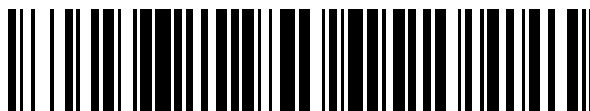


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 560**

51 Int. Cl.:
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/30 (2006.01)
B32B 27/40 (2006.01)
B29C 45/16 (2006.01)
B29C 59/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06724857 .5**
96 Fecha de presentación: **21.02.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1855880**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Artículo que contiene poliestireno y poliuretano termoplástico**

30 Prioridad:
22.02.2005 DE 102005008260

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
11.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
11.06.2012

73 Titular/es:
BASF SE
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:
HILMER, Klaus y
HOFFMANN, Leo

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 382 560 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

Artículo que contiene poliestireno y poliuretano termoplástico.

La invención se refiere a artículos que comprenden poliestireno y poliuretano termoplástico adheridos sin adhesivos químicos, preferiblemente a artículos que contienen artículos a base de poliuretano termoplástico adheridos con artículos a base de poliestireno. "Sin adhesivos químicos" significa en tal caso que entre el poliuretano termoplástico y el poliestireno no hay otros componentes (adhesivos), es decir no hay componentes que se diferencien del poliestireno y del poliuretano termoplástico, principalmente no hay pegamento. En el artículo de la invención, los componentes poliestireno y poliuretano termoplástico se encuentran separados pero adheridos entre sí. De esta manera, los artículos de la invención no se basan en una mezcla que contiene poliestireno y poliuretano termoplástico. Además, la invención se refiere a procesos para la producción de un artículo que contiene poliuretano termoplástico y poliestireno, donde la superficie de un artículo de poliestireno se trata con plasma y a continuación el poliuretano termoplástico, preferiblemente en estado fundido, se pone en contacto con la superficie tratada con plasma, preferiblemente por medio de moldeamiento por inyección. Además, la invención se refiere a artículos que pueden obtenerse de este modo y que contienen poliuretano termoplástico y poliestireno.

Materiales sintéticos termoplásticos son materiales sintéticos que permanecen termoplásticos cuando se calientan y se enfrían repetidamente en el rango de temperaturas típico para el procesamiento y la aplicación del material. Por termoplástico se entiende la propiedad de un material sintético, en un rango de temperaturas típico para el mismo, de repetidamente ablandarse al calor y endurecerse al frío y en estado ablandado repetidamente poder moldearse en productos semiterminados o en objetos, mediante flujo como pieza moldeada, extrudida o modificada. En la industria los materiales sintéticos termoplásticos son ampliamente difundidos y se encuentran en forma de fibras, planchas, láminas, cuerpos moldeados, botellas, revestimientos, empaques, etc.

Para muchas aplicaciones es deseable combinar diversos materiales termoplásticos en un artículo. Las razones de esto resultan de los diversos requerimientos que hay para la superficie, por ejemplo respecto de la sensación al tacto y de la óptica, por un lado y por otro lado para la firmeza o rigidez (sellamientos) del artículo. Para la combinación adherente de diversos materiales sintéticos termoplásticos se conoce cómo unir por adhesión diferentes plásticos entre sí mediante moldeamiento directo en el moldeado por inyección de componentes múltiples, por ejemplo moldeado por inyección de dos componentes. (Moldeamiento por inyección ≥ 2 -C). Sobre la promoción de la adhesión, se han hecho recomendaciones para este propósito en DE-B 103 08 727, DEA 103 08 989 así como por parte de Simon Amesöder et al., Kunststoffe 9/2003, páginas 124 a 129, para determinadas combinaciones de materiales tratar la superficie de uno de los componentes con plasma y a continuación inyectar el otro componente sobre esta superficie tratada con plasma.

