

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 368 329**

51 Int. Cl.:
B32B 27/08 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)
C08L 51/00 (2006.01)
C09D 151/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04731171 .7**
96 Fecha de presentación: **05.05.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1628827**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.03.2006**

54 Título: **MEZCLAS QUE CONTIENEN POLIURETANO TERMOPLÁSTICO Y ASA.**

30 Prioridad:
09.05.2003 DE 10321081

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.11.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.11.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen, DE

72 Inventor/es:
BREULMANN, Michael; USLENGHI, Matteo;
MC KEE, Graham, Edmund; UHLHORN, Frank;
FRIEDERICHS, Stephan y BRAND, Johann, Diedrich

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 368 329 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).

DESCRIPCION

Mezclas que contienen poliuretano termoplástico y ASA

La invención se refiere a mezclas (1) que contienen entre un 1 % en peso y un 40 % en peso, preferentemente entre un 3 % en peso y un 30 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 5 % en peso y un 25 % en peso de (A) poliuretano termoplástico, basado en isocianato alifático, y entre un 60 % en peso y un 99 % en peso, preferentemente entre un 70 % en peso y un 97 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 75 % en peso y un 95 % en peso de (B) copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA) y/o material de acrilonitrilo-homo o copolímero de etileno-estireno (AES), preferentemente copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), referido respectivamente al peso total de la mezcla (1), preferentemente referido a la suma de pesos de (A) y (B) en la mezcla (1). La invención se refiere además a materiales revestidos preferentemente con una lámina que contiene una mezcla (1), que contiene entre un 1 % en peso y un 40 % en peso, preferentemente entre un 3 % en peso y un 30 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 5 % en peso y un 25 % en peso de (A) poliuretano termoplástico basado en isocianato alifático, y entre un 60 % en peso y un 99 % en peso, preferentemente entre un 70 % en peso y un 97 % en peso, de modo especialmente preferente entre un 75 % en peso y un 95 % en peso de (B) copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA) y/o material de acrilonitrilo-homo o copolímero de etileno-estireno (AES), preferentemente copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), referido respectivamente al peso total de mezcla (1), preferentemente referido a la suma de pesos de (A) y (B) en la mezcla (1). Por lo demás, la invención se refiere a piezas de carrocería, en especial techo, portones, guardabarros, puertas, cubiertas de maletero, tapas de motor de automóviles o camiones, vehículos de utilidad, máquinas cortacésped, tractores de cualquier tamaño, motocicletas, vehículos para la nieve, jet ski; barcos, caravanas, preferentemente automóviles, y/o madera, por ejemplo madera maciza o placas de virutas, preferentemente muebles o materiales para la construcción de casas, como por ejemplo paredes de casas, marcos de ventanas, vigas, revestidas preferentemente en forma de una lámina, preferentemente en la superficie visible con una mezcla (1) que contiene (A) poliuretano termoplástico basado en isocianato alifático, y (B) copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA) y/o material de acrilonitrilo-homo o copolímero de etileno-estireno (AES), preferentemente copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA). Por lo demás, la invención se refiere a procedimientos para la obtención de piezas de carrocería y/o madera revestidas con la mezcla según la invención, que contiene (A) poliuretano termoplástico (TPU) basado en isocianato alifático y (B) copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA) y/o material de acrilonitrilo-homo o copolímero de etileno-estireno (AES).

Láminas a base de ASA son estado de la técnica desde hace bastante tiempo. Láminas a base de ASA se distinguen por una estabilidad a la intemperie extraordinaria y buenisimas propiedades mecánicas. Esta combinación de propiedades ha contribuido a que las láminas a base de ASA hayan encontrado un amplio campo de empleo en el sector de revestimientos de los más diversos materiales, como por ejemplo madera, metal, material sintético, etc, en especial en aplicaciones externas, en las que no es aceptable un menoscabo de la apariencia. El revestimiento de superficies con láminas se puede efectuar según los más diversos métodos, como por ejemplo procedimientos de embutición profunda, procedimientos de sinterizado, moldeo en vacío, etc. No obstante, una debilidad de este extraordinario material ASA consiste en un alargamiento de rotura relativamente reducido. Esta propiedad puede ejercer una influencia negativa en especial en el caso de revestimientos de materiales que presentan un estructurado superficial especialmente marcado, como por ejemplo bordes afilados, ángulos o elevaciones, y además pueden variar su dimensión bajo influencias medioambientales cambiantes. En este caso cítese, por ejemplo, madera, que puede absorber cantidades significativas de agua tras exposición a la intemperie. Mediante este tipo de hinchamiento, la madera puede aumentar su volumen en más del doble. Mediante tal modificación del volumen de material revestido con ASA, en base al deficiente alargamiento de rotura de la lámina de revestimiento a base de ASA se puede llegar a la formación de grietas en el revestimiento, en especial en ángulos y bordes de piezas moldeadas con estructura superficial intensiva.

La presente invención tomaba como base la tarea de poner a disposición materiales sintéticos, preferentemente en forma de láminas, para el revestimiento de materiales, de modo especialmente preferente para revestimientos, en especial para madera o piezas de carrocería, que dispusieran de extraordinarias propiedades a la intemperie y resistencias al rayado, que fueran convenientemente elaborables para dar láminas, que fueran apropiados para el revestimiento de los más diversos materiales, mejorando significativamente el alargamiento de desgarrar/alargamiento de rotura, en especial con solidez a la luz extraordinaria.

