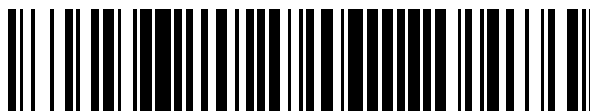


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 621 127**

51 Int. Cl.:

C09D 127/06

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.12.2010 PCT/FR2010/052851**

87 Fecha y número de publicación internacional: **21.07.2011 WO2011086287**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010 E 10810776 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.02.2017 EP 2516565**

54 Título: **Tinta destinada a la impresión de piezas moldeadas y procedimiento de utilización**

30 Prioridad:

22.12.2009 FR 0959409

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

03.07.2017

73 Titular/es:

**KEM ONE (100.0%)
19, rue Jacqueline Auriol, Immeuble Le Quadrille
69008 Lyon , FR**

72 Inventor/es:

**MAILLOT, RENÉ;
PERRAUD, ERIC;
CHABROL, ANNE y
CUNY, CHRISTOPHE**

74 Agente/Representante:

SALVA FERRER, Joan

ES 2 621 127 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

Tinta destinada a la impresión de piezas moldeadas y procedimiento de utilización

- 5 **[0001]** La presente invención se refiere a una composición de tinta destinada a utilizarse en un procedimiento de obtención de una pieza o de un objeto moldeado a base de resina termoplástica plastificada, presentando una superficie impresa de gran calidad. La presente invención se refiere igualmente a los objetos moldeados así obtenidos.
- 10 **[0002]** En el ámbito del automóvil, se conoce la preparación de capas o pieles de materiales compuestos a base de resina termoplástica que presentan una parte coloreada. Dichas pieles de materiales compuestos se utilizan para las partes más visibles de los habitáculos de los vehículos automóviles, como en particular los salpicaderos, las consolas centrales y los revestimientos de puertas. La presencia de una parte coloreada permite obtener efectos visuales de lo más variados, como una imitación del cuero.
- 15 **[0003]** Para obtener una superficie que presente una parte coloreada sobre las pieles de materiales compuestos, existen en particular dos procedimientos. El primer procedimiento «in mold painting» o «in mold pigmentation» (IMP) (pintura en el molde), descrito en el documento EP 0912 312 de la solicitante comprende las siguientes etapas:
- 20 - depósito en la superficie de un molde de una composición A, coloreada, que comprende al menos un plastificante y eventualmente uno o varios agentes modificantes, como pigmentos de coloración, partículas brillantes decorativas o una resina termoplástica de tipo PVC,
- depósito a continuación de una composición B que comprende una resina termoplástica como el PVC,
- 25 - calentamiento del molde.
- [0004]** El principio del segundo procedimiento, llamado «In Mold Coating» (IMC) (moldeo por inyección compunder), se describe en el documento WO 2004/060627, así como en la solicitud US 6 656 596; este documento describe la obtención de un panel para el interior de un automóvil, con una estructura multicapas obtenida por depósito en un molde sucesivamente de un revestimiento que comprende una dispersión acuosa o en un solvente de un poliuretano, de un colorante y de un agente de reticulación, y de una capa que contenga policloruro de vinilo (PVC) y al menos un plastificante.
- 30 **[0005]** Los procedimientos descritos anteriormente por desgracia no permiten obtener objetos de calidad óptima, en concreto cuando se busca realizar motivos coloreados finos o formas coloreadas muy definidas. De hecho, las composiciones coloreadas utilizadas en los procedimientos antes mencionados, en concreto por sus propiedades reológicas, solo pueden proyectarse sobre un soporte si se utilizan pistolas de pintura. Dado que el diámetro del orificio a través del cual se proyectan las composiciones coloreadas es importante en el caso de una pistola de pintura, la precisión de impresión se reduce y es difícil crear ciertos motivos, como líneas finas, y en particular motivos punteados.
- 40 **[0006]** Por tanto existe una necesidad de una nueva formulación de tinta que permita la obtención de objetos moldeados, a base de resina termoplástica plastificada, presentando una superficie impresa de gran calidad.
- 45 **[0007]** Así, la invención se refiere a una composición que comprende, en peso respecto del peso total de la composición:
- del 5 al 20 %, y preferentemente del 10 al 15 % de al menos una resina termoplástica cuyas partículas tienen un tamaño comprendido entre 0,1 y 10 μm ,
- 50 - del 1 al 20 %, y preferentemente del 5 al 15 % de al menos un agente modificante,
- del 5 al 20 %, y preferentemente del 10 al 15 % de al menos un plastificante, y
- del 45 al 75 %, y preferentemente del 50 al 70 % de al menos un solvente orgánico.
- [0008]** A modo de preámbulo, hay que señalar que la expresión «comprendido entre» o «comprendida entre» debe interpretarse, en la presente descripción, como que incluye los límites citados.
- 55 **[0009]** La composición mencionada presenta una viscosidad comprendida preferentemente entre 5 y 40 mPa.s. y de forma más preferida todavía comprendida entre 10 y 25 mPa.s. a 20°C, medida con un viscosímetro de tipo BROOKFIELD®.