La desventaja de las enseñanzas conocidas hasta ahora son combinaciones de materiales insatisfactorias para muchas aplicaciones. De esta manera, justamente las combinaciones de materiales en las que se proporciona un soporte sólido, rígido, lo más económico posible, con una superficie optimizada respecto de la sensación al tacto, la óptica, la función y preferiblemente también la resistencia a la abrasión, representan combinaciones particularmente interesantes y deseables.

El objetivo de la presente invención era, de esta manera, desarrollar una combinación de materiales adherente en la que un soporte tan ventajoso como posible, que posee preferiblemente muy buenas propiedades mecánicas, principalmente una alta resistencia a la abrasión, se une por adhesión con un material que dispone de una muy buena sensación al tacto (háptica), óptica y preferiblemente también resistencia a rasguños. En tal caso, el elemento compuesto debe distinguirse por una fabricación eficiente y efectiva, así como por una adherencia extremadamente buena incluso sin el empleo de adhesivos.

Estos objetivos pudieron lograrse por los artículos descritos al inicio.

Los artículos de la invención se distinguen porque un material sintético que es capaz de procesarse termoplásticamente, adecuado de manera excelente como material de soporte, es decir el poliestireno, se une directamente por adherencia con un material sintético termoplástico, muy precioso por su óptica y háptica, aquí el poliuretano termoplástico. Un elemento compuesto de este tipo, de poliestireno y poliuretano termoplástico no se conocía hasta la fecha y principalmente no era accesible sin un promotor de adhesión químico. Esta combinación de materiales abre justamente nuevas posibilidades de perfeccionamiento, cualitativas, hasta ahora no conocidas para muchas aplicaciones, por su unión directa por adhesión, es decir sin usar promotores de adhesión químicos, solventes, principalmente pegamentos. De acuerdo con la invención, como artículos se prefieren cubiertas selladas, carcasas selladas, agarraderas, pomos de palancas de cambios, cubiertas y hormas con protección anti-raqueteo moldeada por inyección, carcasas con protección anti-impacto, anti-colisión y anti-desgaste (carcasa para aspiradoras con bordes resistentes a la colisión, carcasas para podadoras). Precisamente en el caso de estos artículos es posible, de acuerdo con la invención, usar poliuretano termoplástico para "perfeccionar" la superficie de un termoplástico, poliestireno, que es muy bien adecuado como soporte, respecto de sus propiedades mecánicas, y emplear este de acuerdo con la invención sin adhesivos químicos y/o solventes y sin otros pasos complicados. Esto ofrece al poliuretano termoplástico la ventaja de una háptica perfeccionada, en cuyo caso, además, puede producirse una superficie ópticamente de lujo porque el TPU tiene un muy buen desempeño de reproducción de las

superficies del molde herramienta. El TPU se distingue además por un muy bajo nivel de ensuciamiento y puede variar en términos de color en rangos amplios mediante colorantes concentrados. Por esto se prefieren artículos según la invención en los que el poliuretano termoplástico constituye la superficie visible.

5 Los artículos de la invención son artículos moldeados por inyección de varios componentes, preferible de dos componentes; es decir, artículos que se producen en el moldeamiento por inyección de varios componentes, preferiblemente moldeamiento por inyección de dos componentes. El moldeamiento por inyección de dos componentes es conocido en términos generales para otras combinaciones de materiales y se describe de forma variada. Usualmente se inyecta un componente a un molde herramienta y a continuación se inyecta el segundo componente. La inserción de un componente, preferible de un artículo a base de poliestireno, a una herramienta de molde y el moldeamiento por inyección que va a continuación sobre la superficie tratada con plasma del artículo de polipropileno puede realizarse de manera alternativa.

Como poliuretano termoplástico según la invención se prefiere un poliuretano termoplástico con una dureza Shore de 45 A a 80 A, una resistencia a la tracción según DIN 53504 de más de 15 MPa, una resistencia a la propagación de rotura según DIN 53515 de más de 30 N/mm y una abrasión según DIN 53516 de menos de 250 mm³.