Según la invención se pudo solucionar este problema mediante las mezclas (1) descritas inicialmente, que se emplean preferentemente para el revestimiento de materiales, en especial para piezas de carrocería revestidas y/o madera. Mezclas de poliuretanos termoplásticos, a continuación denominadas también TPU, así como copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico, a continuación denominadas también ASA, son conocidas generalmente, entre otras, por la EP-B 1 121 392, la DD-A 301 057, la DE-A 2 854 407, la DE-A 4 211 415 y la DE-A 3 938 817. La EP-A 475 220 describe láminas, que están constituidas por una mezcla de TPU, ASA y una resina termoplástica, y presentan una buena estabilidad interna, muy buena estabilidad a la luz, calor y productos químicos, así como emisiones de gas nulas. Sorprendentemente se descubrió que la mezcla de ASA y TPU alifático según la invención se puede obtener según proceso y elaborar para dar láminas, distinguiéndose esta mezcla por las extraordinarias

propiedades mecánicas y estabildades a la intemperie de ASA, y presentando además un alargamiento de desgarro que se sitúa bastante por encima del de ASA pura, y siendo, por consiguiente, extraordinariamente apropiada para el revestimiento de tales materiales, que presentan una estructura superficial pronunciada, y pueden modificar sus dimensiones bajo influencias medioambientales.

5 El copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (B) se basa preferentemente en:

(B1) un 10 a un 90 % en peso de al menos un caucho de injerto basado en

(B11) un 50 a un 95 % en peso de una base de injerto obtenida con

(B111) un 70 a un 99,9 % en peso de al menos un acrilato de alquilo,

(B112) un 0,1 a un 30 % en peso de al menos un reticulante bifuncional,

10 (B113) un 0 a un 29,9 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable,

(B12) un 5 a un 50 % en peso de una envoltura de injerto a base de

(B121) un 65 a un 90 % en peso, preferentemente un 70 a un 80 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico,

15 (B122) un 10 a un 35 % en peso, preferentemente un 20 a un 30 % en peso de al menos un monómero insaturado polar, copolimerizable, preferentemente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,

(B123) un 0 a un 25 % de al menos otro comonómero copolimerizable,

(B2) un 10 a un 90 % en peso de al menos un copolímero obtenido con los componentes

(B21) un 60 a un 85 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico,

(B22) un 15 a un 40 % en peso de al menos un monómero insaturado polar, copolimerizable,

20 (B23) un 0 a un 9 % en peso de al menos un comonómero,

refiriéndose los datos ponderales respecto a (B1) y (B2) al peso de (B), los datos ponderales respecto a (B11) y (B12) al peso de (B1), los datos ponderales respecto a (B111), (B112) y (B113) al peso del componente (B1), (B121), (B122) y (B123) al peso de (B2), y los datos ponderales de (B21), (B22) y (B23) al peso de (B2).

25 Materiales AES están constituidos por una matriz de poliestireno y acrilonitrilo, y en caso dado otros monómeros. Respecto a los anteriores datos respecto al componente B preferente, materiales AES se diferencian de materiales ASA en el componente B11, que se puede basar en homo- o copolímeros de etileno en el caso de materiales AES. Como copolímeros entran en consideración, a modo de ejemplo, alfa-olefinas con 3 a 20 átomos de carbono, preferentemente alfa-olefinas con 3 a 8 átomos de carbono. Plásticos AES se describen detalladamente en composición apropiada, así como respecto a su procedimiento de obtención, en el manual de química técnica de polímeros, editorial VCH, 1993, en especial página 490.

30 Como materiales revestidos según la invención, generalmente entran en consideración materiales conocidos, a modo de ejemplo metales, a modo de ejemplo hierro, acero, aluminio, cobre, estaño, preferentemente acero, hierro y/o aluminio, materiales sintéticos, a modo de ejemplo fibra de carbono, poliestireno, poliuretanos, copolímeros de estireno, PVC, que pueden estar, en caso dado, espumados y/o reforzados con fibras, materiales de madera, a modo de ejemplo madera maciza o placas de virutas, respectivamente a base de tipos de madera conocidos, a modo de ejemplo maderas duras y/o maderas blandas, combinaciones de material sintético-madera, combinaciones de material sintético-fibra natural, u otros materiales a base de productos naturales, como por ejemplo fibras naturales.

35 Como materiales revestidos entran en consideración, a modo de ejemplo, los siguientes productos: todos los objetos planos o compactos conocidos, y piezas aisladas de un automóvil, bus, camión, motocicleta, bicicleta, avión, barco, aparato eléctrico o electrónico, aparato doméstico, juguete, mueble, a modo de ejemplo piezas de carrocería, cubiertas, mangos, revestimientos, piezas soporte, techos, suelos, puertas, instalaciones solares, aparatos electrónicos o eléctricos de cualquier tipo, instalaciones de antena, instalaciones de telecomunicación, instalaciones de climatización. Productos que entran en consideración se describen, a modo de ejemplo, en la WO 00/61664 en la

40 página 15.

