Tg inferior a -30 °C, preferentemente inferior a -40 °C.

[0025] El polímero que tiene buenas propiedades en frío es un elastómero seleccionado entre

- (i) poliuretano termoplástico;
- (ii) poliéter-éster termoplástico;
- (iii) polieterblocaamida;
- (iv) polímero de etileno/monómero de vinilo, funcionalizado o no funcionalizado;
- (v) polímero de etileno/(met)acrilato de alquilo o ácido (met)acrílico, funcionalizado o no funcionalizado;
- (vi) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/(met)acrilato de alquilo, funcionalizado o no funcionalizado;
- (vii) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/carbonilo;
- (viii) terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/carbonilo;
- (ix) polímero MBS de tipo *core-shell*;
- (x) terpolímero de bloques SBM;
- (xi) polietileno clorado o clorosulfonado;
- (xii) PVDF;
- (xiii) elastómero procesable en estado fundido.

[0026] La invención también tiene por objeto un proceso de preparación de una piel para partes del habitáculo de acuerdo con la invención, por fluidificación doble de polvo sobre un molde caliente.

Breve descripción de las figuras

[0027] Ahora se describe la invención con más detalle en la descripción siguiente y en referencia a los dibujos anexos, en los que:

La figura 1 representa una sección transversal de la piel producida por la invención.

Descripción detallada de la invención

[0028] La invención se basa en el principio de la dualidad ruptura dúctil/ruptura frágil. Se recuerda que la ruptura frágil es una ruptura tras una leve deformación y con una fragmentación considerable, mientras que la ruptura dúctil es una ruptura tras una deformación considerable y sin fragmentación. La fragilidad se mide por la temperatura de

5

[0029] En la figura, la piel comprende una capa interna dúctil (1) y una capa externa frágil (2). La capa externa es aquella situada del lado del habitáculo del vehículo. Generalmente hay presente una muesca (3) o precorte; está

10

[0030] El comportamiento de la piel es el siguiente:

- A bajas temperaturas (normalmente -35 °C), cuando se produce la explosión del airbag, la capa frágil se rompe y permanece "adherida" a la capa dúctil que sigue siendo flexible y deformable. En general, cuanto más profundo es el

15

corte, menos energía es necesaria para romper la capa frágil. En este caso, en general hay menos riesgos de que las dos capas se separen. Se puede adaptar la composición de estas capas para que la ruptura sea una ruptura cohesiva o adhesiva; y

20

- A temperaturas elevadas (normalmente 80 °C), sólo se tiene en cuenta la capa externa, que no plantea ningún problema; esta capa se comporta de manera que convencional, es decir, su ruptura inmediata evitando así la

25 Capa frágil

[0032] Esta capa frágil corresponde esencialmente a la piel convencional utilizada en la actualidad. Normalmente, la temperatura de fragilidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D746, es superior a -35 °C, normalmente de -

30

30 °C a -20 °C.

[0033] Esta capa comprende un polímero adaptado para su uso como piel. Se pueden mencionar los termoplásticos poliolefinicos (por ejemplo, polipropileno fluido con aditivos elastoméricos), así como poliolefinas reticulables (por ejemplo, polietileno injertado con silano). También se puede mencionar el poliuretano termoplástico y el PVC plastificado.

35

[0034] El PVC que se puede utilizar es convencional; en particular se puede fabricar en sólido, en suspensión, o en emulsión. Su valor de Kwert (de aquí en lo sucesivo Kw) en general está comprendido entre 50 y 80, preferentemente entre 55 y 75.

40

[0035] El PVC también se puede mezclar de manera convencional con agentes plastificantes, tales como trimelitato y ftalatos de alcoholes normalmente C8 a C13, en particular C8 a C11. Su cantidad varía en función de la dureza final buscada, de las calidades de superficie, del Kwert del PVC, etc. Se puede utilizar, por ejemplo, del 30 al 60 % en peso de plastificante.

45

[0036] Otros aditivos que se pueden utilizar en esta capa están descritos en la bibliografía, como por ejemplo, en el documento FR-A-2746807.