[0010] Los inventores han mostrado en el ejemplo 3 que una tinta cuya composición se ha dado aquí arriba puede proyectarse a través de toberas de impresión de diámetro pequeño, y por ejemplo de un diámetro de 40 µm, e incluso de un diámetro de 30 µm o 20 µm con el fin de obtener una superficie impresa de gran calidad. Así es posible obtener una impresión en 360 o en 720 dpi con una o dos pasadas del cabezal de impresión sobre un soporte.

[0011] Preferentemente, la proporción en peso de la resina termoplástica en el plastificante está comprendida entre 1:0,1 y 1:2, y preferentemente comprendida entre 1:0,5 y 1:1. Esta proporción permite obtener una resina particularmente resistente a la abrasión.

[0012] La o las resinas termoplásticas pueden elegirse entre el policloruro de vinilo, el policloruro de vinilo clorado (CPVC), los copolímeros de cloruro de vinilo por ejemplo los copolímeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo, el polifluoruro de vinilideno, las poliamidas como la poliamida 11 y la poliamida 12, el polietileno de alta densidad y el polimetacrilato de metilo, y sus mezclas.

[0013] Ventajosamente, se elige el policloruro de vinilo y el polimetacrilato de metilo y los copolímeros de cloruro de vinilo y de acetato de vinilo.

[0014] Preferentemente, la resina termoplástica es una resina policloruro de vinilo (o PVC) que puede obtenerse mediante un procedimiento de emulsión, de suspensión o de microsuspensión. Se puede citar a título de ejemplo la resina comercializada con la denominación de Pevikon® P1510 por la sociedad INEOS.

[0015] En el sentido de la presente invención, se entiende por agente modificante cualquier compuesto susceptible de modificar el aspecto visual de los objetos moldeados, y en concreto los pigmentos, las partículas brillantes decorativas y los nácares.

[0016] El o los pigmentos utilizados pueden ser tanto orgánicos como minerales. A modo de ejemplo, se pueden citar los óxidos metálicos, revestidos o no, como por ejemplo óxidos de titanio (amorfo o cristalizado en forma de rutilo y/o anatasa), de hierro, de zinc, de circonio o de cerio y sus mezclas.

[0017] Se puede citar en concreto el pigmento amarillo comercializado por la sociedad CIBA con la denominación amarillo cromophtal® PV H3R, el dióxido de titanio comercializado por la sociedad kronos con la denominación de KRONOS® 2220, el pigmento azul comercializado por la sociedad CIBA con la denominación de cromophtal® 4GNP y sus mezclas.

[0018] Las partículas brillantes se utilizan en general para hacer que el objeto sea más estético. El contenido de partículas brillantes en el objeto fabricado generalmente está comprendido entre aproximadamente 5 y aproximadamente 50 g/cm². Se utilizan preferentemente las partículas brillantes a base de óxido de titanio recubiertas de mica.

[0019] El pigmento utilizado en la composición objeto de la invención puede presentarse en forma de pasta pigmentaria, comprendiendo una mezcla de pigmento y de solvente o una mezcla de pigmento y de plastificante, eventualmente mezclado con un agente dispersante.