15 Los artículos de la invención también se caracterizan principalmente por la excelente adherencia entre el poliestireno y el poliuretano termoplástico. Por esto, también se prefieren principalmente artículos en los que la resistencia a pelarse según DIN EN 1464 es de al menos 1 N/mm, preferiblemente de al menos 2 N/mm.

Otro objetivo consistía en desarrollar un método lo más eficiente y efectivo posible con el cual pudieran prepararse los artículos descritos al principio, principalmente con el que pueda lograrse la unión adherida con medios sencillos.

20 Este objetivo pudo lograrse mediante el proceso para la producción de un artículo que contiene poliuretano termoplástico y poliestireno, preferiblemente artículos que contienen poliuretano termoplástico y poliestireno unidos por adherencia sin adhesivos químicos, en cuyo caso se trata con plasma la superficie de un artículo de poliestireno y a continuación se pone en contacto el poliuretano termoplástico, preferiblemente en estado fundido, con la superficie tratada con plasma, preferiblemente mediante moldeamiento por inyección. Particularmente se prefiere de esta manera aplicar, principalmente moldear, el segundo componente por medio de moldeamiento por inyección sobre la superficie tratada con plasma del primer componente.

Mediante este proceso de la invención es posible por primera vez lograr sin adhesivos químicos una unión por adhesión entre poliestireno y poliuretano termoplástico. El hecho que esto se logre simultáneamente por medio de un proceso efectivo y eficiente es de ventaja adicional. En tal caso, el proceso de la invención, es decir, la promoción de adherencia por medio de tratamiento con plasma, puede emplearse en procesos conocidos generalmente para procesamiento termoplástico de materiales sintéticos. De esta manera, el tratamiento con plasma puede aplicarse, por ejemplo, sobre la superficie de láminas plásticas extrudidas, sobre las que a continuación se extrude, o preferiblemente se inyecta por moldeamiento por inyección, el otro material sintético. Además, es posible insertar un plástico, preferiblemente el poliestireno, como cuerpo moldeado en un molde de inyección, tratar con plasma y a continuación el otro plástico, preferiblemente el poliuretano termoplástico, inyectarlo sobre la superficie tratada con plasma. La superficie del poliestireno se trata preferiblemente con plasma y a continuación se aplica poliuretano termoplástico, preferiblemente se inyecta, sobre la superficie tratada con plasma del poliestireno por medio de moldeamiento por inyección.

40 Particularmente se prefiere el moldeamiento por inyección de dos componentes, en cuyo caso en el moldeamiento por inyección se produce un primer cuerpo inyectado en un único molde herramienta de inyección en un primer paso con poliestireno, a continuación la superficie de este primer cuerpo de inyección se trata con plasma y después se aplica, preferible se inyecta, poliuretano termoplástico por medio de moldeamiento por inyección a la superficie tratada con plasma del primer cuerpo moldeado por inyección. El moldeamiento por inyección, igualmente moldear por inyección varios componentes en un proceso directo, así como en el proceso de inserción en el que un artículo se inserta en un molde herramienta para moldeado por inyección es conocido en términos generales.

El tratamiento con plasma es conocido en general y se describe en los documentos citados al principio. Los aparatos para el tratamiento con plasma pueden obtenerse, por ejemplo, en Plasmatrete GmbH, Bisamweg 10, 33803 Steinhagen, así como en TIGRES Dr. Gerstenberg GmbH, Mühlenstraße 12, 25462 Rellingen.