45

Los materiales revestidos según la invención, en especial las piezas de carrocería y/o madera, se pueden obtener preferentemente de modo que la mezcla según la invención (1) se extrusiona para dar una lámina, y la lámina se aplica por medio de procedimientos de embutición profunda, procedimientos de sinterizado, laminado y/o moldeo en vacío, sobre la superficie a revestir, o se efectúa el revestimiento por medio de calandrado, moldeo por inyección, o una tecnología de laminado conocida. La lámina que contiene la mezcla (1) presenta preferentemente un grosor entre 0,1 mm y 2,5 mm, de modo especialmente preferente 0,04 mm a 0,5 mm. La obtención de una lámina por medio de extrusión y/o los otros procedimientos expuestos ya anteriormente es conocida en general, y se describe detalladamente en la literatura. Preferentemente se aplica la lámina por medio del procedimiento de embutición profunda, procedimiento de sinterizado, conocido generalmente, moldeo en vacío y/o mediante laminado, sobre los materiales a revestir, es decir, la superficie a revestir, en especial la superficie de madera. En el caso de piezas de carrocería especialmente preferentes según la invención, en especial techo, portones, guardabarros, puertas, cubiertas de maletero, tapas de motor de automóviles o camiones, se puede tratar de un soporte a base de metales conocidos, por ejemplo acero, aluminio, hierro y/o materiales sintéticos, que pueden estar espumados y/o reforzados con fibras de vidrio, que se revisten con la lámina. Para las piezas de carrocería son preferentes plásticos como soporte, que se revisten con la lámina que contiene la mezcla (1). Por consiguiente, también son preferentes piezas de carrocería, en las que la pieza de carrocería es un soporte a base de material sintético, que está revestido con una lámina que contiene la mezcla (1). En el caso de las piezas de carrocería, el revestimiento del soporte con la lámina se puede efectuar, a modo de ejemplo, con los procedimientos ya descritos, que se describen detalladamente en la literatura.

La lámina según la invención que contiene la mezcla (1) puede estar teñida. Además es posible esmaltar las piezas de carrocería o madera revestidas con la lámina, a modo de ejemplo con esmaltes conocidos generalmente, según procedimientos conocidos generalmente. La mezcla según la invención (1), preferentemente la lámina que contiene la mezcla según la invención (1) presenta preferentemente un alargamiento de rotura según ISO 527/3 (preferentemente 1000 horas Xenon 1200 cps ISO 4892-2A), preferentemente antes y después de exposición al a intemperie, de > 20 %. La mezcla según la invención (1), preferentemente la lámina que contiene la mezcla según la invención (1) presenta preferentemente una modificación de Yellowness dE total color difference (diferencia de color total) según DIN 6174 después de 1000 horas en Xenotest 1200 cps según ISO 4892-2A de < 6, en el caso de colores no brillantes, incluso pastel, de modo especialmente preferente < 4, en el caso de colores múltiples preferentemente < 6.

Respecto a los componentes contenidos en las mezclas según la invención se puede indicar además lo siguiente:

en las mezclas según la invención se pueden emplear como TPU (A) TPU habituales generalmente, a base de isocianatos alifáticos, que se pueden obtener según procedimientos conocidos mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a isocianatos, y en caso dado (c) agentes prolongadores de cadenas, en presencia, en caso dado, de (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares y/o aditivos, ascendiendo la proporción de grupos isocianato del componente (a) respecto a la suma de grupos reactivos frente a los isocianatos de los componentes (b), y en caso dado (c), habitualmente de 1 : 0,9 a 1 : 1,1.

a) como isocianatos (a) entran en consideración diisocianatos alifáticos y/o cicloalifáticos según la invención. En particular cítense, a modo de ejemplo: diisocianatos alifáticos, como 1,6-diisocianato de hexametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etil-butileno, o mezclas de al menos dos de los citados diisocianatos de alquileo con 6 átomos de carbono, 1,5-diisocianato de pentametileno y 1,4-diisocianato de butileno, diisocianatos cicloalifáticos, como 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (diisocianato de isoforona), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y -2,6-ciclohexano, así como las correspondientes mezclas de isómeros, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diciclohexilmetano, así como las correspondientes mezclas de isómeros. Es especialmente preferente 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI).

b) Como sustancias reactivas frente a isocianatos (b) son apropiados, a modo de ejemplo, compuestos polihidroxílicos con pesos moleculares de 500 a 8000, preferentemente polieteroles y/o poliesteroles conocidos. No obstante, también entran en consideración polímeros que contienen grupos hidroxilo, a modo de ejemplo poliacetales, como polioximetilenos, y sobre todo formales insolubles en agua, por ejemplo polibutanodiolformal y polihexanodiolformal, y policarbonatos alifáticos, en especial aquellos constituidos por carbonato de difenilo y 1,6-hexanodiol, obtenidos mediante transesterificado, con los pesos moleculares citados anteriormente. Los citados compuestos polihidroxílicos se pueden aplicar como componentes aislados o en forma de mezclas.

Las mezclas para la obtención de TPU, o bien los TPU, se basan, habitualmente de modo al menos predominante, en sustancias difuncionales reactivas frente a isocianatos, es decir, la funcionalidad media del componente (d) asciende preferentemente a 1,8 hasta 2,6, de modo especialmente preferente 1,9 a 2,2. Por consiguiente, los TPU son predominantemente no ramificados, es decir, preponderantemente presentan estructura no reticulada.

