

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 504**

51 Int. Cl.:  
**B29C 37/00** (2006.01)  
**B29C 45/16** (2006.01)  
**B29C 45/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08803073 .9**  
96 Fecha de presentación: **18.08.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2207659**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.07.2010**

54 Título: **Procedimiento e instalación para la fabricación de cuerpos moldeados revestidos**

30 Prioridad:  
**25.10.2007 DE 102007051482**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**08.06.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**08.06.2012**

73 Titular/es:  
**EVONIK RÖHM GMBH  
KIRSCHENALLEE  
64293 DARMSTADT, DE y  
KRAUSSMAFFEI TECHNOLOGIES GMBH**

72 Inventor/es:  
**SCHMIDT, Arne;  
EBERLE, Christian;  
POTH, Marc;  
ALBRECHT, Klaus;  
BÜRKLE, Erwin y  
EICHLSEDER, Martin**

74 Agente/Representante:  
**Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 382 504 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

Procedimiento e instalación para la fabricación de cuerpos moldeados revestidos.

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de cuerpos moldeados revestidos. Además, la presente invención describe una instalación para llevar a cabo este procedimiento.

10 Masas moldeadas de material sintético termoplásticas que pueden basarse, por ejemplo, en poli(metacrilato de metilo) (PMMA) se emplean para las aplicaciones más diversas. Para ello, las masas se extruden o cuelan por inyección para formar piezas moldeadas.

15 Las piezas moldeadas se emplean hoy en día mucho para la fabricación de piezas fuertemente solicitadas tales como, por ejemplo, piezas desplazables (automóvil en la zona interna y externa, cubiertas de aparatos electrónicos tales como cubiertas para teléfonos móviles, ordenadores, organizadores, reproductores MP3 o televisiones), piezas de montaje pintadas de forma cubriente (p. ej. en la industria del automóvil: espejos exteriores, revestimientos de columnas, triángulos para espejos) u objetos de uso pintados de forma cubriente. La superficie de las piezas moldeadas así empleadas tiende, en virtud de la elevada solicitud, a la formación de arañazos que no son muchas veces aceptables desde un punto de vista óptico. En este caso, los cuerpos moldeados, que se produjeron mediante colada por inyección, son particularmente sensibles a los arañazos. También el color de los cuerpos moldeados producidos, en virtud de aspectos económicos, sólo puede ser variado con mucha dificultad con el fin de posibilitar así, por ejemplo en la producción de una adaptación simple del color de la pieza de montaje al automóvil respectivo.

20 Además de ello, otras propiedades de los cuerpos moldeados pueden ser variadas mediante una modificación de la superficie. Por ejemplo, un cuerpo moldeado puede ser provisto de un revestimiento hidrófobo o hidrófilo con el fin de modificar la humectabilidad con el agua u otros líquidos. Además, la superficie de un cuerpo moldeado puede estar configurada de modo azogado o reductor de la reflexión. Además de ello, estos cuerpos moldeados pueden presentar también propiedades repelentes de la suciedad o antibacterianas que pueden conseguirse muchas veces mediante una modificación de la superficie.

30 Para la mejora de la resistencia al rayado, para la adaptación al color, para la modificación de la hidrofobia/hidrofilia de la superficie, de las propiedades de reflexión así como para la dotación a las superficies de propiedades antimicrobianas y/o repelentes de la suciedad, los cuerpos moldeados precedentemente descritos pueden ser provistos de capas de pintura. No obstante, la aplicación clásica de pinturas reactivas es relativamente compleja y, por consiguiente, cara. Para la producción de artículos en masa, estos procedimientos son apenas adecuados.

35 Por este motivo, ya se desarrollaron procedimientos mediante los cuales se puede aplicar sobre los cuerpos moldeados una capa resistente al rayado de forma relativamente económica mediante procedimientos de colada por inyección. Por ejemplo, las memorias de patente JP 11300776 y JP 2005074896 describen procedimientos de colada por inyección en los que se obtiene un cuerpo moldeado con una capa resistente al rayado.

40 La memoria de patente JP 11300776 (Dainippon Toryo, 1998) describe un proceso RIM (siglas inglesas de moldeo por inyección con reacción) en dos etapas. Primeramente, mediante RIM con metátesis de dicitopentadieno se obtiene un cuerpo moldeado. Después del endurecimiento, la parte móvil de la herramienta RIM se hace retroceder de modo que resulta una rendija definida entre el cuerpo moldeado y el molde. En esta rendija se inyecta un material de revestimiento en un segundo proceso RIM, material que se compone de oligómeros de uretano funcionalizados con acrílico, estireno, reticulantes de diacrilato así como, eventualmente, materiales de carga y pigmentos (TiO<sub>2</sub>, talco) y se endurece en los radicales a 95°C durante 2 min.

50 El documento JP 2005074896 (Toyota Motor Corp.; Dainippon Toryo Co.) describe asimismo un proceso RIM. En una primera etapa convencional de colada por inyección se elabora un material sintético, en particular policarbonato (PC) para formar una pieza moldeada plana. La herramienta se abre a continuación en una pequeña rendija y en el espacio de unos pocos segundos se inyecta una disolución reactiva a base de oligómeros de uretano funcionalizados con acrilato, reticulantes de acrilato, inhibidores y un iniciador de peróxido orgánico y se endurece. A 95°C, el endurecimiento se ha completado después de unos pocos segundos, y al cabo de 90 s se desmoldea el cuerpo compuesto. Éste presenta una buena resistencia al rayado, adherencia de unión, estabilidad frente a los cambios de temperatura y a los cambios de agua caliente. Es obligatorio en todas las reivindicaciones la presencia de un oligómero de uretano que esté constituido por elementos de diisocianato de isoforona o bis(isocianatociclohexil)metano.

60 Los cuerpos moldeados previamente descritos presentan ya buenas propiedades. No obstante, su producción es laboriosa, de modo que el procedimiento es en conjunto caro. Una polimerización prematura de la mezcla reactiva en el dispositivo de colada por inyección representa otro problema del procedimiento de colada por inyección descrito

en las memorias de patente JP 11300776 y JP 2005074896, de modo que apenas se pueden conseguir cortos tiempos de cadencia mediante estos procedimientos en una producción en masa.

5 Otros procedimientos e instalaciones para la producción de cuerpos moldeados revestidos se describen en los documentos JP 2003019731 y EP 1 666 225 A1.

10 Además de ello, se manifiestan múltiples problemas con los tiempos de reposo de la instalación, dado que los moldes de colada por inyección no son muchas veces lo suficientemente estancos frente a las mezclas reactivas, de modo que éstas pueden entrar en contacto con partes móviles de la instalación.

15 Los tiempos de cadencia largos previamente descritos pueden conducir, además, a problemas de calidad de los cuerpos moldeados producidos. A este respecto, se ha de tener en cuenta que las masas de moldeo en las extrusoras son sometidas a una sollicitación térmica que puede conducir a una degradación de los polímeros. Con ello, pueden modificarse, por ejemplo, las propiedades mecánicas y ópticas de las masas de moldeo tales como, p. ej. el color y, con ello, también la de los cuerpos moldeados.

20 Además, existe una constante demanda por mejorar la resistencia al rayado y la resistencia a la intemperie de los cuerpos moldeados así obtenidos. Además de ello, existe la necesidad de indicar un procedimiento para la modificación de la superficie de cuerpos moldeados, mediante el cual puedan ser adaptadas las propiedades de la superficie de cuerpos moldeados a las más diversas premisas. Así, el procedimiento debería posibilitar, en particular, la producción de un revestimiento hidrófobo o hidrófilo, con el fin de modificar, por ejemplo, la humectabilidad con agua u otros líquidos. Además de ello, el procedimiento debería posibilitar un azogamiento o una reducción de la reflexión de la superficie. Además, el cuerpo moldeado debería poder ser dotado de propiedades repelentes de la suciedad o antibacterianas.