50 Se prefiere generar un plasma por medio de descarga de alto voltaje en una fuente de plasma, este plasma se pone en contacto con la superficie de un componente, preferible con la del poliestireno, por medio de una boquilla de plasma y la fuente de plasma se mueve a una distancia entre 2 mm y 25 mm con una velocidad entre 0,1 m/min y 400 m/min, preferible entre 0,1 m/min y 200 m/min, particularmente preferible entre 0,2 m/min y 50 m/min en relación con la superficie del componente que se trata con plasma. El plasma se transporta preferiblemente a través de una corriente de gas a lo largo del tramo de descarga sobre la superficie del termoplástico a tratarse. Como partículas activadas del plasma que prepara la superficie del plástico para la adhesión pueden mencionarse principalmente iones, electrones, radicales y fotones. El tratamiento con plasma dura preferiblemente entre 1 ms y 100 s. Como gases pueden emplearse oxígeno, nitrógeno, dióxido de carbono y mezclas de los gases mencionados, preferiblemente aire, principalmente aire comprimido. El flujo del gas puede ser de hasta 2 m³/h por boquilla. La

frecuencia de trabajo puede estar entre 10 y 30 kHz. El voltaje de excitación o el voltaje de los electrones puede alcanzar entre 5 y 10 kV. Se consideran boquillas de plasma estacionarias o rotantes. La temperatura de la superficie del componente puede estar entre 5°C y 250°C, preferiblemente entre 5°C y 200°C.

5 El moldeamiento por inyección de materiales sintéticos termoplásticos es conocido en términos generales y también se describe de manera diversa principalmente para poliestireno y poliuretano termoplástico. De esta manera, el principio del moldeamiento por inyección de dos componentes (2-C-) se representa en la ilustración 2 en Simon Amesöder et al., *Kunststoffe* 9/2003, páginas 124 a 129.

10 La temperatura durante el moldeamiento por inyección de poliuretano termoplástico está entre 140 y 250°C, particularmente preferible entre 160 y 230°C. TPUs se procesan de la manera más suave posible. Las temperaturas pueden adaptarse según las durezas. La velocidad circular durante la plastificación es preferiblemente de menos o igual a 0,2 m/s, la presión de retención está preferiblemente entre 30 a 200 bar. La velocidad inyección es preferiblemente lo más baja posible con el fin de mantener bajo el estrés de corte. El tiempo de refrigeración se selecciona preferiblemente lo suficientemente largo, en cuyo caso la compresión final está entre 30 y 80 % de la presión de inyección. Los moldes se acondicionan térmicamente a una temperatura entre 30 y 70°C. La entrada de inyección se selecciona preferiblemente en el sitio más fuerte del componente. En caso de sobre-inyecciones bidimensionales es posible usar una cascada de puntos de entrada de inyección.

15 La temperatura al moldear por inyección el poliestireno se encuentra preferiblemente entre 200 y 280°C, particularmente preferible entre 200 y 260°C. Las temperaturas de máquina ajustadas pueden encontrarse entre 210 y 280°C, la sección de alimentación preferiblemente a 30-50°C. La presión de entrada a inyección es usualmente de 600-1600 bar. La compresión final se mantiene preferiblemente a 30-60% de la presión de inyección. Se plastifica preferiblemente con una velocidad circular del tornillo de hasta 1,3 m/s, aunque particularmente puede realizarse solo a una velocidad tal que el proceso de plastificación se acabe durante el tiempo de refrigeración. La presión de retención que se usa puede estar entre 50 y 150 bar. La entrada de inyección puede efectuarse preferiblemente en el sitio más fuerte del componente.

25 Sobre los dos componentes poliestireno y poliuretano termoplástico puede describirse, a manera de ejemplo, lo siguiente.

30 Como poliestireno puede emplearse poliestireno conocido por lo general. El poliestireno se describe, por ejemplo, en Römpp Chemie Lexikon, 9. Edición, página 3570 y siguientes, editorial Georg Thieme Verlag, Stuttgart. En tal caso se consideran principalmente polímeros que tienen las siguiente unidad estructural: $-\text{[CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{]}_n-$, en cuyo caso se selecciona de tal manera que el polímero presenta una masa molar, masa molar promedio en peso, de entre 170000 g/mol y 1000000 g/mol.

Además, como poliestireno también se consideran mezclas que contienen poliestireno, por ejemplo junto con otros materiales sintéticos termoplásticos, preferiblemente mezclas en las que el contenido de poliestireno es de al menos 50 % en peso, particularmente preferible de al menos 90 % en peso, principalmente de 100 % en peso.