[0037] Esta capa frágil puede estar endurecida (dureza de Shore A), con respecto a las composiciones para pieles monocapa convencionales, a fin de mejorar la resistencia a la abrasión y al rayado. También se puede reducir el

50

Capa dúctil

[0038] Esta capa desempeña el papel de adhesivo a bajas temperaturas: normalmente presenta una ruptura dúctil a -35 °C a fin de mantener los fragmentos generados durante la ruptura frágil de la capa frágil y contiene PVC de reciclaje. A temperaturas elevadas, es muy fluida, con lo que ya no interfiere con la ruptura de la capa frágil. Normalmente, la temperatura de fragilidad, medida de acuerdo con la norma ASTM D746, es inferior a -35 °C, en general de -60 °C a -40 °C.

55

[0039] Esta capa dúctil puede comprender una capa de adhesivo, por ejemplo pegamento, barniz o fundido en caliente que tiene propiedades en frío.

60

[0040] Esta capa dúctil también puede estar basada en el mismo polímero que el que forma la capa frágil.

65

[0041] A modo de ejemplo, la capa dúctil puede comprender PVC y plastificantes, estos últimos que están presentes en cantidades superiores a las utilizadas para la capa frágil.

[0042] La capa dúctil comprende PVC de reciclaje, que puede proceder en particular del reciclado de salpicaderos, y otras partes del habitáculo, etc. El término "PVC de reciclaje" se refiere a descartes de composición a base de PVC utilizado para la fabricación de salpicaderos y otras partes del habitáculo tales como paneles de puerta. En él hay presentes aditivos convencionales, así como plastificantes. Es similar al término "PVC reciclado".

[0043] La capa dúctil también puede comprender PVC virgen (este PVC virgen que puede contener una proporción significativa de plastificante).

10 **[0044]** La capa dúctil por tanto podrá contener al mismo tiempo PVC de reciclaje y PVC virgen.

[0045] Junto con este PVC, se utiliza un compuesto que permite la obtención de propiedades en frío. Este compuesto puede ser el plastificante convencional, utilizado en cantidades más importantes (que en la capa frágil) a fin de conferir las propiedades a -35 °C.

15

[0046] Junto con este PVC, se utiliza al menos un polímero elastomérico "relacionado", que es compatible y presenta buenas propiedades en frío, capaz de conferir una fragilidad adecuada. Este polímero relacionado presenta una temperatura de transición vítrea T_g inferior a -30 °C, preferentemente inferior a -40 °C.

20 **[0047]** La capa dúctil, por tanto, puede comprender, en peso:

- Del 50 al 98 % de fuente de PVC plastificado, preferentemente del 70 al 90 %, esta fuente de PVC que tiene una composición variable de PVC de reciclaje/PVC virgen;
- Del 2 al 50 % de al menos un polímero relacionado (polímero compatible que tiene buenas propiedades en frío), preferentemente del 30 al 10 %.

25

[0048] Una formulación convencional de capa dúctil es la siguiente:

- Del 30 al 40 % de PVC de reciclaje;
- Del 10 al 20 % de polímero relacionado;
- Del 40 al 60 % de PVC virgen, este PVC virgen que contiene PVC con un K_{wert} de 55 a 80, preferentemente de 55 a 75, junto con plastificantes, según la relación ponderal PVC/plastificante de 70/30 a 40/60.

30

[0049] Se pueden utilizar numerosos polímeros elastoméricos relacionados, en particular termoplásticos que se seleccionan entre los polímeros siguientes:

35

- (i) poliuretano termoplástico;
- (ii) poliéter-éster termoplástico;
- (iii) polieterbloccamida;
- (iv) polímero de etileno/monómero de vinilo, funcionalizado o no funcionalizado;
- (v) polímero de etileno/(met)acrilato de alquilo o ácido (met)acrílico, funcionalizado o no funcionalizado;
- (vi) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/(met)acrilato de alquilo, funcionalizado o no funcionalizado;
- (vii) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/carbonilo;
- (viii) terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/carbonilo;
- (ix) polímero MBS de tipo *core-shell*;
- (x) terpolímero de bloques SBM
- (xi) polietileno clorado o clorosulfonado;
- (xii) PVDF;
- (xiii) elastómero procesable en estado fundido.