25 La reducción de los tiempos de cadencia en la producción de artículos termoplásticos colados por inyección mediante tasas de calentamiento y enfriamiento incrementadas del útil de colada por inyección se da a conocer en el documento WO 01/38060 A2.

30 A la vista del estado conocido de la técnica, era entonces misión de la presente invención proporcionar un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados revestidos que pueda llevarse a cabo de forma sencilla y económica. En este caso, el cuerpo moldeado debería poder obtenerse con tiempos de cadencia relativamente cortos y, considerado en conjunto, bajo un consumo energético relativamente bajo.

35 Además, mediante el procedimiento deberían poder obtenerse cuerpos moldeados con extraordinarias propiedades mecánicas. En particular, los cuerpos moldeados deberían mostrar una elevada resistencia al rayado y dureza. Además de ello, los cuerpos moldeados revestidos deberían presentar una elevada resistencia a la intemperie y a los productos químicos. Además de ello, el procedimiento debería poder producir cuerpos moldeados con una elevada precisión y con una elevada calidad constante.

40 Además de ello, el procedimiento debería posibilitar una duración lo más elevada posible de una instalación de colada por inyección.

45 Estos problemas, así como otros no citados explícitamente, los cuales, sin embargo, pueden derivarse o deducirse sin más a partir de las relaciones discutidas en la introducción de esta memoria, se resuelven mediante un procedimiento con todas las características de la reivindicación 1. Variaciones convenientes del procedimiento de acuerdo con la invención se protegen en las reivindicaciones que dependen de forma subordinada de la reivindicación 1. En relación con una instalación para llevar a cabo el procedimiento, la reivindicación 16 proporciona una solución al problema en el que se fundamenta.

50 Objeto de la invención es, de manera correspondiente, un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados revestidos, en el que se inyecta una masa de moldeo en un molde de colada por inyección y se enfría, obteniéndose un cuerpo moldeado, el molde de colada por inyección se modifica de manera que resulte un espacio intermedio entre la superficie del cuerpo moldeado a revestir y la superficie interior del molde de colada por inyección, el espacio intermedio resultante se rellena mediante colada por inyección con una mezcla reactiva, procedimiento que se caracteriza porque para el endurecimiento de la mezcla reactiva se eleva la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección en el espacio de 1 minuto en al menos 5°C.

55 De esta forma, de manera no predecible, se consigue proporcionar un procedimiento para la producción de cuerpos moldeados revestidos que puede ser llevado a cabo de forma sencilla y económica. En este caso, el cuerpo moldeado puede obtenerse con tiempos de cadencia muy cortos y, considerado en conjunto, bajo un consumo energético relativamente bajo.

Además de ello, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención se obtienen cuerpos moldeados con propiedades mecánicas extraordinarias. En particular, los cuerpos moldeados pueden mostrar una elevada resistencia al rayado y dureza. Además de ello, las propiedades de la superficie de cuerpos moldeados pueden adaptarse mediante el procedimiento de acuerdo con la invención a una pluralidad de diversos requisitos. Así, el procedimiento puede servir, en particular, para la producción de un revestimiento hidrófobo o hidrófilo, con el fin de modificar, por ejemplo, la humectabilidad con agua u otros líquidos. Además de ello, puede conseguirse un azogamiento o una reducción de la reflexión de la superficie. Además, mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, un cuerpo moldeado puede ser dotado de propiedades repelentes de la suciedad o antibacterianas. Además de ello, los cuerpos moldeados revestidos presentan una elevada resistencia a la intemperie y a los productos químicos. Además, mediante el procedimiento se pueden producir cuerpos moldeados con una elevada precisión y una elevada calidad constante. Así, cuerpos moldeados que se pueden obtener conforme al procedimiento de acuerdo con la invención no muestran, en esencia, grietas ni defectos similares. Además, estos cuerpos moldeados muestran una elevada calidad de la superficie.

Además de ello, el procedimiento posibilita una elevada duración de una instalación de colada por inyección. De manera sorprendente, en particular mediante el aumento de la temperatura para el endurecimiento de la mezcla reactiva se consigue obtener una mayor estanqueidad de la instalación. Es esencial en este caso que las partes móviles de la instalación de colada por inyección no se vean afectadas por el endurecimiento de la mezcla reactiva. Esto es particularmente sorprendente, debido a que la viscosidad de la mezcla reactiva disminuye habitualmente durante el calentamiento, de modo que la mezcla reactiva es habitualmente más fluida a temperaturas elevadas. Además, mediante la ejecución de acuerdo con la invención puede minimizarse una degradación térmica de las masas de moldeo en la extrusora, de modo que se obtienen cuerpos moldeados con una elevada calidad constante.

Procedimientos de colada por inyección son conocidos desde hace tiempo y se emplean en gran medida. Por lo general, en este caso se inyecta una masa de moldeo en un molde de colada por inyección y se enfría, obteniéndose un cuerpo moldeado.

De acuerdo con la invención, el revestimiento tiene lugar, ventajosamente, mediante una modificación del molde de colada por inyección, formándose un espacio intermedio entre la superficie a revestir del cuerpo moldeado y la superficie inferior del molde de colada por inyección. El espacio intermedio resultante puede llenarse con una mezcla reactiva mediante colada por inyección.

Las etapas previamente descritas se explican con mayor detalle, entre otros, en las memorias de patente JP 11300776 y JP 2005074896, las cuales se incorporan en la solicitud con fines de divulgación.

Masas de moldeo para la producción del cuerpo moldeado a revestir son en sí conocidas, conteniendo estas masas de moldeo, en calidad de componentes obligatorios, polímeros elaborables de forma termoplástica. A los polímeros preferidos pertenecen, por ejemplo, poli(met)acrilatos, en particular poli(metacrilato de metilo) (PMMA), poli(met)acrilimidias, poliacrilonitrilos, poliestirenos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos, poli(cloruros de vinilo). En este caso, se prefieren poli(met)acrilatos y poli(met)acrilimidias. Estos polímeros pueden emplearse individualmente así como en forma de mezcla. Además de ello, estos polímeros pueden presentarse también en forma de copolímeros. Copolímeros preferidos son, entre otros, copolímeros de estireno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-ácido maleico y copolímeros de poli(metacrilato de metilo), en particular copolímeros de poli(metacrilato de metilo)-poli(met)acrilimida.

Masas de moldeo particularmente preferidas presentan al menos 15% en peso, preferiblemente al menos 50% en peso y, de manera particularmente preferida, al menos 80% en peso de poli(metacrilato de metilo), polimetacrilmetilimida y/o copolímeros de poli(metacrilato de metilo), referido al peso total de la masa de moldeo.

Las masas de moldeo de la presente invención pueden contener preferiblemente poli(met)acrilatos. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos.

Los poli(met)acrilatos son polímeros que se pueden obtener mediante polimerización de una mezcla de monómeros que presenta al menos 60% en peso, de preferencia al menos 80% en peso de met(acrilatos), referido al peso de los monómeros. Estos monómeros son ampliamente conocidos en el mundo científico y se pueden adquirir en el comercio.