[0020] El plastificante utilizado en la composición objeto de la invención es un plastificante compatible con la resina termoplástica. El plastificante puede elegirse entre los ésteres formados a partir del alcohol y del ácido orgánico como el ácido trimelítico, el ácido sebácico, adípico, ftálico, cítrico, benzóico, tállico, glutárico, fumárico, maléico, oléico, palmítico y acético. En concreto, el plastificante puede elegirse entre el trimelitato de octilo, el dioctilftalato, el nonil undecil ftalato, el dioctil adipato, el fosfato de tricresilo, el trimetil pentanil diisobutirato, y sus mezclas.

[0021] Muy a menudo, se utilizan los ftalatos y los trimelitados, en particular el trimelitato de octilo.

[0022] Se pueden citar a modo de ejemplo los productos comercializados por la sociedad POLYNT con la denominación de Diplast® TM/ST, y Diplast® TM79 los productos comercializados por la sociedad ADEKA PALMAROLE, con la denominación de CIZER® C8L, y los productos comercializados por la sociedad EASTMAN con la denominación de TXIB®.

[0023] Se pueden utilizar mezclas de estos productos a modo de plastificante.

[0024] El solvente orgánico utilizado en la composición objeto de la invención es un solvente cuya temperatura de ebullición es preferentemente al menos igual a 200°C. El uso de este tipo de solvente permite evitar una evaporación demasiado rápida en el momento de la aplicación de la composición objeto de la invención en una pieza moldeada y evitar así que los operadores estén en contacto con los compuestos orgánicos volátiles.

[0025] Preferentemente, el solvente orgánico se elige entre la isoforona, el acetato de pentilo, los lactatos de alquilo, en particular el lactato de etilo, los ésteres dibásicos de los ácidos adípico, glutárico y succínico, y sus mezclas, en particular las mezclas de adipato de dimetilo, de glutarato de dimetilo y de succinato de dimetilo.

[0026] A modo de ejemplo de solvente se puede citar el producto comercializado por la sociedad EXXONMOBIL con la denominación comercial de EXXSOL D140®.

[0027] Para hacer variar la viscosidad en los rangos definidos más arriba, se puede añadir un aditivo de reología. En particular, puede ser necesario rebajar la viscosidad de la composición objeto de la invención utilizando un reductor de viscosidad. Puede tratarse de un diluyente volátil, de un emulsionante o de un coloide protector. Los diluyentes pueden en particular incluir hidrocarburos con un punto de ebullición bajo como los hidrocarburos en C10-C16. Los emulsionantes incluyen sales o ésteres de ácidos grasos, condensados de óxido de etileno con fenilos alquilo o alcoholes grasos, octoato de zinc/magnesio. Los coloides protectores son por ejemplos las lecitinas. La cantidad de aditivo de reología añadida en la composición objeto de la invención es en general de 5 a 100 partes en peso, para 100 partes en peso de resina termoplástica.

[0028] A modo de ejemplo de aditivo de reología, se pueden citar los ésteres de ácidos carboxílicos comercializados con la denominación comercial de VISCOBYK 5100® por la sociedad BYK CHEMIE GmbH.

[0029] La composición objeto de la invención puede comprender además uno o varios aditivos de aditivos elegidos entre cargas, estabilizadores, antioxidantes, aditivos de aplicación, lubricantes o agentes ignífugos. En particular, entre los aditivos comúnmente utilizados en las composiciones a base de resina vinílica, se pueden citar sales metálicas de ácido carboxílico orgánico, ácidos fosfóricos orgánicos, zeolitas, hidrotalcitas, compuestos epoxidados, beta-dicetonas, alcoholes polihídricos, antioxidantes fosforados, azufrados o fenólicos, absorbentes ultravioleta por ejemplo benzofenonas, benzotriazoles, y derivados de oxanilida, cianoacrilatos, estabilizadores de luz de amina obstaculizada o «HALS» para «hindered amine light stabilizer», estabilizadores de alcoxiamina obstaculizada o «NOR HALS» para «Alkoxyamine hindered amine light stabilizer», en concreto los productos comercializados por Clariant con la denominación Hostavin Now®, sales de ácido perclórico, y otros compuestos inorgánicos a base de metales, lubricantes por ejemplo ceras orgánicas, alcoholes grasos, ácidos grasos, ésteres, sales metálicas, cargas por ejemplo tiza o talco, agentes de expansión por ejemplo las azodicarbonamidas.