Preferentemente se emplean polieteroles a base de 1,2-óxido de propileno y óxido de etileno, en los cuales más de un 50 %, preferentemente un 60 a un 100 % de grupos OH son grupos hidroxilo primarios, y en los cuales al menos una parte de óxido de etileno está dispuesto como bloque terminal, y en especial polioxitetrametilen-glicoles (politetrahidrofurano).

5 Los polieteroles esencialmente lineales en el caso de TPU poseen habitualmente pesos moleculares de 500 a 8000, preferentemente 600 a 6000, y en especial 800 a 3500. Se pueden aplicar tanto por separado, como también en forma de mezclas entre sí.

10 Poliesteroles apropiados se pueden obtener, a modo de ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos habituales con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente 4 a 8 átomos de carbono, a modo de ejemplo ácido succínico, ácido glutárico, ácido subérico, ácido acelaico, ácido sebácico, ácido adípico, ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico, y alcoholes polivalentes conocidos, a modo de ejemplo etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-propanodiol, dietilenglicol y/o dipropilenglicol.

15 Además son apropiados ésteres de ácido carbónico con los citados dioles, en especial aquellos con 4 a 6 átomos de carbono, como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, productos de condensación de ácidos ω -hidroxicarboxílicos, a modo de ejemplo ácido ω -hidroxicaprónico, y preferentemente productos de polimerización de lactonas, a modo de ejemplo ω -caprolactonas, en caso dado substituidas.

20 Como poliesteroles se emplean preferentemente poliadipatos de alcanodiol con 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquileo, como por ejemplo poliadipatos de etanodiol, poliadipatos de 1,4-butanodiol, 1,4-poliadipatos de etanodiol-butanodiol, poliadipatos de 1,6-hexanodiol-neopentilglicol, policaprolactonas, y en especial poliadipatos de 1,6-hexanodiol-1,4-butanodiol.

Los poliesteroles poseen preferentemente pesos moleculares (media ponderal) de 500 a 6000, de modo especialmente preferente de 800 a 3500.

25 c) Como agentes prolongadores de cadenas (c), que presentan habitualmente pesos moleculares de 60 a 499, preferentemente 60 a 300, entran en consideración preferentemente alcanodiolos con 2 a 12 átomos de carbono, preferentemente con 2, 4 o 6 átomos de carbono, como por ejemplo etanodiol, 1,6-hexanodiol, y en especial 1,4-butanodiol, y dialquileneterglicoles, como por ejemplo dietilenglicol y dipropilenglicol. No obstante, también son apropiados diésteres de ácido tereftálico con alcanodiolos con 2 a 4 átomos de carbono, como por ejemplo ácido tereftálico-bis-etanodiol o -1,4-butanodiol, hidroxialquilenéteres de hidroquinona, como por ejemplo 1,4-di-(β -hidroxietil)-hidroquinona, diaminas (ciclo)alifáticas, como por ejemplo 4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 3,3'-dimetil-4,4'-diaminodieciclohexilmetano, 1-amino,3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, etilendiamina, 1,2-, 1,3-propilen-diamina, N-metilpropilen-1,3-diamina, N,N'-dimetiletilendiamina y diaminas aromáticas, como por ejemplo 2,4- y 2,6-toluilen-diamina, 3,6-dietil-2,4- y -2,6-toluilen-diamina, y 4,4'-diamino-difenilmetanos primarios, orto-di-, -tri- y/o -tetraalquilsustituidos.

35 Como agentes prolongadores de cadenas se emplean preferentemente alcanodiolos con 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquileo, en especial 1,4-butanodiol y/o dialquilenglicoles con 4 a 8 átomos de carbono.

40 Para el ajuste de la dureza habitual de TPU y de los puntos de fusión de TPU, los componentes estructurales (b) y (c) se varían habitualmente en una proporción molar (b) : (c) de 1 : 0,8 a 1 : 10, preferentemente 1 : 1 a 1 : 6,4, aumentando la dureza y el punto de fusión de los TPU con contenido creciente en dioles.

Son preferentes TPU a base de:

45 diisocianato de 4,4'-difenilmetano (MDI), y/o diisocianato de hexametileno, (b) polioxitetrametilenglicol, polieteroles a base de 1,2-óxido de propileno y óxido de etileno, y/o poliesteroles a base de poliadipato de alcanodiol con 2 a 6 átomos de carbono en el resto alquileo, así como (c) 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol, etanodiol y/o 1,6-hexanodiol, ascendiendo la proporción de grupos isocianato del componente (a) respecto a la suma de grupos reactivos frente a los isocianatos de los componentes (b) y (c) preferentemente a 1 : 0,9 hasta 1 : 1,1, y empleándose (b) y (c) de modo especialmente preferente en una proporción molar de (b) : (c) de 1 : 1 a 1 : 6,4.

Catalizadores apropiados, que aceleran en especial la reacción entre los grupos NCO de diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c), son las aminas terciarias conocidas y habituales según el estado de la técnica, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-

metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, y similares, así como especialmente compuestos metálicos orgánicos, como titanatos, compuestos de hierro, como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño, o las sales de dialquilestaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, o similares. Los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,002 a 0,1 partes por 100 partes de compuesto polihidroxílico (b).

e) Además de catalizadores, a los componentes estructurales se pueden añadir también agentes auxiliares habituales y/o aditivos (e). A modo de ejemplo cítense sustancias tensioactivas, cargas, agentes ignífugos, agentes de germinación, inhibidores de oxidación, estabilizadores, agentes auxiliares deslizantes y desmoldeantes, colorantes y pigmentos, inhibidores, estabilizadores contra hidrólisis, luz, calor o decoloración, colorantes, cargas inorgánicas y/u orgánicas, agentes de refuerzo y plastificantes.