A ellos pertenecen, entre otros, ácido (met)acrílico y (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados tales como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de heptilo; (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados tales como, p. ej., (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, etc.;

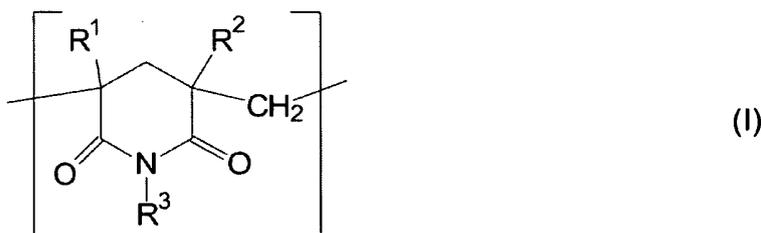
amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico tales como  
 N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida,  
 N-(dietilfosfona)(met)acrilamida,  
 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; (met)acrilatos de cicloalquilo tales como  
 5 (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo;  
 (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como  
 (met)acrilato de 3-hidroxipropilo,  
 (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo,  
 10 (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo;  
 di(met)acrilatos de glicol tales como (met)acrilato de 1,4-butanodiol,  
 (met)acrilatos de éter-alcoholes tales como  
 (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de vinilioxietoxietilo; y  
 (met)acrilatos polivalentes tales como  
 tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

Junto a los (met)acrilatos previamente expuestos, para la preparación de los poli(met)acrilatos pueden emplearse también otros monómeros insaturados que son copolimerizables con los metacrilatos previamente mencionados. En general, estos compuestos se emplean en una cantidad de 0 a 40% en peso, preferiblemente 0 a 20% en peso, referido al peso de los monómeros, pudiendo utilizarse los comonómeros individualmente o en forma de mezcla. A ellos pertenecen, entre otros, 1-alquenos tales como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados tales como, por ejemplo, vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metilpenteno-1; ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo; estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral tal como, p. ej.,  $\alpha$ -metilestireno y  $\alpha$ -etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo tal como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados tales como, por ejemplo, monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos de vinilo heterocíclicos tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfuran, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados; vinil- e isopropenil-éteres; derivados del ácido maleico tales como, por ejemplo, anhídrido del ácido maleico, anhídrido del ácido metilmaleico, maleinimida, metilmaleinimida; y dienos tales como, por ejemplo, divinilbenceno.

Poli(met)acrilatos preferidos se pueden obtener mediante polimerización de mezclas que presentan al menos 20% en peso, en particular al menos 60% en peso y, de manera particularmente preferida, al menos 80% en peso, en cada caso referido al peso total de los monómeros polimerizados, de metacrilato de metilo. Estos polímeros se designan en el marco de la presente invención poli(metacrilatos de metilo). Masas de moldeo preferidas pueden contener diferentes poli(met)acrilatos que se diferencian, por ejemplo, en el peso molecular o en la composición de los monómeros.

La preparación de los homopolímeros y/o copolímeros de (met)acrilato a partir de los monómeros precedentemente expuestos según los diferentes procedimientos de la polimerización en los radicales es en sí conocida. Así, los polímeros pueden prepararse en polimerización en masa, en disolución, en suspensión o en emulsión. La polimerización en masa se describe, por ejemplo, en Houben-Weyl, tomo E20, parte 2 (1987) pág. 1145 y siguientes. Indicios valiosos en relación con la polimerización en disolución se encuentran asimismo en la pág. 1156 y siguientes. Explicaciones con respecto a la técnica de polimerización en emulsión se encuentran asimismo en la pág. 1149 y siguientes, mientras que la polimerización en emulsión se recoge y explica asimismo en la pág. 1150 y siguientes.

Además de ello, masas de moldeo preferidas pueden comprender poli(met)acrilimidadas. Las poli(met)acrilimidadas presentan unidades repetitivas que se pueden representar por la fórmula (I),



en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>, iguales o diferentes, significan hidrógeno o un grupo metilo, y R<sup>3</sup> significa hidrógeno o un radical alquilo o arilo con hasta 20 átomos de carbono.

5 Preferiblemente, unidades de la estructura (I) constituyen más del 30% en peso, de manera particularmente preferida más del 50% en peso y, de manera muy particularmente preferida, más del 80% en peso de la poli(met)acrilimida.

10 La preparación de poli(met)acrilimidias es en sí conocida y se da a conocer, por ejemplo, en los documentos GB-PS 1 078 425, GB-PS 1 045 229, DE-PS 1 817 156 (= US-PS 3 627 711) o DE-PS 27 26 259 (= US-PS 4 139 685).

15 Además de ello, estos copolímeros pueden contener otras unidades monómeras que resultan, por ejemplo, de ésteres del ácido acrílico o metacrílico, en particular con alcoholes inferiores con 1-4 átomos de C, estireno, ácido maleico o su anhídrido, ácido itacónico o su anhídrido, vinilpirrolidona, cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno. La proporción de los comonómeros que no se pueden ciclar o sólo se pueden ciclar con gran dificultad, debe no rebasar el 30% en peso, preferiblemente el 20% en peso y, de manera particularmente preferida, el 10% en peso referido al peso de los monómeros.

20 Preferiblemente, pueden emplearse masas de moldeo que comprenden poli(N-metilmetacrilimidias) (PMMI) y/o poli(metacrilatos de metilo) (PMMA). Poli(N-metilmetacrilimidias) (PMMI), poli(metacrilatos de metilo) (PMMA) y/o copolímeros de PMMI – PMMA son, preferiblemente, copolímeros de PMMI y PMMA que se preparan mediante cicloimidación parcial del PMMA. (PMMI, que se prepara mediante imidación parcial de PMMA, se prepara habitualmente de modo que como máximo se imida el 83% del PMMA empleado. El producto que resulta en este caso se designa PMMI, pero, bien mirado, es un copolímero de PMMI-PMMA). Tanto PMMA como PMMI o  
25 copolímeros de PMMI-PMMA se pueden adquirir en el comercio, p. ej. bajo el nombre comercial Pleximid de la razón social Röhm. Un copolímero a modo de ejemplo (Pleximid 8803) tiene 33% unidades de MMI, 54,4% de unidades de MMA, 2,6% de unidades de ácido metacrílico y 1,2% de unidades de anhídrido. Los productos, así como su preparación son conocidos (Hans R. Kricheldorf, Handbook of Polymer Synthesis, Parte A, editorial Marcel Dekker Inc. Nueva York – Basilea – HongKong, págs. 223 y siguientes; H. G. Elias, Makromoleküle, editorial Hüthig y Wepf Basilea – Heidelberg – Nueva York; documentos US-PSS 2 146 209, 4 246 374).

Además de ello, las masas de moldeo pueden comprender polímeros de estireno-acrilonitrilo (SAN). Polímeros de estireno-acrilonitrilo particularmente preferidos pueden obtenerse mediante la polimerización de mezclas que se componen de

35 70 a 92% en peso de estireno  
8 a 30% en peso de acrilonitrilo y  
0 a 22% en peso de otros comonómeros, en cada caso referido al peso total de los monómeros a polimerizar.

40 Para mejorar los valores de tenacidad al impacto, a las masas de moldeo se las puede agregar por mezcladura copolímeros de injerto de caucho de silicona, los cuales se componen de 0,05 a 95% en peso, referido al peso total del copolímero, de un núcleo a) a base de un polímero orgánico de silicio que corresponde a la fórmula general

(R<sub>2</sub>SiO<sub>2/2</sub>)<sub>x</sub>(RSiO<sub>3/2</sub>)<sub>y</sub>(SiO<sub>4/2</sub>)<sub>z</sub>, con x = 0 a 99,5% en moles, y = 0,5 a 100% en moles, z = 0 a 50% en moles, en donde R significa radicales alquilo o alqueno iguales o diferentes con 1 a 6 átomos de C, radicales arilo o radicales hidrocarbonados sustituidos,

45 0 a 94,5% en peso, referido al peso total del copolímero, de una capa de polidialquilsiloxano b) y 5 a 95% en peso, referido al peso total del copolímero, de una envuelta c) a base de polímeros orgánicos, el núcleo a) comprende, antes del injerto, grupos vinilos y la envuelta c) se puede obtener mediante polimerización en los radicales de una mezcla que comprende éster de ácido acrílico y metacrilatos.

50 Las masas de moldeo de acuerdo con la invención pueden contener, además, modificadores de caucho de acrilato. De manera sorprendente, con ello se puede alcanzar un extraordinario comportamiento de tenacidad al impacto a la temperatura ambiente (aprox. 23°C) de los cuerpos moldeados que se produjeron a partir de las masas de moldeo. Es esencial, en particular, que se conserven en un nivel muy elevado las propiedades mecánicas y térmicas tales

como, por ejemplo, el módulo E o la temperatura de reblandecimiento Vicat. Si se intenta alcanzar un comportamiento de resistencia similar a la temperatura ambiente solamente mediante el uso de modificadores de caucho de acrilato o un copolímero de injerto de caucho de silicona, entonces estos valores disminuyen de manera más evidente.