[0030] Como se ha indicado más arriba, la composición objeto de la invención está destinada a utilizarse en un procedimiento de obtención de un objeto moldeado.

[0031] Por tanto, otro objeto de la invención es un objeto moldeado que comprende una composición como la definida más arriba. Por objeto moldeado, en el sentido de la presente invención, se entiende objeto obtenido a partir de un molde. A modo de ejemplo, dicho objeto puede elegirse entre una pieza de salpicadero de un vehículo, un artículo de marroquinería, o un sillín.

[0032] Los objetos moldeados que comprenden una composición como la definida más arriba pueden estar destinados a cualquier ámbito en los que se quiera realizar objetos moldeados, en particular objetos moldeados que imiten el cuero, y pueden estar destinados particularmente a la fabricación de piezas para el habitáculo de un vehículo automóvil, preferentemente contraportas, la consola central y los reposabrazos, un artículo de marroquinería, preferentemente un bolso, una bolsa de viaje y un sillín.

[0033] Otro objeto de la invención es un procedimiento de obtención de un objeto moldeado que presente una superficie impresa, en el que dicho procedimiento comprende las siguientes etapas sucesivas:

- (i) depósito de una capa de composición (A) como la definida más arriba en un molde,
- (ii) calentamiento del molde hasta gelificación de la composición (A),
- (iii) depósito sobre el molde parcialmente o totalmente revestido obtenido en (ii) de una capa de composición (B) que comprende una resina termoplástica o una mezcla de resina termoplástica, y

(iv) calentamiento del molde hasta gelificación de la composición (B).

[0034] Preferentemente, a lo largo de la etapa (i), se utilizan toberas de impresión de un diámetro inferior o igual a 40 µm, y preferentemente de un diámetro de 30 µm o 20 µm para depositar la capa de composición (A).

[0035] Se puede citar a modo de ejemplo de uso de tobera de impresión Omnidot® 760 GS8 de la sociedad XAAR, Cambridge, Reino Unido.

[0036] Durante la etapa (ii), la temperatura del molde aumenta progresivamente, dicho aumento progresivo de la temperatura permite la gelificación de la composición (A).

[0037] Se entiende por aumento progresivo de la temperatura, una rapidez de calentamiento como máximo igual a 40°C por minuto.

[0038] La temperatura de gelificación está comprendida en general entre 150°C y aproximadamente 300°C. Se elige en función de la naturaleza de la resina termoplástica que hay que transformar.

[0039] Así, preferentemente, la composición (A) utilizada durante la etapa (i) comprende una resina de policloruro de vinilo, y durante la etapa (ii) el molde se calienta hasta una temperatura comprendida entre 180°C y 260°C, y preferentemente entre 230°C y 300°C.

[0040] Así, preferentemente, durante la etapa (ii) la temperatura del molde parcialmente o totalmente revestido con la composición (A) pasa de 40°C aproximadamente a 240°C aproximadamente, y la composición (A) se gelifica durante este aumento de temperatura.

[0041] La composición (B) comprende una resina termoplástica preferentemente elegida entre el policloruro de vinilo (PVC) o una mezcla de PVC y de un polímero compatible elegido entre los copolímeros o terpolímeros cloruro de vinilo y acetato de vinilo (VC/VA) o cloruro de vinilo y derivado acrílico (VC/DA), los poliuretanos termoplásticos (TPU), los poliésteres termoplásticos, los copolímeros etileno/monómero vinílico (EVA), los terpolímeros etileno/monómero vinílico/carbónilo, los elastómeros acrílicos tratables en estado fundido, los copolímeros de bloques poliamida y de bloques poliéter o poliéter blocamidas, los polietilenos clorados o clorosulfonados, los polímeros etileno/(met)acrilato de alquilo o ácido (met)acrílico funcionalizados o no, los polímeros core-shell tipo MBS, los terpolímeros bloque SBM, el PVDF y las resinas poliamidas en polvo. Según un modo de realización preferido de la invención, la resina termoplástica utilizada es un policloruro de vinilo (PVC) de Kwert comprendido entre 50 y 80.