40

45

50

[0050] El poliuretano termoplástico (i) en particular puede contener secuencias o bloques que son segmentos flexibles. Por el término "segmento flexible" se entiende, por ejemplo, bloques de poliéter o poliésterdioles.

[0051] Se pueden mencionar los TPU siguientes:

55

- Éter de poliuretano, por ejemplo que comprende secuencias de poliéter que tienen extremos hidroxílicos unidos a diisocianatos por funciones uretano;
- Éter de poliuretano, por ejemplo que comprende secuencias de poliéster que tienen extremos hidroxílicos unidos a diisocianatos por funciones uretano;
- Eteréster de poliuretano, por ejemplo que comprende secuencias de poliéster y secuencias de poliéter que tienen extremos hidroxílicos, estas secuencias que están unidas a residuos diisocianato por funciones uretano. También pueden tener cadenas de poliéter-poliéster que tienen los extremos hidroxílicos unidos a diisocianatos por funciones uretano.

60

65 **[0052]** Un ejemplo de TPU es Estane[®] de Goodrich, así como Elastollan[®] de BASF y Desmopan[®] de Bayer.

[0053] El poliéter-éster termoplástico (ii) puede comprender, por ejemplo, secuencias de poliéter que tienen los extremos hidroxílicos unidos a secuencias de poliéster con extremos ácidos, esta estructura también puede comprender dioles (por ejemplo, 1,4-butanodiol).

5 **[0054]** Un ejemplo de dicho polieteréster es Hytrel® de DuPont.

[0055] La polieterblocamida (iii) es un copolímero de bloques de poliamida y bloques de poliéter.

10 **[0056]** Estos polímeros de bloques de copoliamida y bloques de poliéter son el resultado de la copolicondensación de secuencias de poliamida que tienen extremos reactivos con secuencias de poliéter que tienen extremos reactivos, tales como, entre otros:

(1) Secuencias de poliamidas que tienen extremos de cadena diamina con secuencias de polioxialquileo que tienen extremos de cadena dicarboxílicos;

15 (2) Secuencias de poliamidas que tienen extremos de cadena dicarboxílicos con secuencias de polioxialquileo que tienen extremos de cadena diamina obtenidos por cianoetilación e hidrogenación de secuencias alfa-omega dihidroxiladas de polioxialquileo alifático denominados polieterdioles;

(3) Secuencias de poliamida que tienen extremos de cadena dicarboxílicos con polieterdioles, los productos obtenidos que son, en este caso particular, polieteresteramidas.

20 **[0057]** Las secuencias de poliamida que tienen extremos de cadena dicarboxílicos se obtienen, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamida en presencia de un diácido carboxílico limitante de cadena.

25 **[0058]** Las secuencias de poliamida que tienen extremos de cadena diamina se obtienen, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamida en presencia de una diamina limitante de cadena.

[0059] Los polímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter también pueden comprender unidades distribuidas de manera aleatoria.

30 **[0060]** Un ejemplo de dicha polieteramida es Pebax® de Atofina, así como Vestamid® PEBA de Hüls.

[0061] El copolímero (iv) está basado en etileno y un monómero de vinilo de la familia del acetato de vinilo, este monómero que en general representa del 5 al 40 % en peso del copolímero.

35 **[0062]** El copolímero (v) está basado en etileno y (met)acrilato de alquilo que en general representa del 5 al 40 % en peso del copolímero.

40 **[0063]** El monómero (met)acrilato de alquilo puede tener hasta 24 y preferentemente 10 átomos de carbono y puede ser lineal, ramificado o cíclico. A modo de ilustración del (met)acrilato de alquilo, se pueden mencionar en particular acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de etil-2-hexilo, acrilato de ciclohexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo. Entre estos (met)acrilatos, se prefiere el acrilato de etilo, acrilato de n-butilo y metacrilato de metilo.