5 Modificadores de caucho de acrilato de este tipo son en sí conocidos. En este caso, se trata de copolímeros que presentan una estructura de núcleo-envuelta, presentando el núcleo y la envuelta una elevada proporción de los (met)acrilatos precedentemente descritos.

10 Modificadores de caucho de acrilato preferidos presentan en este caso una estructura con dos envolturas que se diferencian en su composición.

Modificadores de caucho de acrilato particularmente preferidos tienen, entre otros, la siguiente constitución:

Núcleo: polímero con una proporción de metacrilato de metilo de al menos 90% en peso, referido al peso del núcleo.

15 Envoltura 1: polímero con una proporción de acrilato de butilo de al menos 80% en peso, referido al peso de la primera envoltura.

Envoltura 2: polímero con una proporción de metacrilato de metilo de al menos 90% en peso referido al peso de la segunda envoltura.

20 Por ejemplo, un modificador de caucho de acrilato preferido puede presentar la siguiente constitución:

Núcleo: copolímero a base de metacrilato de metilo (95,7% en peso), acrilato de etilo (4% en peso) y metacrilato de alilo (0,3% en peso)

25 S1: copolímero a base de acrilato de butilo (81,2% en peso), estireno (17,5% en peso) y metacrilato de alilo (1,3% en peso)

S2: copolímero a base de metacrilato de metilo (96% en peso) y acrilato de etilo (4% en peso)

30 La relación de núcleo a envoltura o envolturas de los modificadores de caucho de acrilato puede oscilar dentro de amplios intervalos. Preferiblemente, la relación ponderal de núcleo a envoltura N/E se encuentra en el intervalo de 20:80 a 80:20, preferiblemente de 30:70 a 70:30 en el caso de modificadores con una envoltura, o bien la relación de núcleo a envoltura 1 a envoltura 2 N/E1/E2 se encuentra en el intervalo de 10:80:10 a 40:20:40, de manera particularmente preferida de 20:60:20 a 30:40:30 en el caso de modificadores con dos envolturas.

35 El tamaño de partículas de los modificadores de caucho de acrilato se encuentra habitualmente en el intervalo de 50 a 1000 nm, preferiblemente 100 a 500 nm y, de manera particularmente preferida, de 150 a 450 nm, sin que con ello deba tener lugar una limitación.

40 Conforme a un aspecto particular de la presente invención, la relación ponderal de caucho de silicona-copolímero de injerto a caucho de acrilato-modificador se encuentra en el intervalo de 1:10 a 10:1, preferiblemente de 4:6 a 6:4.

Masas de moldeo particulares se componen preferiblemente de

f1) 20 a 95% en peso de poli(met)acrilatos,

f2) 0 a 45% en peso de polímeros de estireno-acrilonitrilo,

f3) 5 a 60% en peso de caucho de silicona-copolímeros de injerto,

45 f4) 0 a 60% en peso de modificador de la tenacidad al impacto basado en caucho de acrilato, en cada caso referido al peso de los componentes f1 a f4, y aditivos y materiales aditivos habituales.

50 Además de ello, las composiciones a polimerizar, las masas de moldeo o bien los cuerpos moldeados obtenibles a partir de ellas pueden contener otros aditivos, en gran medida conocidos. A estos aditivos pertenecen, entre otros, reguladores del peso molecular, agentes separadores, antiestáticos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugantes, agentes lubricantes, colorantes, agentes mejoradores del flujo, materiales de carga, estabilizadores de la luz, pigmentos, agentes protectores frente a la intemperie y plastificantes.

55 Los materiales aditivos se emplean en una cantidad habitual, es decir, hasta 80% en peso, preferiblemente hasta 30% en peso referida a la masa total. Si la cantidad es mayor que 80% en peso, referida a la masa total, entonces pueden perturbarse las propiedades de los materiales sintéticos tales como, por ejemplo, la capacidad de tratamiento.

60 La media ponderal del peso molecular  $M_w$  de los homopolímeros y/o copolímeros a utilizar como polímeros de la matriz de acuerdo con la invención puede oscilar dentro de amplios intervalos, en donde el peso molecular se ajusta habitualmente a la finalidad de aplicación y al modo de tratamiento de la masa de moldeo. Sin embargo, por lo general, se encuentra en el intervalo entre 20.000 y 1.000.000 g/mol, preferiblemente de 50.000 a 500.000 g/mol y,

de manera particularmente preferida, de 80.000 a 300.000 g/mol, sin que con ello deba tener lugar una limitación.

Mezclas reactivas designan, en el marco de la presente invención, composiciones que pueden ser endurecidas mediante polimerización en los radicales. Bajo condiciones de la colada por inyección, estas composiciones pueden ser inyectadas en el molde de colada por inyección, de modo que estas composiciones en estas condiciones son, al menos temporalmente, capaces de fluir. Mezclas reactivas que pueden emplearse para el revestimiento se exponen, entre otros, en los documentos de patente JP 11300776 y JP 2005074896. Con fines de divulgación se hace referencia a estas memorias de patente, recogiéndose las composiciones descritas en estos documentos de patente en la presente solicitud.

Ventajas particulares pueden alcanzarse, en particular, con mezclas reactivas que presentan al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso y, de manera particularmente preferida, al menos 90% en peso de (met)acrilatos con al menos dos dobles enlaces, referido al peso total de la mezcla reactiva. La expresión "doble enlace" designa, en particular, dobles enlaces carbono-carbono que pueden ser polimerizados en los radicales. El término "(met)acrilato" representa acrilato, metacrilato, así como mezclas de ambos. (Met)acrilatos con al menos dos dobles enlaces son también conocidos como monómeros reticulantes. A estos pertenecen, en particular, (met)acrilatos con dos dobles enlaces tales como, por ejemplo, (met)acrilatos que se derivan de alcoholes insaturados tales como, p. ej., (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo, así como (met)acrilatos que se derivan de dioles o de alcoholes de mayor valencia tales como, p. ej., di(met)acrilatos de glicol tales como di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de dietilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetra- y poli-etilenglicol, (met)acrilato de 1,3-butanodiol, (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilato de 1,6-hexanodiol, di(met)acrilato de glicerol y dimetacrilato de diuretano; (met)acrilatos con tres o más dobles enlaces tales como, p. ej., tri(met)acrilato de glicerol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrita y penta(met)acrilato de dipentaeritrita.

(Met)acrilatos particularmente preferidos con al menos dos dobles enlaces son, en particular, diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritrita y pentaacrilato de dipentaeritrita.

Conforme a otra modificación particular, la mezcla reactiva puede comprender al menos un (met)acrilato con tres o más dobles enlaces. Preferiblemente, la proporción de (met)acrilatos con tres o más dobles enlaces asciende al menos a 10% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 25% en peso, de manera particularmente preferida al menos a 50% y, de manera muy particularmente preferida, al menos a 90%, referido al peso de la mezcla reactiva.

Además, son de particular interés mezclas reactivas que comprenden a lo sumo 90% en peso, de manera particularmente preferida a lo sumo 75% en peso, de manera particularmente preferida a lo sumo 50% en peso y, de manera muy particularmente preferida, a lo sumo 7% en peso de monómeros con dos o menos dobles enlaces.

De acuerdo con una forma de realización particular, la mezcla reactiva comprende preferiblemente diacrilato de 1,6-hexanodiol, triacrilato de trimetilolpropano y/o tetraacrilato de pentaeritrita. De particular interés son, en especial, mezclas reactivas que comprenden triacrilato de trimetilolpropano y tetraacrilato de pentaeritrita, pudiendo encontrarse la relación ponderal de triacrilato de trimetilolpropano a tetraacrilato de pentaeritrita preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 3:1 a 1:3 y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 2:1 a 1:2.