De la literatura técnica se pueden extraer datos más detallados sobre los agentes auxiliares y aditivos citados anteriormente.

Adicionalmente a (a), tampoco el componente (b) contiene de modo preferente estructuras aromáticas, de modo especialmente preferente, los componentes (a) a (e) de los TPU no contienen compuestos aromáticos.

La obtención de los TPU, a modo de ejemplo a partir de los componentes de partida descritos, es conocida generalmente, y se describe con frecuencia. Por ejemplo, la mezcla de reacción que contiene (a), (b), y en caso dado (c), (d) y/o (e), se puede hacer reaccionar según el conocido procedimiento de una etapa, o según el procedimiento de prepolímero, a modo de ejemplo en una extrusora de reacción y/o en una instalación de banda habitual. Los TPU obtenidos de tal manera se pueden peletizar o granular a continuación, y elaborar con el componente B par dar las mezclas según la invención, preferentemente homogéneas.

Los TPU A, o bien mezclas que contienen A y B, se pueden obtener preferentemente elaborándose los poliuretanos termoplásticos mediante reacción de (a) isocianatos con (b) agentes reactivos frente a isocianatos, y en caso dado (c) agentes prolongadores de cadenas, en presencia de, en caso dado, (d) catalizadores y/o (e) agentes auxiliares y/o aditivos en presencia de B1, B2 o B según la reivindicación 1, y en caso dado añadiéndose a continuación (si la reacción se lleva a cabo en presencia de B1 o B2, y no el componente B, que contiene B1 y B2) el componente B1 o B2, que falta durante la reacción, al producto de reacción. La obtención de A en presencia de B1, B2 o B se puede efectuar preferentemente en una extrusora de reacción bajo condiciones habituales. A modo de ejemplo, B1, B2 o B se pueden cargar en el embudo de una extrusora de reacción, y simultáneamente, o en un punto posterior de la extrusora, se añaden las sustancias de partida para la obtención de A por separado o aisladas, preferentemente mezcladas de manera intensiva.

Tales mezclas obtenibles presentan, del mismo modo, propiedades claramente mejoradas.

Respecto a las sustancias de partida y procedimientos de obtención de componente B se puede indicar, a modo de ejemplo, lo siguiente.

Como monómero B111 para la obtención de polímeros de acrilato B11 entran en consideración preferentemente acrilato de alquilo, habitualmente con 1 a 8 átomos de carbono, a modo de ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, de modo especialmente preferente con 4 a 8 átomos de carbono en el resto alquilo, en especial acrilato de n-butilo y/o acrilato de etilhexilo. Los acrilatos se pueden emplear por separado o en mezcla en la obtención de la base de de injerto B11.

Como reticulante al menos bifuncional, preferentemente bi-trifuncional B112, son apropiados, a modo de ejemplo, monómeros, que contienen dos o más dobles enlaces etilénicos aptos para la copolimerización, que no están conjugados en posición 1,3.

Monómeros reticulantes apropiados son, a modo de ejemplo divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo y/o ftalato de dialilo, preferentemente de acrilato de alcohol triciclodecenílico y/o acrilato de triciclopentadienilo, así como (met)acrilato de alilo.

Como otros posibles monómeros copolimerizables B113 se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes compuestos: estireno, alfa-metilestireno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fenilmaleinimida, acrilamida y/o vinilmetiléter.

Para la obtención de la envoltura B12 injertada sobre la base de injerto B11 son apropiados como monómeros aromáticos vinílicos B121 preferentemente estireno y/o derivados de estireno, por ejemplo estireno, alquilestirenos, preferentemente α -metilestireno, y estirenos alquilados en el núcleo, como por ejemplo p-metilestireno y/o terc-butilestireno.

Son ejemplos de monómeros polares copolimerizables insaturados B122 acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

Como otros posibles monómeros copolimerizables B123 se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes compuestos: ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido de ácido maleico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, fenilmaleinimida, acrilamida y/o vinilmetiléter.

5 Por lo demás, en la obtención de B1, B11 y/o B12, se pueden emplear agentes auxiliares y/o aditivos habituales, a modo de ejemplo emulsionantes, como sales alcalinas de ácidos alquil- o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcohol graso, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono, o jabones resínicos, iniciadores de polimerización, como por ejemplo persulfatos habituales, habitualmente persulfato potásico, o sistemas redox conocidos, substancias auxiliares de polimerización, como por ejemplo substancias tampón
10 habituales, a través de las cuales se ajustan valores de pH preferentemente de 6 a 9, por ejemplo bicarbonato sódico y/o pirofosfato sódico, y/o reguladores de peso molecular, a modo de ejemplo mercaptanos, terpinoles y/o α -metilestireno dímero, empleándose los reguladores de peso molecular habitualmente en una cantidad de un 0 a un 3 % en peso, referido al peso de la mezcla de reacción.