35 El poliestireno son polímeros que tienen la siguiente unidad estructural: $-\text{[CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{]}_n-$, en cuyo caso n se selecciona de tal modo que el polímero tenga una masa molar, masa molar promedio en peso, de entre 170000 g/mol y 1000000 g/mol.

40 Poliuretanos termoplásticos, también denominados en este documento como TPU, y métodos para su preparación son conocidos en términos generales. En general los TPUs se preparan mediante reacción de (a) isocianatos con (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, usualmente con un peso molecular (Mw) de 500 a 10000, preferible 500 a 5000, particularmente preferible 800 a 3000 y (c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) aditivos usuales.

45 A continuación se describirán a manera de ejemplo componentes de partida y métodos para la preparación de poliuretanos preferidos. Los componentes (a), (b), (c) usados habitualmente en la preparación de los poliuretanos, así como opcionalmente (d) y/o (e), se describirán a continuación a manera de ejemplo:

50 a) como isocianatos orgánicos (a) pueden emplearse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, conocidos en términos generales, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/o octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianatos-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilen-diisocianat-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexan (isoforon-diisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-di-isocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetan-diisocianato, 2,2'-, 2,4'-y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenil-diisocianato, 1,2-difeniletandiisocianato y/o fenilendiisocianato. Se usa preferiblemente 4,4'-MDI. Para aplicaciones *powder-slush* (polvo-fango) también se prefieren, tal como se describió al principio, isocianatos alifáticos, particularmente se prefieren 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metilciclohexano (isoforon-diisocianato, IPDI) y/o hexametilendiisocianato (HDI), principalmente hexametilendiisocianato. Como ya se describió al principio, como isocianato (a) también pueden emplearse prepolímeros que tienen grupos isocianatos libres. El contenido de NCO de estos prepolímeros es preferiblemente de entre 10 y 25 %. Los prepolímeros pueden ofrecer la ventaja de que

debido a la reacción previa en la preparación de los prepolímeros se requiere un tiempo bajo de reacción en la preparación de los TPUs.

b) Como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos pueden emplearse los compuestos reactivos frente a isocianatos que son habituales, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatdiores, los cuales habitualmente se resumen bajo el término "polioles", con pesos moleculares entre 500 y 8000, preferible 600 a 6000, principalmente 800 a menos de 3000, y preferiblemente una funcionalidad media frente a los isocianatos de 1,8 a 2,3, preferible 1,9 a 2,2, principalmente 2. Preferiblemente se emplean polieterpolioles, por ejemplo aquellos a base de sustancias de inicio conocidas en términos generales y óxidos de alquileo habituales, por ejemplo óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno, preferiblemente polieteroles a base de óxido de propileno-1,2 y óxido de etileno y principalmente polioxitetrametilén-glicoles. Los polieteroles tienen la ventaja de que poseen una alta estabilidad a la hidrólisis que los poliesteroles.

Además, como polieteroles pueden usarse los llamados polieteroles poco insaturados. Por polioles poco insaturados se entienden en el contexto de esta invención principalmente polieteralcoholes con un contenido de compuestos insaturados de menos de 0,02 meg/g, preferiblemente de menos de 0,01 meg/g. Polieteralcoholes de este tipo se preparan la mayoría de las veces mediante adición de óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, a los dioles o trioles arriba descritos en presencia de catalizadores con alta actividad. Catalizadores de alta actividad de este tipo son, por ejemplo, hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro de múltiples metales, también denominados catalizadores DMC. Un catalizador DMC empleado con frecuencia es el hexacianocobaltato de cinc. El catalizador DMC puede dejarse después de la reacción en polieteralcohol, usualmente se retira, por ejemplo mediante sedimentación o filtración.