Conforme a otra ejecución, la mezcla reactiva comprende preferiblemente triacrilato de trimetilolpropano y diacrilato de 1,6-hexanodiol, pudiendo encontrarse la relación ponderal de triacrilato de trimetilolpropano a diacrilato de 1,6-hexanodiol preferiblemente en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 3:1 a 1:3 y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 2:1 a 1:2.

De particular interés son, además, mezclas reactivas que comprenden preferiblemente tetraacrilato de pentaeritrita y diacrilato de 1,6-hexanodiol. Convenientemente, la relación ponderal de tetraacrilato de pentaeritrita a diacrilato de 1,6-hexanodiol puede encontrarse en el intervalo de 10:1 a 1:10, preferiblemente en el intervalo de 5:1 a 1:5, de manera especialmente preferida en el intervalo de 3:1 a 1:3 y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 2:1 a 1:2.

Mezclas reactivas que comprenden tetraacrilato de pentaeritrita y/o triacrilato de trimetilolpropano muestran, sorprendentemente, una resistencia al rayado particularmente elevada que aumenta en particular con la proporción de tetraacrilato de pentaeritrita. Mezclas reactivas que comprenden diacrilato de 1,6-hexanodiol y/o triacrilato de trimetilolpropano muestran una estabilidad frente a UV particularmente elevada que puede determinarse, especialmente, mediante el ensayo de xenón. Así, mezclas con una elevada proporción de diacrilato de 1,6-

hexanodiol contienen, también después de una irradiación con xenón, una elevada resistencia al rayado conforme al ensayo de la rueda de fricción.

La resistencia al rayado del revestimiento depende, entre otros, del número de dobles enlaces polimerizables, referido al peso de la mezcla. Cuánto más alta sea esta proporción, tanto mayor será la resistencia al rayado que puede conseguir el revestimiento. Preferiblemente, la mezcla reactiva puede presentar de manera correspondiente al menos 1 mol de doble enlace por cada 120 g de mezcla reactiva, de manera particularmente preferida, al menos 1 mol de doble enlace por cada 105 g de mezcla reactiva. En este caso, la resistencia al rayado puede aumentarse en particular mediante el uso de (met)acrilatos con tres o más dobles enlaces.

La mezcla reactiva puede emplearse, en particular, en procedimientos de colada por inyección reactiva. De manera correspondiente, la mezcla presenta una viscosidad que posibilita un empleo de este tipo. Preferiblemente, la viscosidad dinámica de la mezcla de reacción se encuentra en el intervalo de 1 a 200 mPa\*s a 25°C, de manera particularmente preferida en el intervalo de 5 a 50 mPa\*s a 25°C, pudiendo determinarse la viscosidad dinámica de acuerdo conforme a Brookfield (con adaptador UL).

Para el endurecimiento, la mezcla reactiva comprende al menos un iniciador, a través del cual se pueden polimerizar en los radicales los monómeros. En este caso, se emplean iniciadores térmicos que forman radicales mediante la acción del calor.

Iniciadores térmicos adecuados son, entre otros, compuestos azo, compuestos peroxi, compuestos persulfato o azoamidinas. Ejemplos no limitantes son peróxido de dibenzoilo, peróxido de dicumol, hidroperóxido de cumol, peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de bis(4-terbutilciclohexilo), persulfato dipotásico, peroxidisulfato de amonio, 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) (AIBN), hidrocloreto de 2,2'-azobis-(amidina del ácido isobutírico), benzopinacol, derivados de dibencilo, peróxido de metiletilcetona, 1,1-azobisciclohexancarbonitrilo, peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, peróxido de didecanoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, peroxiisopropilcarbonato de terc-butilo, 2,5-bis(2-etilhexanoil-peroxi)-2,5-dimetilhexano, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxiisobutirato de terc-butilo, peroxiacetato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), así como los formadores de radicales adquiribles de la razón social DuPont bajo los nombres ®Vazo, por ejemplo ®Vazo V50 y ®Vazo WS.

Convenientemente, la mezcla reactiva puede comprender 0,01% en peso a 3% en peso, preferiblemente 0,1% en peso a 2,5% en peso y, de manera particularmente preferida, 0,5% en peso a 1,5% en peso de iniciador térmico, referido al peso de la mezcla reactiva.

Adicionalmente a los iniciadores térmicos, una mezcla reactiva puede comprender fotoiniciadores que, en el caso de irradiación con ondas electromagnéticas, desencadenan una polimerización en los radicales. De manera sorprendente, mediante el uso de mezclas reactivas que comprenden tanto iniciadores térmicos como también fotoiniciadores pueden alcanzarse particulares ventajas. A estas ventajas pertenecen, en particular, tiempos de cadencia cortos en la producción de los cuerpos moldeados revestidos, así como una estabilidad a la intemperie, resistencia al rayado y adherencia particularmente elevadas del revestimiento.

A los fotoiniciadores preferidos pertenecen, entre otros,  $\alpha,\alpha$ -dietoxiacetofenona (DEAP, Upjon Corp), n-butilbenzoinéter (®Trigonal-14, AKZO) y 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona (®Irgacure 651) y 1-benzoilciclohexanol (®Irgacure 184), óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina (®Irgacure 819) y 1-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-2-hidroxi-2-fenilpropan-1-ona (®Irgacure 2959), que en cada caso pueden ser adquiridos comercialmente de la razón social Ciba Ceigy Corp.

La porción de fotoiniciador no es crítica en sí. Preferiblemente, la mezcla reactiva presenta 0% en peso a 10% en peso, de manera particularmente preferida 0,3% a 5% en peso y, de manera muy particularmente preferida, 0,7% en peso a 2,3% en peso de fotoiniciador, referido al peso de la mezcla reactiva.

Conforme a una variación preferida, la relación ponderal de fotoiniciador a iniciador térmico puede encontrarse en el intervalo de 20:1 a 1:5, preferiblemente en el intervalo de 15:1 a 1:1 y, de manera particularmente preferida, en el intervalo de 10:1 a 2:1.

Junto a los componentes precedentemente mencionados, la mezcla reactiva puede comprender un agente deslizante. Con ello se consigue, de manera sorprendente, mejorar la capacidad de desmoldeo del cuerpo moldeado revestido, sin que la adherencia se tenga que reducir a valores críticos. Como coadyuvantes pueden estar

5 contenidos, por consiguiente, agentes deslizantes, p. ej. elegidos del grupo de los polisiloxanos, de los ácidos grasos saturados con menos de C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> átomos de carbono. o de los alcoholes grasos saturados con menos de C<sub>20</sub>, preferiblemente C<sub>16</sub> a C<sub>18</sub> átomos de carbono. Preferiblemente, están contenidas proporciones cuantitativas pequeñas de a lo sumo 0,25, p. ej. 0,05 a 0,2% en peso, referido al peso de la mezcla reactiva. Son  
10 adecuados, p. ej., ácido esteárico, ácido palmítico, mezclas técnicas a base de ácido esteárico y palmítico. Además de ello, son convenientes polisiloxanos que están acrilados tales como, por ejemplo, 13/6/ $\omega$ 2-hexilacrilisiloxano, pudiendo obtenerse este compuesto, por ejemplo, bajo la denominación comercial RC 725 de la razón social Goldschmidt GmbH. Los polisiloxanos pueden emplearse también en cantidades mayores. Convenientes son, por ejemplo, proporciones de a lo sumo 10% en peso, preferiblemente de a lo sumo 1% en peso y, de manera muy particularmente preferida, de a lo sumo 0,5% en peso. Son adecuados, además, p. ej. n-hexadecanol, n-octadecanol, así como mezclas técnicas a base de n-hexadecanol y n-octadecanol. Un agente deslizante o de desmoldeo particularmente preferido es alcohol estearílico.