[0042] Según un modo de realización, la resina termoplástica de la composición (B) es el policloruro de vinilo (PVC) obtenido por un procedimiento en suspensión o en microsusensión, pero también se puede utilizar un PVC fabricado en emulsión o en masa. Un ejemplo de copolímero VC/VA es Lacovyl® de Arkema, un ejemplo de copolímero VC/DA es Vinnolit® de Vinnolit, un ejemplo de TPU es Estane® de Goodrich, un ejemplo de poliéster termoplástico es Hytrel® de DuPont, un ejemplo de poliéter blocamida es Pebax® de Arkema, un ejemplo de EVA es Evatane® de Arkema, un ejemplo de terpolímero etileno/monómero vinílico/carbónilo es Elvaloy® de DuPont, algunos ejemplos de polímeros etileno/(met)acrilato de alquilo o ácido (met)acrílico funcionalizados o no son Lotryl®, Lotader® y Orevac® de Arkema, un ejemplo de polietilenos clorados o clorosulfonados es Tyrin® de DuPont, un ejemplo de elastómero acrílico tratable en estado fundido es Alcryn® de Apa, un ejemplo de resinas poliamidas en polvo es Orgasol® de Arkema. Estos polímeros compatibles con el PVC, llamados «aliados», presentan buenas propiedades en frío, y pueden otorgar una fragilidad apropiada a las capas que los contienen.

[0043] La composición (B) también puede comprender mezclas de resinas termoplásticas que comprendan resinas PVC y copolímeros o terpolímeros cloruro de vinilo y acetato de vinilo (VC/VA) o cloruro de vinilo y derivado acrílico (VC/DA), así como resinas PVC y poliuretanos termoplásticos (TPU). Estas diferentes resinas pueden mezclarse entre ellas en grandes proporciones.

[0044] La composición (B) puede comprender igualmente un plastificante o una mezcla de plastificante como el definido más arriba. La proporción en peso de la resina termoplástica en el plastificante en la composición (B) está comprendida entonces entre 1:0,1 y 1:2, y preferentemente comprendida entre 1:0,5 y 1:1. Esta proporción permite obtener una resina particularmente resistente a la abrasión.

[0045] Durante la etapa (iii) la composición (B), preferentemente en forma de polvo puede depositarse en el

molde según las técnicas habituales de moldeo como la proyección con pistola, el moldeo rotacional, el «slush moulding» o sinterizado rotacional.

[0046] La proyección con pistola consiste en depositar un polvo sobre el molde con un efecto electrostático.

- 5 El moldeo rotacional consiste en aplicar una cantidad estrictamente necesaria de polvo en el molde aplicando movimientos de rotación del molde, lo que permite que el polvo se deposite en la superficie del molde. Cuando se introduce en el molde una cantidad de polvo superior a la necesaria para el depósito por rotación, la cantidad excedente una vez depositado el polvo en el molde puede eliminarse por gravedad. Esta técnica se conoce con el nombre de "slushmoulding» o sinterizado rotacional. Esta última técnica de depósito se prefiere particularmente. En
- 10 el «slush-moulding», la composición (B), en forma de polvo se deposita sobre el molde totalmente o parcialmente revestido con la composición (A) por rotación del conjunto del dispositivo que comprende el molde así como del depósito que permite depositar la composición (B). El número de rotaciones del dispositivo se elige en función del grosor de la capa de composición (B) deseada.

- 15 **[0047]** En general, la composición (B) se deposita sobre el molde con la temperatura de gelificación de la composición (A). La composición (B) ventajosamente en forma de polvo se vierte o aplica entonces en el molde a una temperatura comprendida entre 150°C y 300°C, preferentemente entre 180°C y 260°C, y de forma mucho más preferida entre 230°C y 250°C. Durante la aplicación de la composición (B) en el molde, la temperatura del molde puede disminuir hasta una temperatura comprendida entre 130°C y 190°C.