Además, pueden usarse polibutadiendiores con una masa molar de 500 - 10000 g/mol, preferible de 1000-5000 g/mol, principalmente de 2000 - 3000 g/mol. Los TPU's que se produjeron usando estos polioles, pueden entrecruzarse por radiación después del procesamiento termoplástico. Esto conduce, por ejemplo, a un desempeño mejorado a la combustión.

En lugar de un polioliol, también pueden usarse mezclas de diferentes polioles.

c) como agentes extensores de cadena (c) pueden emplearse, en general, compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos con un peso molecular de 50 a 499, preferiblemente compuestos bifuncionales, por ejemplo diaminas y/o alcanodiores con 2 a 10 átomos de C en el residuo de alquilo, principalmente 1,3-propandiol, butandiol-1,4, hexandiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono, preferiblemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, en cuyo caso también pueden emplearse mezclas de los extensores de cadena.

Particularmente preferible los componentes a) a c) son compuestos bifuncionales, es decir diisocianatos (a), polioles bifuncionales, preferiblemente polieteroles (b) y agentes extensores de cadena bifuncionales, preferiblemente dioles.

d) catalizadores adecuados que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO del diisocianato (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c), son conocidos según el estado de la técnica y representan aminas terciarias como, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilamino-etoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano y similares, así como principalmente compuestos organo-metálicos 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 dialquilo de estaño, ácidos carboxílicos alifáticos como diacetato de estaño dibutilo, dilaurato de estaño dibutilo o similares. Los catalizadores se emplean usualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de compuesto de polihidroxilo (b).

e) Además de los catalizadores (d) a los componentes estructurales (a) hasta (c) también pueden adicionarse productos adyuvantes y/o aditivos usuales (e). Pueden mencionarse, por ejemplo, agentes propelentes, sustancias tensioactivas, materiales de carga, agentes nucleantes, lubricantes y desmoldeantes, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo frente a la hidrólisis, la luz, el calor, o el desteñido, materiales de carga inorgánicos y/u orgánicos, productos ignífugos, productos de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metal. En una forma preferida de realización bajo el componente (e) también caen productos de protección frente a la hidrólisis, como por ejemplo carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular. De manera particularmente preferida el poliuretano termoplástico contiene en los materiales de la invención cianurato de melamina, el cual actúa como agente ignífugo. Se prefiere emplear cianurato de melamina en una cantidad entre 0,1 y 60 % en peso, particularmente preferible entre 5 y 40 % en peso, principalmente entre 15 y 25 % en peso, cada caso respecto del peso total del TPU. El poliuretano termoplástico contiene preferiblemente triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso respecto del peso total del poliuretano termoplástico. Como antioxidantes son adecuados en general sustancias que inhiben o impiden procesos de oxidación indeseados en el material sintético a proteger. En general, los antioxidantes se encuentran disponibles comercialmente. Ejemplos de antioxidantes son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, tiosinergistas, compuestos organofosforados del fósforo trivalente y *Hindered Amine Light Stabilizers* (aminas impedidas estabilizantes de luz). Ejemplos de fenoles estéricamente impedidos se encuentran en *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Munich,

2001 ([1]), pág. 98-107 y pág. 116-121. Ejemplos de aminas aromáticas se encuentran en [1] pág. 107-108. Ejemplos de tiosinergistas se dan en [1], pág. 104-105 y pág. 112-113. Ejemplos de fosfitos se encuentran en [1], pág. 109-112. Ejemplos de *Hindered Amine Light Stabilizer* se dan en [1], pág. 123-136. Para el uso son preferiblemente adecuados los antioxidantes fenólicos. En una forma preferida de realización los antioxidantes tienen, principalmente los antioxidantes fenólicos, una masa molecular mayor a 350 g/mol, particularmente preferible mayor a 700g/mol y una masa molecular máxima < 10000 g/mol, preferible < 3000 g/mol. Además, poseen preferiblemente un punto de fusión de menos de 180°C. Además, preferiblemente se usan antioxidantes que son amorfos o líquidos. Como componentes (i) también pueden usarse mezclas de dos o más antioxidantes.