15 La obtención de materiales ASA es conocida generalmente por la literatura técnica, y se describe, a modo de ejemplo, en la DE-A 12 60 135, páginas 3 a 4, líneas 13 a 23, y la US 3 055 859, páginas 2 a 4, líneas 62 a 10, así como para el injerto en dos etapas en la DE-A 31 49 358, páginas 6 a 8, líneas 16 a 5, y la DE-A 32 27 555, páginas 6 a 8, líneas 16 a 5. En este caso, para la obtención de los materiales ASA según la invención se puede obtener en primer lugar el polímero de acrilato tipo caucho que sirve como base de injerto B11, por ejemplo mediante
20 polimerización en emulsión de B111, polimerizándose, a modo de ejemplo, B111 y el reticulante al menos bifuncional B112, así como, en caso dado, B113, a modo de ejemplo en emulsión acuosa, de modo conocido en sí a temperaturas entre 20 y 100°C, preferentemente entre 50 y 80°C. Sobre este látex de poliacrilato producido en este caso se puede injertar una mezcla de monómeros aromáticos vinílicos B121 con un monómero polar, copolimerizable insaturado B122, así como, en caso dado, B123, llevándose a cabo la polimerización mixta de injerto, del mismo modo, preferentemente en emulsión acuosa.

25 El componente elástico tipo caucho B11 se puede injertar también, como se describe en la EP-B 534 212, páginas 4 a 5, líneas 46 a 43, sobre un núcleo duro, en caso dado con los monómeros citados en B12, que está constituido por los monómeros citados para B12.

30 En este caso se trata preferentemente de un núcleo duro con una temperatura de transición vítrea $T_g > 25^\circ\text{C}$, ascendiendo la fracción de núcleo B12, como ya se ha expuesto, a un 5 hasta un 50 % en peso, referido al peso de B1.

35 En otra forma de ejecución especialmente preferente, el injerto según la DE-A 31 49 358, páginas 6 a 8, líneas 16 a 5, o bien la DE-A 32 27 555, páginas 6 a 8, líneas 16 a 5, se puede efectuar en dos etapas, pudiéndose polimerizar en primer lugar el monómero aromático vinílico B121 en presencia de la base de injerto B11. En la segunda etapa, la polimerización mixta de injerto se puede llevar a cabo con una mezcla que contiene al menos un monómero aromático vinílico B121 y al menos un monómero polar copolimerizable B122, así como, en caso dado, B123. Las cantidades de los diversos componentes empleadas y contenidas en los materiales ASA se describieron ya al inicio.

Para la consecución de materiales ASA con buenas propiedades mecánicas, el poliacrilato que sirve como base de injerto está reticulado, es decir, su obtención mediante polimerización de acrilatos se efectúa en presencia de monómeros al menos bifuncionales, de acción reticulante, B112.

40 El tamaño de partícula de la base de injerto B11 se sitúa preferentemente entre 0,04 y 0,10 μm , de modo especialmente preferente entre 0,05 y 2 μm , en especial entre 0,07 y 1 μm . El tamaño de partícula de los cauchos de injerto B1 se sitúa preferentemente entre 0,05 y 15 μm , de modo especialmente preferente entre 0,06 y 5 μm , en especial entre 0,08 y 1,2 μm .

45 El componente B2, contenido adicionalmente en las mezclas según la invención, que se puede considerar matriz dura, se basa en los componentes B21, B22, y en caso dado B23, según la invención.

Como componente B21 se pueden emplear, a modo de ejemplo, los siguientes monómeros: monómeros aromáticos vinílicos conocidos generalmente, preferentemente estireno y/o derivados de estireno, por ejemplo estireno, alquilestirenos, preferentemente α -metilestireno, y estirenos alquilados en el núcleo, como por ejemplo p-metilestireno y/o terc-butilestireno.

50 A modo de ejemplo, como componente B22 se pueden emplear los siguientes monómeros: monómeros polares, copolimerizables insaturados, conocidos generalmente para este fin, por ejemplo acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ácido acrílico, ácido metacrílico, (met)acrilato de alquilo con 1 a 4 átomos de carbono en el resto alquilo, a modo de

ejemplo acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo y/o metacrilato de etilo, anhídrido de ácido maleico, fenilmaleinimida, acrilamida y/o vinilmetiléter, preferentemente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo.

5 Como componente B23, en caso dado contenido adicionalmente en B2, se pueden emplear, por ejemplo, monómeros, que son conocidos generalmente para este fin, a modo de ejemplo acrilato de etilhexilo, acrilato de estearilo y/o alquilacrilamidas.

10 La obtención de B2 se puede llevar a cabo según métodos conocidos generalmente, como se describen, por ejemplo, en la DE-A 31 49 358, página 9, líneas 18 a 32, y la DE-A 32 37 555, página 9, líneas 18 a 32, a modo de ejemplo mediante copolimerización, conocida generalmente, de B21, B22, y en caso dado B23, en masa, disolución, suspensión o emulsión acuosa a temperaturas y presiones habituales en instalaciones conocidas, que se describen, a modo de ejemplo, en el manual de materiales sintéticos, Vieweg-Daumiller, tomo V (poliestireno), editorial Carl-Hanser, München 1969, página 124, líneas 12 y siguientes.

15 Los componentes B1 y B2 contenidos en las mezclas según la invención se pueden mezclar intensivamente con el poliuretano termoplástico A antes de la mezcla. Los componentes se mezclan preferentemente en agregados apropiados a tal efecto (extrusora, amasadora, máquina de moldeo por inyección, prensa, calandria, etc) a temperaturas elevadas, preferentemente 170 a 250, en especial 180 a 230°C.