- 20 **[0048]** Para que la capa de composición (B) se adhiera correctamente al molde parcialmente o totalmente revestido con la composición (A), la temperatura de aplicación de la composición (B), llamada temperatura de empolvado debe estar comprendida en los rangos definidos más arriba. De hecho, durante la etapa (iii), los primeros gránulos de composición (B) que caen en el molde, deben gelificarse rápidamente y pegarse al molde. Los
- 25 siguientes gránulos se pegan a los primeros y se gelifican también mezclando sus cadenas PVC con las de los gránulos de alrededor (interpenetraciones de las cadenas PVC).

- [0049]** Si la temperatura es demasiado baja, los primeros gránulos no pueden comenzar a gelificar y por lo tanto no se van a pegar a la coquilla. Los gránulos de resina PVC no se van a pegar entre ellos: se obtendría una
- 30 estructura porosa mal gelificada.

- [0050]** A lo largo de la etapa (iv), el molde se calienta hasta la gelificación de la composición (B), es decir preferentemente hasta una temperatura comprendida entre 150°C y 300°C. Se elige en función de la naturaleza de la resina termoplástica que hay que transformar. Así, para los policloruros de vinilo está ventajosamente
- 35 comprendida entre 180°C y 260°C, y preferentemente entre 230°C y 250°C.

- [0051]** Con la temperatura de gelificación, se pueden bien realizar de nuevo una o varias veces las etapas (III) y (IV), bien esperar a la gelificación total de la resina termoplástica antes de enfriar el molde, por ejemplo sumergiéndolo en agua a temperatura ambiente.

- 40 **[0052]** Cualquier tipo de molde que permita un calentamiento progresivo en presencia de una resina termoplástica puede servir para el procedimiento según la presente invención. Ventajosamente, se utilizan moldes con doble envoltura con circulación de un fluido caloportador.

- 45 **[0053]** Las etapas (i) y (ii) pueden separarse en el tiempo y en el espacio, de forma que la etapa (i) pueda realizarse en un punto de producción diferente de aquel en el que se realiza la etapa (ii).

- [0054]** El procedimiento según la presente invención puede llevarse a cabo en el ámbito de la decoración y de la pigmentación con una economía de ingredientes. También permite mejorar el tacto de la superficie de los
- 50 objetos fabricados de este modo. Además permite mejorar la adherencia entre dos capas a base de resina termoplástica de diferente naturaleza.

[0055] La invención se comprenderá mejor con ayuda de los ejemplos que siguen.

55 **Ejemplo 1: Formulación blanca para impresión**

[0056] Se prepara una composición según la invención (tinta blanca) mezclando los diversos constituyentes presentados en la tabla (1) que aparece a continuación, según las técnicas que conoce el experto en la materia de formulación y preparación de tintas.

[0057] Se mezcla en primer lugar el plastificante, el estabilizador, el reductor de viscosidad y los solventes durante 5-10 min a 1000 rpm con ayuda de un dispositivo de dispersión.

5 [0058] Entonces se introduce la resina PCV progresivamente en la mezcla, el tiempo de introducción está comprendido entre 2 y 5 minutos a 500 rpm.

[0059] A menudo se observa un calentamiento de la mezcla a causa de los esfuerzos cortantes. Por tanto la mezcla se prepara preferentemente en un mezclador con una temperatura controlada. (T= 23°C). Para controlar la
10 temperatura, también es posible hacer variar la velocidad de agitación en el dispositivo de dispersión.

[0060] El reductor de viscosidad se introduce antes que la resina PVC para obtener un efecto marcado de reducción de la viscosidad. El reductor de viscosidad podría introducirse asimismo al final del procedimiento de fabricación de la tinta, con un tiempo de introducción de 10 minutos, en agitación a 500 rpm, pero el efecto de
15 reducción de viscosidad sería menor.

[0061] El estabilizador podría haberse introducido al final del procedimiento de fabricación de la tinta, con un tiempo de introducción de 5 minutos, en agitación a 500 rpm.