45 **[0064]** De manera alternativa, está basado en etileno y ácido (met)acrílico, que en general representa hasta el 10 % molar. Las funciones ácidas pueden estar total o parcialmente neutralizadas por un catión (en particular metálico).

50 **[0065]** El copolímero (vi) está basado en etileno y los dos comonómeros descritos anteriormente, estos últimos que están presentes en las mismas proporciones generales.

[0066] La información proporcionada con respecto a los polímeros (iv) y (v) se aplica en esta memoria haciendo los ajustes necesarios.

55 **[0067]** Los polímeros (iv), (v) y (vi) opcionalmente pueden estar funcionalizados. Como ejemplos de funciones, se pueden mencionar los anhídridos, epóxidos, isocianatos, isoxazonas, etc.

[0068] El anhídrido de ácido carboxílico insaturado se puede seleccionar, por ejemplo, entre los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, etc.

60 **[0069]** Como ejemplos de epóxidos insaturados, se pueden mencionar:

- Los ésteres y éteres alifáticos de glicidilo tales como éter de alilglicidilo, éter de vinilglicidilo, maleato e itaconato de glicidilo, (met)acrilato de glicidilo y
- Ésteres y éteres de glicidilo alicíclicos.

65 **[0070]** Estas funcionalidades se pueden suministrar por injerto o por co- o ter-polimerización, de acuerdo con

procesos conocidos.

[0071] El terpolímero (vi) está basado en etileno y monómero de vinilo, como anteriormente para (iv), y en un termonómero que es el grupo carbonilo. Aquí se aplica la misma información que para el polímero (iv). Un ejemplo es el terpolímero E/VA/CO. Estos polímeros son comercializados, en particular, por Dupont bajo la marca Elvaloy®.

[0072] El terpolímero (vii) está basado en etileno y (met)acrilato de alquilo, monómero de vinilo, como anteriormente para (v), y un termonómero que es el grupo carbonilo. Aquí se aplica la misma información que para el polímero (v). Un ejemplo es el terpolímero E/nBA/CO. Estos polímeros son comercializados, en particular, por Dupont bajo la marca Elvaloy®.

[0073] Ejemplos de dichos polímeros (iv), (v) y (vi), funcionalizados o no funcionalizados, son los siguientes productos: Elvaloy® de DuPont, y Lotryl®, Lotader®, Evatane® y Orevac® de Atofina.

[0074] El polímero (ix) de tipo MBS es un polímero con una estructura convencional "core-shell", usado como modificador de impacto. Normalmente se obtiene mediante polimerización del monómero acrílico en una suspensión o látex de un copolímero de butadieno/estireno. Estos productos son conocidos; un ejemplo es el producto Metablend® de Atofina.

[0075] Generalmente, en la invención también se pueden utilizar todos los modificadores de impacto de PVC que tienen buenas propiedades en frío.

[0076] El terpolímero de bloques SBM (x) contiene un primer bloque de tipo acrílico, un segundo bloque de tipo dieno, y un tercer bloque de tipo estireno, estos bloques que se obtienen, en particular, por síntesis aniónica (sobre un primer monómero estirénico, y a continuación con un bloque diénico, para acabar con un bloque acrílico).

[0077] El primer bloque se selecciona de manera ventajosa entre los homo- y copolímeros de (met)acrilato de alquilo y por ejemplo entre metacrilato de metilo (PMMA) y/o acrilato de metilo o de etilo y opcionalmente acetato de vinilo.

[0078] El segundo bloque es de manera ventajosa un poli(dieno), en particular poli(butadieno) (PB), poli(isopreno) y sus copolímeros aleatorios parcial o completamente hidrogenados.

[0079] El tercer bloque C se selecciona de manera ventajosa entre los homopolímeros o copolímeros de estireno (PS) o α -metilestireno.