15 Además, la mezcla reactiva puede comprender aditivos habituales tales como agentes colorantes, pigmentos, por ejemplo pigmentos metálicos, estabilizadores de UV, materiales de carga o nanomateriales, en particular nanopartículas ITO. La proporción de estos aditivos depende de la aplicación pretendida y, por lo tanto, puede encontrarse dentro de amplios intervalos. Preferiblemente, esta proporción, en el caso de que estén contenidos aditivos, puede ascender a 0 hasta 30% en peso, de manera particularmente preferida a 0,1 hasta 5% en peso.

20 El espesor del revestimiento depende mucho del tipo de la mezcla reactiva y del cuerpo moldeado. La producción de revestimientos muy delgados es muchas veces técnicamente muy exigente. Por otra parte, revestimientos muy gruesos muestran a menudo una fuerte tendencia a la formación de grietas, disminuyendo parcialmente la adherencia. Por lo tanto, son de particular interés cuerpos moldeados revestidos, cuyo revestimiento presenta un grosor en el intervalo de 1  $\mu$ m a 100  $\mu$ m, preferiblemente 5  $\mu$ m a 75  $\mu$ m, de manera particularmente preferida 8  $\mu$ m a  
25 50  $\mu$ m, de manera especialmente preferida de 10  $\mu$ m a 40  $\mu$ m y, de manera muy particularmente preferida, 15  $\mu$ m a 30  $\mu$ m. El grosor del revestimiento puede ajustarse a través del tamaño del espacio intermedio entre la superficie a revestir del cuerpo moldeado y la superficie interior del molde de colada por inyección.

30 La temperatura a la que se inyecta la masa de moldeo en el molde de colada por inyección depende, en particular, del tipo de polímero así como de los aditivos. Estas temperaturas de tratamiento son conocidas por el experto en la materia. Por lo general, la masa de moldeo se inyecta en el molde de colada por inyección a una temperatura en el intervalo de 150 a 350°C, preferiblemente de 220 a 330°C.

35 La temperatura de la herramienta puede ajustarse asimismo a la temperatura habitual para la respectiva masa de moldeo. Preferiblemente, la masa de moldeo puede enfriarse hasta una temperatura en el intervalo de 40 a 160°C, de manera particularmente preferida de 70 a 150°C y, de manera muy particularmente preferida, de 60 a 80°C antes de que se inyecte en el espacio intermedio la mezcla reactiva.

40 La temperatura a la que tiene lugar el endurecimiento térmico de la mezcla reactiva depende del tipo de iniciador térmico. De particular interés son, en especial, procedimientos en los que el endurecimiento térmico tiene lugar en el molde de colada por inyección preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 95 a 180°C, preferiblemente de 100 a 140°C y, de manera muy particularmente preferida, en el intervalo de 105 a 130°C. En el caso de que la temperatura sea demasiado elevada en el endurecimiento térmico, puede aparecer una formación de grietas. En el caso de temperaturas demasiado bajas, el revestimiento muestra muchas veces una adherencia demasiado elevada al metal de la herramienta de colada por inyección, pudiendo mejorarse en parte también la resistencia al rayado mediante una temperatura superior durante el endurecimiento térmico. Los intervalos previamente expuestos se han manifestado como particularmente convenientes, sin que con ello deba tener lugar una limitación.

45 De acuerdo con la invención, para el endurecimiento de la mezcla reactiva se aumenta la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección. De manera sorprendente, con ello se consigue un endurecimiento del revestimiento, sin que se afecte de forma negativa sobre el cuerpo moldeado obtenido en un principio. De manera particularmente ventajosa, el molde de colada por inyección se calienta sólo en parte para el endurecimiento del revestimiento. Conforme a una variación conveniente, se calienta ventajosamente una parte del molde de colada por inyección que se encuentra en contacto con la mezcla reactiva, y no se calienta una parte del molde de colada por  
50 inyección que no se encuentra en contacto con la mezcla reactiva.

55 A este respecto, se debe tener en cuenta que la expresión aquí utilizada "molde de colada por inyección" es conocida en el mundo científico. Por dicha expresión se entiende, por lo general, la parte de una instalación de colada por inyección que es necesaria para la conformación. Esta parte forma una cavidad que puede ser rellenada con masa de moldeo. Después del enfriamiento de la masa de moldeo, el molde de colada por inyección puede ser abierto sin destruirlo, de modo que el cuerpo moldeado obtenido puede ser retirado del molde de colada por inyección. Por lo tanto, el molde de colada por inyección comprende habitualmente partes móviles que hacen posible

una apertura de este tipo. Para la conformación, el molde de colada por inyección presenta habitualmente una parte metálica que entra en contacto con la masa de moldeo, de modo que esta parte o bien la superficie de esta parte es de importancia decisiva para la conformación. Para los fines de acuerdo con la invención, bajo la expresión molde de colada por inyección se entiende, en particular, la parte conformadora, pudiendo estar compuesta ésta también de varias partes. El calentamiento precedentemente expuesto significa que la parte del molde de colada por inyección que está en contacto con la mezcla reactiva se calienta de manera lo más selectivamente activa posible. Esto puede tener lugar, en particular, mediante inducción, mediante flujo de corriente o mediante elementos calefactores que están en contacto con esta parte del molde de colada por inyección. El que otras partes del molde de colada por inyección puedan ser asimismo calentadas mediante este calentamiento mediante transferencia térmica no es de importancia para ello, ya que, por lo general, se crea un gradiente de calor, presentando la superficie del molde de colada por inyección que se encuentra en contacto con la mezcla reactiva una temperatura mayor que la superficie del molde de colada por inyección que no se encuentra en contacto con la mezcla reactiva.

Preferiblemente, la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección se aumenta en al menos 5°C, de manera particularmente preferida en al menos 20°C y de manera muy particularmente preferida en al menos 30°C. En el caso de un calentamiento mediante un elemento calefactor indirecto, estos datos se refieren, en particular, a la temperatura que presenta un elemento calefactor que está en contacto con al menos una parte del molde de colada por inyección y que calienta a éste. En el caso de calentamiento mediante inducción o de una corriente conducida a través del molde de colada por inyección, estos datos se refieren a la temperatura máxima que presenta el molde de colada por inyección.

Este aumento de la temperatura puede alcanzarse preferiblemente dentro un breve espacio de tiempo. Preferiblemente, este aumento de la temperatura puede tener lugar en el espacio de 1 minuto, de manera particularmente preferida en el espacio de 30 segundos y, de manera muy particularmente preferida, en el espacio de 5 segundos. En este caso, se desean tiempos particularmente cortos, estando delimitados éstos, sin embargo, por las circunstancias técnicas.

El molde de colada por inyección puede ser calentado antes, durante o después de la inyección de la mezcla reactiva. Ventajas particulares pueden alcanzarse, en especial, debido a que con el calentamiento del molde de colada por inyección se comienza ya antes o durante la inyección de la mezcla reactiva. Preferiblemente, el máximo de la potencia de caldeo a través de la cual se calienta la superficie del molde de colada por inyección orientada hacia la parte moldeada, se encuentra preferiblemente dentro de un intervalo que comienza en el instante de la temperatura mínima del cuerpo moldeado no revestido y que finaliza en menos de 3 segundos, preferiblemente en menos de 1 segundo después de la inyección de la mezcla reactiva. De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, el máximo de la potencia de caldeo mediante la cual se calienta la superficie del molde de colada por inyección orientada hacia la parte moldeada, puede alcanzarse antes o durante la inyección de la mezcla reactiva. Mediante esta ejecución, se consigue, de manera particularmente sorprendente, obtener superficies con pocas grietas en las partes moldeadas que se pueden desmoldear de manera particularmente fácil.

Además, el comienzo y la velocidad de la polimerización (endurecimiento) de la mezcla reactiva se pueden ajustar mediante la elección del tipo y de la proporción del iniciador térmico así como mediante la elección de la temperatura de la herramienta. Además de ello, el comienzo del endurecimiento puede controlarse mediante la elección de los (met)acrilatos polifuncionales contenidos en la mezcla de reacción.