20 [0062] Se obtiene una dispersión de resina.

[0063] Los solventes pueden introducirse igualmente antes y/o después de la resina o introducirse parcialmente antes y después.

25 [0064] El pigmento blanco se introduce entonces en la mezcla en forma de polvo, con un tiempo de introducción de 30 minutos, en agitación a 500 rpm.

Tabla 1 composición según la invención (tinta blanca)

Base blanca para tinta PVC		Cantidad (en g)
Resina PVC	Pevikon® P1510 (INEOS)	15
Plastificante	Trimelitato Diplast® TM79 (POLYNT)	9
Solventes	Isoforona (BRENTAG)	20
	Pentil Acetato (BRENNTAG)	22
	Exxsol® D140 (EXXXONMOBIL)	21
Agente de control de la viscosidad	Viscobyk® 5100 (BYK CHEMIE)	5
Estabilizador térmico	Lastab® 375 T (LAGOR)	0,5
Óxido de titanio: TiO ₂	SACHTELEBEN RDI-S® (SACHTELEBEN)	7,5

30

Ejemplo 2: Medición de la viscosidad de tipo BROOKFIELD® y del tamaño de partícula

[0065] Para una aplicación de inyección de tinta la viscosidad medida a 20°C con la ayuda de un viscosímetro Brookfield debe ser inferior a 30 mPa.s y preferentemente inferior a 20 mPa.s.

35

[0066] La viscosidad de la composición del ejemplo 1 se ha medido a 23°C con ayuda de un viscosímetro BROOKFIELD DV-II+ pro® a 60 rpm. La viscosidad es de 11,1 mPa.s.

[0067] Se ha medido el tamaño de las partículas presentes en la composición del ejemplo 1. Las partículas
40 presentan un diámetro inferior a 2 µm.

Ejemplo 3: Prueba de impresión (etapa (i) del procedimiento objeto de la invención).

[0068] La composición según la invención (ejemplo 1) se imprime sobre un molde utilizando una impresora
45 de inyección de tinta piezoeléctrica equipada con un cabezal de impresión Xaar Omnidot® 760 GS8. (de la sociedad Xaar, Cambridge, Reino Unido).

[0069] Los tipos de impresión realizados son los siguientes:

- **prueba 1:** un motivo predefinido se imprime sobre un molde, en una sola pasada a 360 dpi, se obtiene un motivo impreso, que presenta una buena resolución, es decir, un contorno de motivo muy claro, pero cuya opacidad podría ser más importante.

5 - **prueba 2:** un motivo predefinido se imprime sobre un molde, en dos pasadas a 360 dpi. El espesor de tinta depositada es más importante que en la prueba 1, el motivo obtenido es por tanto más opaco que el de la prueba 1, y el contorno del motivo es un poco menos claro.

- **prueba 3:** un motivo predefinido se imprime sobre un molde, en una sola pasada a 720 dpi. El motivo obtenido es más opaco que el de la prueba 1, y el contorno del motivo es muy claro. La calidad de la impresión es mejor todavía
10 que en las pruebas 1 y 2.

Ejemplo 4: Prueba de impresión (etapa (ii) a (iv) del procedimiento objeto de la invención).

[0070] El molde previamente impreso de la prueba 3 se utiliza para realizar el procedimiento de « slush-
15 moulding » o sinterizado rotacional.

[0071] En un horno de aire caliente, T= 295°C, el molde se calienta durante 4 min.

[0072] Tras los 4 minutos de calentamiento, el molde se saca del horno y se reparte el polvo PVC plastificado
20 por la superficie. La temperatura del molde en ese momento es de 210°C.

[0073] El molde se manipula para garantizar un reparto homogéneo del polvo sobre la superficie.

[0074] 20 segundos después de haber vertido el polvo en el molde, se retira el exceso de polvo no gelificado
25 invirtiendo el molde. Entonces el molde se tapiza con una capa de polvo PCV plastificado en proceso de gelificación, se vuelve a introducir en el horno y se calienta durante 70 segundos.