[0080] Preferentemente, el tribloque SBM es un PMMA/PB/PS, con unas proporciones de, por ejemplo, 30-50/30-50/20-40, y/o un peso molecular Mn para el PS de 20.000 a 50.000. Este SBM preferido se usa en los ejemplos.

[0081] El polietileno clorado o clorosulfonado (xi) es convencional.

[0082] Un ejemplo de estos polietilenos clorados o clorosulfonados es Tying® de DuPont y Hypalon® de DuPont-Dow, respectivamente.

[0083] El difluoruro de polivinilideno PVDF (xii) también es muy convencional. También son posibles copolímeros con otros monómeros (per)fluorados.

[0084] El elastómero procesable en estado fundido (xiii), también denominado *Melt Processable Rubber*, es por ejemplo el producto Alcryn® de APA.

[0085] También son posibles mezclas entre polímeros de la misma naturaleza o de naturalezas diferentes.

[0086] Si fuera necesario, en esta capa dúctil se pueden utilizar los mismos aditivos que se han descrito con respecto a la capa frágil. En lo que respecta a los plastificantes, se pueden añadir más o menos que en la capa frágil. Se puede utilizar sólo el ftalato. Opcionalmente se utilizarán modificantes de la viscosidad de tipo copolímero de acetato de vinilo/cloruro de vinilo, con el fin de aumentar la velocidad de gelificación. Dicho copolímero también favorece la adherencia entre las capas.

[0087] La capa dúctil puede ser extensible, si así se desea. Se pueden añadir aditivos de procesabilidad de tipo PMMA con el fin de regular la formación de células.

[0088] Esta capa dúctil además tiene la ventaja de que su composición se simplifica, ya que los agentes colorantes y estabilizantes de UV, así como el agente de desmoldeo, en particular, son superfluos.

[0089] Esta capa, según el caso, se puede estabilizar con estabilizantes de Ca/Zn (por lo tanto "ordinarios") y/o puede estar enriquecida con anti-amina para servir de barrera para la capa frágil.

[0090] El nivel de reciclaje puede variar en gran medida (el nivel de polímero relacionado se adapta fácilmente), lo que confiere una gran flexibilidad. Por otra parte, la presencia de impurezas de tipo soporte (PP, ABS, PC, etc.) en la composición de la capa dúctil no supone ningún problema, ya que en la sub-capa las imperfecciones son aceptables (al ser invisible).

Composición de PVC según la invención

[0091] La composición de PVC se usa para la fabricación de una capa dúctil. Esta composición, que permite el reciclaje, en particular, isofuncional del PVC se puede utilizar en otras aplicaciones distintas de las partes del habitáculo para un airbag integrado.

[0092] Las características descritas anteriormente en la sección "capa dúctil" se aplican a la composición haciendo los ajustes que sean necesarios.

Proceso de fabricación

[0093] El proceso de fabricación preferentemente es el proceso denominado "sinterizado rotacional doble". Este proceso se conoce de forma general, y sólo se diferencia del proceso convencional "sinterizado rotacional" por la adición de un contenedor de polvo adicional.

[0094] Tradicionalmente, la capa externa se forma en primer lugar y a continuación se introduce el polvo de la capa interna. Con el fin de optimizar el proceso, se puede ajustar la finura del polvo y el MFI final, para obtener una composición que gelifique rápidamente (en particular para reducir los tiempos de ciclo). En particular, se prefieren las composiciones de capa dúctil que tienen MFI elevados (210 °C, 2,16 kg), por ejemplo, superiores a 40 g/10 minutos, en particular superiores a 60 g/10 minutos. Como se ha indicado anteriormente, también es posible la incorporación de aditivos previstos para ello.

[0095] La producción de polvo es convencional; se puede mencionar la molienda criogénica (opcionalmente precedida de una etapa de granulación) y la técnica de microgranulación (denominada proceso Gala®).

[0096] Las dimensiones de los polvos son, por ejemplo $D_{50} < 1 \text{ mm}$, por ejemplo $D_{50} < 700 \text{ }\mu\text{m}$, preferentemente $D_{50} < 500 \text{ }\mu\text{m}$ y, de manera ventajosa, un D_{50} de 300 μm aproximadamente.