De acuerdo con una variación conveniente del procedimiento de acuerdo con la invención, una mezcla reactiva previamente endurecida puede endurecerse después del endurecimiento térmico, mediante irradiación, a una temperatura en el intervalo de 0°C a 120°C, preferiblemente de 10°C a 40°C. Para ello, pueden emplearse fuentes de radiación habituales, en función del tipo de iniciador. Preferiblemente, el endurecimiento puede tener lugar en particular mediante irradiación UV, pudiendo encontrarse la longitud de onda de la fuente de radiación empleada, en particular, en el intervalo de 100 nm a 500 nm, preferiblemente de 200 a 400 nm.

Instalaciones que posibilitan, en principio, un revestimiento con una mezcla reactiva, se exponen, entre otros, en los documentos JP 11300776 y JP 2005074896 precedentemente descritos. Estas memorias de patente se incorporan en esta solicitud con fines de divulgación. No obstante, en estas memorias de patente no se describe ninguna de estas instalaciones en las que la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección pueda ser modificada en el espacio de 1 minuto en más de 10°C. Instalaciones de este tipo son nuevas y, por lo tanto, son objeto asimismo de la presente invención. Preferiblemente, la instalación posibilita una variación de la temperatura en al menos una parte del molde de colada por inyección en el espacio de 5 segundos en más de 10°C, de manera particularmente preferida en más de 20°C.

Estas ejecuciones se consiguen, entre otros, debido a que al menos una parte del molde de colada por inyección puede ser calentada mediante una corriente eléctrica. Instalaciones de colada por inyección con un molde de colada

por inyección eléctricamente caldeable se exponen, entre otros, en los documentos EP-A-1 065 037, WO 96/29188 y US 5.234.627, que se incorporan con fines de divulgación. En este caso, el calentamiento puede tener lugar directamente mediante calentamiento de la superficie con corriente eléctrica o, indirectamente, mediante inducción o un elemento calefactor que está unido con la superficie conformadora del molde de colada por inyección. En este caso, se prefieren procedimientos indirectos. Particularmente adecuado es un elemento calefactor cerámico o un elemento Peltier. En este caso, el molde de colada por inyección puede calentarse mediante uno o varios de los procedimientos previamente expuestos.

El calentamiento de un molde de colada por inyección mediante inducción se expone, entre otros, en la memoria de patente DE 201 21 777 U1. Para los fines de la divulgación, esta memoria de patente se incorpora en la presente solicitud.

Elementos Peltier son transformadores electrotérmicos que, en el caso de flujo de corriente, crean una diferencia de temperaturas o, en el caso de una diferencia de temperaturas, crean un flujo de corriente. Una abreviatura habitual para elementos de Peltier y refrigerantes Peltier es TEC (del inglés Thermoelectric Cooler). Estos elementos pueden obtenerse en el comercio.

Elementos calefactores cerámicos comprenden un material cerámico que puede ser calentado mediante corriente eléctrica. Material cerámico designa en este caso materiales inorgánicos que pueden comprender, entre otros, óxidos, nitruros y sustancias similares. Ejemplos de materiales de este tipo se dan, entre otros, en los documentos WO 00/34205, DE 35 12 483, DE 35 19 437 y DE 37 34 274. Estas memorias de patente se incorporan en esta solicitud con fines de divulgación.

Conforme a una forma de realización particular, la tobera de inyección, a través de la cual se inyecta la mezcla reactiva en el molde de colada por inyección, puede estar dotada de un elemento Peltier. Con ello, se consiguen ventajas sorprendentes en relación con las duraciones de la instalación. Esto se puede conseguir, en particular, debido a que se calienta la cara de la tobera orientada hacia el molde de colada por inyección y se enfría la cara de la tobera alejada del molde de colada por inyección.

Una instalación preferida para llevar a cabo el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una refrigeración a través de la cual se puede enfriar al menos una parte del molde de colada por inyección. La refrigeración puede tener lugar, en particular, mediante agentes refrigerantes conocidos, por ejemplo aire, agua o medios similares. Preferiblemente, el agente refrigerante se conduce a través de canales que discurren en la proximidad del molde de colada por inyección caldeado. En el caso de un calentamiento del molde de colada por inyección mediante inducción, los canales de refrigeración pueden discurrir directamente a través del molde de colada por inyección o pueden estar previstos en la superficie que está dispuesta frente a la superficie del molde de colada por inyección con el que se conforma la pieza moldeada de material sintético. En el caso de un calentamiento indirecto del molde de colada por inyección, por ejemplo mediante elementos cerámicos o mediante elementos Peltier, canales de agente refrigerante pueden estar previstos entre el elemento calefactor y la superficie del molde de colada por inyección con el que se conforma la pieza moldeada de material sintético. En el caso de que el molde de colada por inyección sea calentado directamente mediante corriente eléctrica, los canales de agente refrigerante pueden discurrir directamente a través del molde de colada por inyección o pueden estar previstos en la superficie que está dispuesta enfrentada a la superficie del molde de colada por inyección con la que se conforma la pieza moldeada de material sintético.

La presente invención proporciona, en particular, cuerpos moldeados revestidos que presentan un perfil de propiedades extraordinario y, por lo tanto, pueden ser empleados de múltiples maneras.

El cuerpo moldeado se distingue, en particular, por una elevada resistencia al rayado que puede ser determinada, por ejemplo, con un ensayo de la rueda de fricción. De particular interés son, en especial, cuerpos moldeados transparentes revestidos, cuyo valor de opacidad después de un ensayo de resistencia al rayado conforme a la norma ASTM 1044 (12/05) (carga 500 g, número de ciclos = 100) aumenta a lo sumo 10%, de manera particularmente preferida a lo sumo 6% y, de manera muy particularmente preferida, a lo sumo 3%. La resistencia al rayado conforme a ASTM 1044 (12/05) (carga 500 g, número de ciclos = 100) puede medirse, además de ello, mediante la disminución del brillo a 20°. En este caso, cuerpos moldeados revestidos preferidos muestran una disminución del brillo a 20° después de un ensayo de resistencia al rayado conforme a la norma ASTM 1044 (12/05) (carga 500 g, número de ciclos = 100) de a lo sumo 10%, de manera particularmente preferida de a lo sumo 6% y, de manera muy particularmente preferida, de a lo sumo 3%. La disminución del brillo a 20° puede determinarse según la norma DIN EN ISO 2813. Mediante la determinación de una variación del brillo puede medirse, por ejemplo, la resistencia al rayado de cuerpos moldeados coloreados o de revestimientos coloreados.

Además de ello, los cuerpos moldeados de acuerdo con la invención muestran una extraordinaria adherencia del

revestimiento, la cual puede ser examinada conforme al ensayo de corte enrejado. Para ello, el revestimiento se raspa en forma de cruz y, con ello, se subdivide en segmentos individuales a modo de un tablero de ajedrez. En general, en este caso, se forman al menos 20 segmentos individuales, preferiblemente al menos 25 segmentos individuales. La distancia entre las líneas asciende en este caso a aproximadamente 1 mm. Luego se pega una cinta adhesiva de 25 mm y se retira de nuevo. La fuerza de desprendimiento de la cinta adhesiva por  $\text{cm}^2$ , medida conforme a la norma DIN EN ISO 2409, asciende aprox. a 10 N por cada anchura de 25 mm. Para llevar a cabo el ensayo puede utilizarse, por ejemplo, una cinta adhesiva que se puede adquirir bajo la denominación comercial Tipo 4104 de la razón social Tesa. Preferiblemente, los cuerpos moldeados revestidos alcanzan una valoración conforme al ensayo de corte enrejado de a lo sumo 1, de manera particularmente preferida de 0. Una valoración de 1 la consiguen los cuerpos moldeados revestidos en el caso de que no se desprenda esencialmente más del 5% de los segmentos individuales. En el caso de que ninguno de los segmentos individuales (0%) se desprenda, los cuerpos moldeados revestidos alcanzan una valoración de 0.