[0075] Después de esta etapa de gelificación del polvo PVC plastificado, el molde se saca del horno y se
30 sumerge en un depósito de agua fría (T=23°C) durante 90 segundos.

[0076] Entonces el molde se seca mediante pulverización de aire comprimido y la piel realizada de este modo
se desmoldea.

[0077] Se obtiene una piel PVC plastificada que presenta un motivo impreso.
35

Ejemplo 5: Prueba de yuxtaposición de colores

[0078] Se utiliza una tinta roja en este ejemplo. Su composición es similar a la formulación dada en el ejemplo
40 1, pero el pigmento de óxido de titanio se sustituye por un 2 % de pigmento rojo número 214 comercializado con la denominación «Fast Red BNP» por la sociedad Clariant.

[0079] La prueba de impresión del ejemplo 3 se repite entonces yuxtaponiendo un segundo cabezal de
impresión alimentado con la tinta roja al lado del cabezal de impresión precedente alimentado con la tinta blanca.

45 [0080] Un motivo bicolor predefinido se imprime entonces en un molde, en una sola pasada con una definición de 360 dpi.

[0081] Entonces se realiza una piel PVC repitiendo el proceso descrito en el ejemplo 4.

50 [0082] El motivo rojo y blanco impreso presenta una buena opacidad. La calidad de impresión de las dos tintas es buena con un excelente contraste obtenido por una clara separación en la interfaz de los motivos de los dos colores.

REIVINDICACIONES

1. Composición que comprende, en peso respecto del peso total de la composición:
 - 5 - del 5 al 20 %, y preferentemente del 10 al 15 % de al menos una resina termoplástica cuyas partículas tienen un tamaño comprendido entre 0,1 y 10 μm ,
 - del 1 al 20 %, y preferentemente del 5 al 15 % de al menos un agente modificante,
 - del 5 al 20 %, y preferentemente del 10 al 15 % de al menos un plastificante, y
 - del 45 al 75 %, y preferentemente del 50 al 70 % de al menos un solvente orgánico.
- 10 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** presenta una viscosidad comprendida entre 5 y 40 mPa.s. y preferentemente comprendida entre 10 y 25 mPa.s. a 20°C.
3. Composición según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada porque** la proporción en peso de la resina
15 termoplástica en el plastificante está comprendida entre 1:0,1 y 1:2, y preferentemente comprendida entre 1:0,5 y 1:1.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la resina
20 termoplástica es un resina policloruro de vinilo.
5. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** el solvente se elige entre la isoforona, el acetato de pentilo, los lactatos de alquilo y preferentemente el lactato de etilo, los ésteres dibásicos de los ácidos adípico, glutárico y succínico, y sus mezclas.
- 25 6. Objeto moldeado que comprende una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Objeto según la reivindicación 6, **caracterizado porque** se elige entre una pieza para el habitáculo de un vehículo automóvil, preferentemente las contraportas, la consola central y los reposabrazos, un artículo de marroquinería, preferentemente un bolso, una bolsa de viaje y un sillín.
- 30 8. Procedimiento de obtención de un objeto moldeado que presente una superficie impresa, dicho procedimiento comprende las etapas sucesivas siguientes:
 - (i) depósito de una capa de composición (A) como la definida según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un
35 molde,
 - (ii) calentamiento del molde hasta gelificación de la composición (A),
 - (iii) depósito sobre el molde parcialmente o totalmente revestido obtenido en (ii) de una capa de composición (B) que comprende una resina termoplástica o una mezcla de resina termoplástica, y
 - (iv) calentamiento del molde hasta gelificación de la composición B.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** a lo largo de la etapa (i), se utilizan toberas de impresión de un diámetro inferior o igual a 40 μm , y preferentemente de un diámetro de 30 μm o 20 μm para depositar la capa de composición (A).
- 45 10. Procedimiento según la reivindicación 8 o 9, **caracterizado porque** la composición (A) utilizada durante la etapa (i) comprende una resina policloruro de vinilo, y durante la etapa (ii) el molde se calienta hasta una temperatura comprendida entre 180°C y 260°C, y preferentemente entre 230°C y 300°C.