[0097] Las temperaturas de aplicación también son convencionales, en función del material retenido para formar las capas.

[0098] También se pueden utilizar otros procesos de fabricación convencionales.

[0099] En lo que respecta a la introducción del polímero relacionado en el PVC virgen o de reciclaje, se realiza de manera convencional mediante mezcla, ya sea en forma de polvo, a nivel del extrusor, o a nivel de la tolva de almacenamiento (de gránulos). En el caso del PVC de reciclaje, preferentemente se utiliza granulación en extrusor.

[0100] De manera preferida, pero no limitante, el proceso comprende las siguientes etapas. Para la capa frágil, se parte de PVC en polvo, y se añaden los plastificantes y estabilizantes a la mezcladora hasta que se obtiene un polvo seco ("mezcla seca"). Este polvo seco a continuación se moldea para formar la capa frágil. Para la capa dúctil, en un primer momento se realiza una fase de granulación, durante la cual se procede a la mezcla del PVC de reciclaje, de los polímeros relacionados y otros componentes (PVC virgen y/o aditivos). Se obtienen gránulos que posteriormente se someterán a micronización, en particular mediante molienda criogénica (aunque también es posible la técnica de Gala). A continuación este polvo se moldea sobre la capa frágil para formar la capa dúctil.

EJEMPLOS

[0101] Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitarla.

Ejemplo 1

[0102] Se prepara la siguiente composición de PVC (Kw de 70 aproximadamente) (en partes en peso):

Suspensión de PVC (Kwert 70)	99,6
Emulsión de PVC (Kwert 64)	12,0
Aceite de soja epoxidado ⁽¹⁾	6,0
Trimetilato	75,0
Aditivos ⁽²⁾	7,5

(1): líquido co-estabilizante

(2): estabilizantes, colorantes, etc.

- 5 **[0103]** Esta composición es una composición convencional de piel para salpicadero. Su fragilidad es de -22 °C aproximadamente.

- 10 **[0104]** Con esta composición se preparan pieles para salpicadero mediante el proceso de sinterizado rotacional. A continuación las pieles de los salpicaderos se separan de estos últimos. Sus características se someten a ensayo; no cumplen con las especificaciones a bajas temperaturas. A continuación las pieles de estos salpicaderos se muelen. Los homogeneizados se utilizan en los siguientes ejemplos.

Ejemplo 2

- 15 **[0105]** Se preparan las composiciones de acuerdo con la Tabla 1 a continuación. Se indican las propiedades en frío (medidas de acuerdo con la norma ASTM D-746), así como los valores de MFI.

Tabla 1

Homogeneizados Ej. 1	100	80	80	80	80
Hytrel	-	20	-	-	-
Ethane	-	-	20	-	-
Pebax	-	-	-	20	-
SBM	-	-	-	-	20
Fragilidad	-22 °C	-50 °C	-45 °C	-57 °C	-54 °C
MFI (210 °C, 2,16 kg) g/10 min	60	70	120	100	80

20

Ejemplo 3

- 25 **[0106]** Se preparan las composiciones de acuerdo con la Tabla 2 a continuación. Se indican las propiedades en frío, así como los valores de MFI y de dureza.

Tabla 2

Homogeneizados Ej. 1	30	30	30	30
TPU	20	-	-	-
Hytrel	-	15	-	-
Pebax	-	-	15	-
SBM	-	-	-	15
Suspensión de PVC ⁽¹⁾	26	-	-	-
PVC sólido ⁽²⁾	-	22	22	22
Trimetilato	24	28	28	32
Estabilizante	1	1	1	2
VC/VA ⁽³⁾	-	4	4	4
Fragilidad	-46 °C	-46 °C	-50 °C	-54 °C
Dureza	66A	63A	65A	71A
MFI (210 °C, 2,16 kg)	129	90	162	-

ES 2 529 668 T3

g/10 min				
MFI (190 °C, 2,16 kg)	-	-	-	37
g/10 min				

(1) Kwert 70

(2) Kwert 64

5

(3) Copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (15 %).