20 Las piezas de carrocería y/o la madera según la invención pueden contener agentes auxiliares y/o aditivos, de modo preferente adicionalmente a (A) y (B). Son especialmente preferentes mezclas (1) según la invención que contienen un 50 % en peso a un 99,9 % en peso, en especial un 50 % en peso a un 99 % en peso de A y B, y un 0,1 % en peso a un 50 % en peso, en especial un 1 % en peso a un 50 % en peso de aditivos, los datos ponderales referidos respectivamente al peso total de la mezcla (1), es decir, en especial respecto a la suma de pesos de A, B y aditivos en la mezcla (1). Como aditivos pueden estar contenidos, a modo de ejemplo, plastificantes, antiestáticos, agentes antisolares, agentes deslizantes, agentes propulsores, agentes adherentes, otros materiales sintéticos termoplásticos compatibles, a modo de ejemplo poliéster (por ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno), policarbonato, poliamida, polioximetileno, poliestireno, polietileno, polipropileno, cloruro de polivinilo, cargas, substancias tensioactivas, agentes ignífugos, colorantes y pigmentos, estabilizadores contra oxidación, hidrólisis, luz, calor o decoloración, y/o agentes de refuerzo. Estos aditivos se pueden emplear ya en la obtención de TPU, como ya se ha descrito, como también añadir al componente (A) y/o (B) en la obtención de la mezcla.

30 Como agentes antisolares se pueden emplear todos los agentes antisolares habituales, a modo de ejemplo compuestos a base de benzofenona, benzotriazol, ácido cinámico, fosfitos y fosfonitos orgánicos, así como aminas con impedimento estérico.

35 Como agentes deslizantes entran en consideración, a modo de ejemplo, hidrocarburos, como aceites, parafinas, ceras de polietileno, ceras de polipropileno, alcoholes grasos con 6 a 20 átomos de carbono, cetonas, ácidos carboxílicos, como ácidos grasos, ácido montánico o cera de polietileno oxidada, amidas de ácido carboxílico, así como carboxilatos, por ejemplo con los alcoholes, etanol, alcoholes grasos, glicerina, etanodiol, pentaeritrita, y ácidos carboxílicos de cadena larga como componente ácido.

40 Como estabilizadores se pueden emplear antioxidantes habituales, a modo de ejemplo antioxidantes fenólicos, por ejemplo monofenoles alquilados, ésteres y/o amidas de ácido b-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)-propiónico y/o benzotriazoles. A modo de ejemplo se mencionan posibles antioxidantes en la EP-A 698637 y la EP-A 669367. Concretamente se pueden mencionar como antioxidantes fenólicos 2,6-diterc-butil-4-metilfenol, pentaeritritiltetraquis-[3-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenil)-propionato y N,N'-di-(3,5-diterc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexametilendiamina. Los citados estabilizadores se pueden emplear aislados o en mezclas.

45 En la mezcla de componentes (A) y (B), éstos se presentan preferentemente en un estado fluido, reblandecido o fundido. El mezclado homogéneo de componentes se efectúa preferentemente a temperaturas que se sitúan por encima de las temperaturas de fusión de (A) y (B). La temperatura a la que se efectúa el mezclado de los componentes asciende habitualmente a 160 hasta 250°C, preferentemente 190 a 240°C, de modo especialmente preferente 200 a 235°C. El mezclado de los componentes para dar un producto homogéneo se puede llevar a cabo con aparatos habituales, que presentan instalaciones para calefacción y agitación, amasado o laminado, de manera continua o discontinua, preferentemente con desgasificado. El mezclado de componentes (A) y (B) se efectúa preferentemente en una extrusora habitual, pudiéndose introducir los componentes A y B mezclados o aislados, a modo de ejemplo, completamente a través del embudo en la extrusora, o también en parte en un punto posterior de la extrusora en el producto fundido o sólido, que se encuentra en la extrusora.

55 Preferentemente se secan los componentes, y en especial el TPU, antes de elaboración. En un procedimiento especialmente preferente, los componentes B1 y B2 se mezclan previamente por separado (preferentemente en la extrusora), y el "compuesto" obtenido de este modo se mezcla a continuación con el componente A bajo las condiciones citadas anteriormente.

Los componentes mezclados en fusión se enfrían preferentemente a continuación, y simultáneamente, o también tras el enfriamiento, en caso dado efectuado sólo parcialmente, se desmenuzan, y en especial se granulan. Los productos obtenidos de este modo sirven para la elaboración subsiguiente mediante moldeado por inyección, extrusión, calandrado, prensado, soplado, etc, en especial mediante extrusión para dar láminas.

5 Estas ventajas se presentarán por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos

10 En los ejemplos se elaboraron los componentes de partida indicados en la tabla 1 por medio de una extrusora de doble husillo habitual, a una temperatura de fusión de aproximadamente 210°C, para dar las mezclas. Con las mezclas según ejemplo comparativo 1 y ejemplo 1 se obtuvieron láminas con un grosor de 0,250 mm mediante extrusión con una extrusora monohusillo, 30 D, temperatura de fusión 190-240°C, y condiciones habituales por lo demás.