Además de ello, revestimientos preferidos están exentos de grietas y muestran una elevada estabilidad frente a los productos químicos. Así, los revestimientos resisten en particular etanol, etanol/agua (70/30), gasolina, pancreatina, ácido sulfúrico (al 1%), no formándose grietas por tensión alguna mediante el contacto con estos compuestos.

Cuerpos moldeados preferidos pueden presentar un módulo E mayor que o igual a 1200 MPa, preferiblemente mayor que o igual a 1600 MPa conforme a la norma ISO 527 (a 1 mm/min). Además de ello, cuerpos moldeados de acuerdo con la invención pueden mostrar una tenacidad al impacto según Charpy mayor que o igual a 10  $\text{kJ/m}^2$ , preferiblemente mayor que o igual a 15  $\text{kJ/m}^2$  conforme a la norma ISO179.

Además de ello, pueden crearse materiales sintéticos con resistencias a la tracción mayores que o iguales a 55, preferiblemente mayores que o iguales a 60 conforme a la norma DIN 53 455-1-3 (a 1 mm/min), que presentan una extraordinaria resistencia al rayado.

Particularmente sorprendente es que el cuerpo moldeado resistente al rayado puede presentar un grado de transmisión  $\tau_{D65} \geq 88\%$ , preferiblemente  $\geq 90\%$  conforme a la norma DIN 5036, Parte 3. Mediante las propiedades mecánicas y/u ópticas del cuerpo moldeado precedentemente recogidas no debe tener lugar limitación alguna de la invención. Estos datos sirven más bien para explicar las propiedades particularmente extraordinarias del cuerpo moldeado que pueden alcanzarse al mismo tiempo con una buena resistencia al rayado.

Además de ello, los cuerpos moldeados de la presente invención pueden mostrar una extraordinaria estabilidad frente a la intemperie. Así, la estabilidad frente a la intemperie conforme al test del xenón es preferiblemente de al menos 1.000 horas, de manera particularmente preferida de al menos 2.000 horas. Esta estabilidad puede determinarse, por ejemplo, mediante una ligera disminución de la transmisión o mediante una ligera disminución de la resistencia al rayado. De particular interés son en especial cuerpos moldeados revestidos, cuya transmisión después de 2.000 horas de irradiación con xenón disminuya a lo sumo en un 10%, de manera particularmente preferida a lo sumo en un 5%, referido al valor de transmisión al comienzo de la irradiación. Además de ello, cuerpos moldeados preferidos pueden mostrar un aumento del valor de la opacidad después de un ensayo de resistencia al rayado conforme a la norma ASTM 1044 (12/05) (carga 500 g, número de ciclos = 100) de a lo sumo 25%, de manera particularmente preferida a lo sumo 15% después de una irradiación con xenón de 2.000 horas. Además de ello, la determinación de la resistencia al rayado después de una irradiación con xenón puede ser también posible a través de la disminución del brillo. En este caso, cuerpos moldeados revestidos preferidos muestran una disminución del brillo a 20° después de un ensayo de resistencia al rayado conforme a la norma ASTM 1044 (12/05) (carga 500 g, número de ciclos = 100) de a lo sumo 25%, de manera particularmente preferida a lo sumo 20% y, de manera muy particularmente preferida, de a lo sumo 15% después de una irradiación con xenón de 2.000 horas.

Además de ello, revestimientos preferidos que se obtuvieron con un agente de revestimiento de acuerdo con la invención, muestran una elevada estabilidad en un ensayo de cambio climatológico, manifestándose sólo una escasa formación de grietas a pesar de una deformación del cuerpo base. Preferiblemente, para llevar a cabo el ensayo de cambio climatológico puede emplearse el programa de carga representado en el documento "BMW PR 303 – Parte d".

## REIVINDICACIONES

- 5 1.- Procedimiento para la producción de cuerpos moldeados revestidos, en el que se inyecta una masa de moldeo en un molde de colada por inyección y se enfría, obteniéndose un cuerpo moldeado, el molde de colada por inyección se modifica de manera que resulte un espacio intermedio entre la superficie del cuerpo moldeado a revestir y la superficie interior del molde de colada por inyección, el espacio intermedio resultante se rellena mediante colada por inyección con una mezcla reactiva, caracterizado porque para el endurecimiento de la mezcla reactiva se eleva la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección en el espacio de 1 minuto en al menos 5°C.
- 10 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque se calienta una parte del molde de colada por inyección que entra en contacto con la mezcla reactiva, y no se calienta una parte del molde de colada por inyección que no entra en contacto con la mezcla reactiva.
- 15 3.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección se aumenta en al menos 5°C, preferiblemente en al menos 30°C.
- 20 4.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa de moldeo comprende al menos 50% en peso de poli(metacrilato de metilo), polimetacrilmetilimida y/o copolímeros de poli(metacrilato de metilo).
- 25 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende al menos 40% en peso, preferiblemente al menos 60% en peso de (met)acrilatos con al menos dos dobles enlaces.
- 6.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende al menos un (met)acrilato con tres o más dobles enlaces y/o porque la proporción de (met)acrilatos con tres o más dobles enlaces asciende al menos a 25% en peso, referido al peso de la mezcla reactiva.
- 30 7.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla reactiva presenta una viscosidad dinámica en el intervalo de 1 a 200 mPa\*s a 25°C.
- 8.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla reactiva comprende 0,03% en peso a 5% en peso de iniciador térmico y/o 0,01% en peso a 3% en peso de fotoiniciador, en cada caso referido al peso de la mezcla reactiva.
- 35 9.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el grosor del revestimiento se encuentra en el intervalo de 5 µm a 75 µm.
- 40 10.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la masa de moldeo se inyecta en el molde de colada por inyección a una temperatura en el intervalo de 220 a 330°C y/o porque la masa de moldeo se enfría hasta una temperatura en el intervalo de 70 a 150°C, preferiblemente de 70 a 90°C, antes de que se inyecte la mezcla reactiva en el espacio intermedio.
- 45 11.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla reactiva se endurece térmicamente en el molde de colada por inyección a una temperatura en el intervalo de 95 a 180°C, preferiblemente de 100 a 140°C.
- 50 12.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque la mezcla reactiva térmicamente endurecida se endurece a una temperatura en el intervalo de 10 a 40°C mediante radiación, preferiblemente mediante radiación UV.
- 55 13.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque al menos una parte del molde de colada por inyección se calienta mediante una corriente eléctrica.
- 60 14.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el máximo de la potencia de caldeo, mediante la cual se calienta la superficie del molde de colada por inyección orientada hacia la pieza de moldeo, se encuentra dentro de un intervalo que comienza en el instante de la temperatura mínima del cuerpo moldeado no revestido y que finaliza menos de 1 segundo después de la inyección de la mezcla reactiva.
- 15.- Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque el máximo de la potencia de caldeo mediante la cual se calienta la superficie del molde de colada por inyección orientada hacia la

pieza moldeada, se alcanza antes o durante la inyección de la mezcla reactiva.

5 16.- Instalación para llevar a cabo un procedimiento según al menos una de las reivindicaciones 1 a 15, en donde la instalación presenta un molde de colada por inyección variable, caracterizada porque la instalación está configurada de modo que la temperatura de al menos una parte del molde de colada por inyección puede ser variada en el espacio de 1 minuto en más de 10°C.

10 17.- Instalación según la reivindicación 16, caracterizada porque la tobera de inyección, a través de la cual se inyecta la mezcla reactiva en el molde de colada por inyección, está dotada de un elemento Peltier.

18.- Instalación según la reivindicación 16, caracterizada porque el molde de colada por inyección puede ser calentado mediante inducción, un elemento de caldeo cerámico o un elemento Peltier, y/o porque puede ser enfriada al menos una parte del molde de colada por inyección.