Ejemplo 4

- 10 **[0107]** Se preparan las composiciones de acuerdo con la Tabla 3 a continuación. Se indican las propiedades en frío, así como los valores de MFI, de dureza y densidad.

Tabla 3

Homogeneizados Ej. 1	100	35	35	35	30	35
TPU	-	15	-	-	-	-
Hytrel	-	-	15	15	20	-
Elvaloy ⁽⁴⁾	-	-	-	-	-	15-
Suspensión de PVC ⁽¹⁾	-	26	-	-	-	-
PVC sólido ⁽²⁾	-	-	26	20	26	26
Trimetilato	-	12	12	12	12	7
Ftalato	-	12	12	12	12	7
Ácido esteárico	-	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
VC/VA ⁽³⁾	-	-	-	6	-	-
Fragilidad	-22 °C	-45 °C	-50 °C	-47 °C	-57 °C	-53 °C
Dureza	71A	68A	70A	69A	68A	65A
MFI (210 °C, 2,16 kg), g/ 10 min)	61	120	73	115	71	52
Densidad	1,21	1,18	1,18	1,17	1,15	1,16

15

(1) Kwert 70

(2) Kwert 64

- 20 (3) Copolímero de cloruro de vinilo y acetato de vinilo (15 %).

(4) Terpolímero de tipo E/nBA/CO.

Ejemplo 5

25

[0108] Se preparan pieles de materiales compuestos para salpicaderos por sinterizado rotacional doble: la piel frágil está basada en una formulación convencional, de acuerdo con el Ejemplo 1, mientras que la capa dúctil está basada en una composición de acuerdo con la invención. El polvo de la capa dúctil se prepara mediante molienda criogénica, a unas dimensiones de partícula de 300-350 µm, con un valor máximo de 500 µm. En un primer momento se realiza el sinterizado rotacional doble de la capa externa frágil y a continuación de la capa interna dúctil. Las condiciones de temperatura son convencionales, en particular de 240 °C a 270 °C, y los tiempos de ciclo son, por ejemplo, de 1 a 2 minutos.

30

[0109] Se obtiene una capa dúctil con un espesor de 0,7-0,8 mm, y una capa frágil con un espesor de 0,6-0,7 mm.

Estos salpicaderos obtenidos con esta piel de material compuesto cumplen con los criterios de temperatura en el intervalo de -35 °C a 80 °C.