Tabla 1

	Mezcla ejemplo comparativo 1	Mezcla ejemplo 1
ASA [% en peso]	100	85
TPU [% en peso]	-	15
Alargamiento de rotura según DIN EN ISO 527 (12)	4 %	65 %
ASA: Luran® S 797 SE (ASA de BASF Aktiengesellschaft)		
TPU: TPU a base de isocianato alifático		

15 En la tabla 2 se representan las propiedades de las láminas obtenidas. Las medidas mecánicas se efectuaron según ISO 527/3 y xenon 1200 ISO 4892/2.

Tabla 2: propiedades mecánicas

Ejemplo comparativo 1					
Plazo de extracción	σ	σ	ϵ	ϵ	Módulo de tracción E
0 h	34,1	27,8	2,9	12,9	1968
500 h	34	28,4	2,7	7,4	1697
1000 h	34,5	28,4	2,5	5,48	1751
Ejemplo 1					
Plazo de extracción	σ	σ	ϵ	ϵ	Módulo de tracción E
0 h	24,6	21,9	3,5	52,9	1278

ES 2 368 329 T3

(continuación)

500 h	24,6	21,4	3,4	44,1	1173
1000 h	-	21,6	-	26,14	1308

- 5 Por medio de la comparación de ejemplos se evidencia que, según la invención, el alargamiento de desgarro/alargamiento de rotura se pudo mejorar claramente a un valor de más de un 20 %, también tras exposición a la intemperie artificial.

Las medidas de color se llevaron a cabo según DIN 6174 y Xenon 1200 ISO 4892/2.

Tala 3: propiedades de color

Ejemplo comparativo 1						
Plazo de extracción	Valor de amarilleo	Brillo	DE	DL	DA	DB
0 horas	5,7	7,0	0,0	0,0	0,0	0,0
500 horas	2,6	6,5	1,7	0,5	0,1	-1,6
1000 horas	2,8		1,7	0,8	0,0	-1,5
Ejemplo 1						
Plazo de extracción	Valor de amarilleo	Brillo	DE	DL	DA	DB
0 horas	8,4	5,9	0,0	0,0	0,0	0,0
500 horas	4,7	5,7	2,1	0,5	0,1	-2,0
1000 horas	4,6		2,3	1,0	0,1	-2,1

- 10 Un parámetro importante, que describe la estabilidad en el caso de exposición a la intemperie, es la total colour deviation, indicada con DE en la tabla 3. Esta es claramente inferior a 4 también después de 1000 horas.

REIVINDICACIONES

1.- Piezas de carrocería y/o madera revestidas con una mezcla (1) que contiene (A) poliuretano termoplástico basado en isocianato alifático y (B) copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), basándose el copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (B) en

- 5 (B1) un 10 a un 90 % en peso de al menos un caucho de injerto basado en
 (B11) un 50 a un 95 % en peso de una base de injerto obtenida con
 (B111) un 70 a un 99,9 % en peso de al menos un acrilato de alquilo,
 (B112) un 0,1 a un 30 % en peso de al menos un reticulante bifuncional,
 (B113) un 0 a un 29,9 % en peso de al menos otro monómero copolimerizable,
- 10 (B12) un 5 a un 50 % en peso de una envoltura de injerto a base de
 (B121) un 65 a un 90 % en peso, preferentemente un 70 a un 80 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico,
 (B122) un 10 a un 35 % en peso, preferentemente un 20 a un 30 % en peso de al menos un monómero insaturado polar, copolimerizable, preferentemente acrilonitrilo y/o metacrilonitrilo,
- 15 (B123) un 0 a un 25 % de al menos otro comonómero copolimerizable,
 (B2) un 10 a un 90 % en peso de al menos un copolímero obtenido con los componentes
 (B21) un 60 a un 85 % en peso de al menos un monómero aromático vinílico,
 (B22) un 15 a un 40 % en peso de al menos un monómero insaturado polar, copolimerizable,
 (B23) un 0 a un 9 % en peso de al menos un comonómero,
- 20 refiriéndose los datos ponderales respecto a (B1) y (B2) al peso de (B), los datos ponderales respecto a (B11) y (B12) al peso de (B1), los datos ponderales respecto a (B111), (B112) y (B113) al peso del componente (B11), (B121), (B122) y (B123) al peso de (B12), y los datos ponderales de (B21), (B22) y (B23) al peso de (B2).

2.- Piezas de carrocería y/o madera según la reivindicación 1, caracterizadas porque la mezcla (1) contiene entre un 1 % en peso y un 40 % en peso de (A), y entre un 60 % en peso y un 99 % en peso de (B), referido respectivamente al peso total de la mezcla (1).

3.- Piezas de carrocería y/o madera según la reivindicación 1, caracterizadas porque el poliuretano termoplástico se basa en diisocianato de hexametileno como isocianato (a).

4.- Piezas de carrocería y/o madera según la reivindicación 1, caracterizadas porque la mezcla (1), adicionalmente a (A) y (B), contiene un 1 % en peso a un 50 % en peso de aditivos, referido al peso total de la mezcla (1).

5.- Piezas de carrocería según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizadas porque la pieza de carrocería presenta un soporte a base de material sintético, que está revestido con una lámina que contiene la mezcla (1).

6.- Muebles revestidos con una mezcla (1) según una de las reivindicaciones 1 a 4.

7.- Procedimiento para la obtención de piezas de carrocería y/o madera revestidas con una mezcla (1) según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla se extrusiona para dar una lámina, y la lámina se aplica sobre la superficie a revestir por medio de procedimientos de embutición profunda, procedimientos de sinterizado, laminado y/o moldeo en vacío.