REIVINDICACIONES

1. Proceso de fabricación de una piel de material compuesto para partes del habitáculo para un airbag integrado que comprende una capa dúctil y una capa frágil, en la que la capa dúctil está basada en PVC plastificado y comprende hasta el 98 % en peso de fuente de PVC y al menos el 2 % en peso de al menos un polímero elastomérico compatible que tiene buenas propiedades en frío que presenta una temperatura de transición vítrea T_g inferior a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$; dicho polímero que se selecciona entre:
 - 10 (i) poliuretano termoplástico;
 - (ii) poliéter-éster termoplástico;
 - (iii) polieterblocaamida;
 - (iv) polímero de etileno/monómero de vinilo, funcionalizado o no funcionalizado;
 - (v) polímero de etileno/(met)acrilato de alquilo o ácido (met)acrílico, funcionalizado o no funcionalizado;
 - 15 (vi) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/(met)acrilato de alquilo, funcionalizado o no funcionalizado;
 - (vii) terpolímero de etileno/monómero de vinilo/carbonilo;
 - (viii) terpolímero de etileno/(met)acrilato de alquilo/carbonilo;
 - (ix) polímero MBS de tipo *core-shell*;
 - 20 (x) terpolímero de bloques SBM
 - (xi) polietileno clorado o clorosulfonado;
 - (xii) PVDF;
 - (xiii) elastómero procesable en estado fundido,
- 25 la fuente de PVC plastificado que comprende PVC de reciclaje, o PVC de reciclaje y PVC virgen al mismo tiempo, dicho PVC de reciclaje que corresponde a descartes de composición a base de PVC; en el que se mezcla la fuente de PVC con dicho al menos un polímero compatible, y que comprende la etapa de suministro de PVC de reciclaje, para su reciclaje isofuncional.
- 30 2. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la piel, la capa dúctil es la capa interna y la capa frágil es la capa externa.
3. Proceso de acuerdo con la reivindicación 1, en el que, en la piel, la capa dúctil es la capa externa y la capa frágil es la capa interna.
- 35 4. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que, en la piel, la capa dúctil tiene una temperatura de fragilidad inferior a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$, dicha temperatura de fragilidad que se mide de acuerdo con la norma ASTM D746.
- 40 5. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en el que, en la piel, la capa frágil tiene una temperatura de fragilidad superior a $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$, preferentemente de $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$.
6. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en el que, en la piel, la capa frágil está basada en PVC plastificado.
- 45 7. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que, en la piel, la capa dúctil comprende, en peso:
 - Del 50 al 98 %, preferentemente del 70 al 90 %, de fuente de PVC plastificado y
 - Del 2 al 50 %, preferentemente del 30 al 10 %, de al menos un polímero compatible.
- 50 8. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, en la piel, la capa dúctil comprende del 70 al 98 % en peso de PVC de reciclaje y del 30 % al 2 % en peso de al menos un polímero elastomérico compatible que tiene buenas propiedades en frío.
- 55 9. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, en la piel, la capa dúctil comprende del 10 al 50 % en peso de PVC de reciclaje, del 30 al 85 % de PVC virgen y del 30 % al 5 % en peso de al menos un polímero elastomérico compatible que tiene buenas propiedades en frío.
- 60 10. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que, en la piel, la capa dúctil comprende:
 - Del 30 al 40 % de PVC de reciclaje;
 - Del 10 al 20 % de al menos un polímero compatible;
 - Del 40 al 60 % de PVC virgen, este PVC virgen que contiene PVC con un Kwert de 55 a 80,
- 65 preferentemente de 55 a 75, junto con plastificantes, según la relación ponderal PVC/plastificante de 70/30

a 40/60.

11. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 10, en el que, en la piel, el polímero elastomérico compatible que tiene buenas propiedades en frío presenta una temperatura de transición vítrea T_g inferior a $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$.

12. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que, en la piel, la capa frágil está basada en poliolefina termoplástica.

10 13. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 12, en el que, en la piel, la capa dúctil y/o frágil presenta un espesor comprendido entre 0,4 y 1,2 mm, preferentemente entre 0,5 y 0,9 mm.

14. Proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 13, por fluidificación doble de polvo sobre un molde caliente.

15

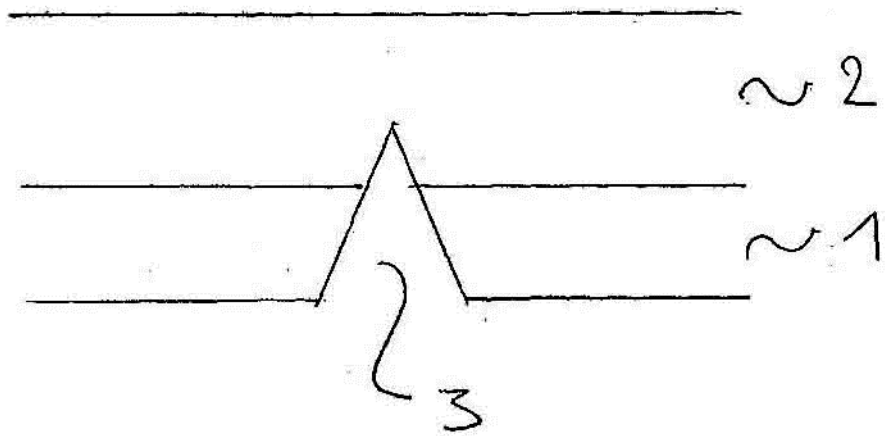


fig. 1