Además de los componentes mencionados a), b) y c) y opcionalmente d) y e), también pueden usarse reguladores de cadena, usualmente con un peso molecular de 31 a 3000. Tales reguladores de cadena son compuestos que tienen solo grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, como por ejemplo alcoholes monohídricos, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida un comportamiento de flujo, principalmente en los TPUs. Los reguladores de cadena pueden emplearse en general en una cantidad de 0 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1 partes en peso respecto de 100 partes en peso del componente b) y caen según la definición bajo el componente (c).

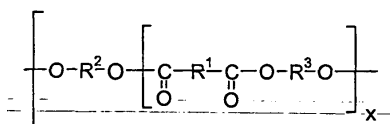
Todos los pesos moleculares mencionados en este documento tienen la unidad [g/mol].

Para ajustar la dureza de los TPUs pueden variarse los componentes estructurales (b) y (c) en proporciones molares relativamente amplias. Han demostrado buen resultado proporciones molares de componente (b) a agentes extensores de cadena (c) a emplearse en conjunto de 10 : 1 hasta 1 : 10, principalmente de 1 : 1 hasta 1 : 4, en cuyo caso la dureza de los TPUs se incrementa con el contenido creciente de (c).

Como poliuretano termoplástico se prefiere usar poliuretano termoplástico blando, libre de plastificante, preferiblemente con una dureza de hasta 90 Shore A, principalmente para aplicaciones en el campo de la háptica y de la óptica. En aplicaciones anti-desgaste y anti-colisión se consideran todos los TPUs de hasta 80 Shore D. En aplicaciones sensibles a hidrólisis han de preferirse éteres-TPU. En aplicaciones particularmente expuestas a la luz han de preferirse los TPUs alifáticos. El poliuretano termoplástico tiene preferiblemente un peso molecular promedio en número de al menos 40000 g/mol, particularmente preferible de al menos 80000 g/mol, principalmente de al menos 120000 g/mol.

Particularmente se prefiere que el poliuretano termoplástico tenga una dureza Shore de 45 A a 80 A, una resistencia a la tracción según DIN 53504 de más de 15 MPa, una resistencia a la propagación de rotura según DIN 53515 mayor a 30 N/mm y una abrasión según DIN 53516 menor a 250 mm³.

Debido a su particularmente buena adherencia se prefieren TPUs según la WO 03/014179. Las siguientes realizaciones hasta los ejemplos se refieren a estos TPUs particularmente preferidos. Estos TPUs se adhieren particularmente bien puesto que las temperaturas de procesamiento son superiores que en el caso de los TPU "clásicos" con durezas comparables y en estas condiciones pueden lograrse las mejores fuerzas adhesivas. Estos TPUs particularmente preferidos pueden obtenerse preferiblemente por reacción de (a) isocianatos con (b1) poliesterdioles que tienen un punto de fusión mayor a 150°C, (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles cada caso con un punto de fusión menor a 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como opcionalmente (c) dioles con un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol. En tal caso se prefieren particularmente poliuretanos termoplásticos en los que la proporción molar de los dioles (c), que tienen un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol, al componente (b2) es menor a 0,2, particularmente preferible de 0,1 a 0,01. Particularmente se prefieren poliuretanos termoplásticos en los que los poliesterdioles (b1), que tienen un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol, tienen la siguiente unidad estructural (I):



Con los siguientes significados para R¹, R², y X:

R¹: esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferible un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un residuo aromático bivalente con 6 a 15 átomos de carbono, particularmente preferible con 6 a 12 átomos de carbono

R²: grupo de alquileo, opcionalmente con cadena ramificada, con 2 a 8 átomos de carbono, preferible 2 a 6, particularmente preferible 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R³: grupo alquileo opcionalmente con cadena ramificada que tiene 2 a 8 átomos de carbono, preferible 2 a 6, particularmente preferible 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

X: un número entero en el rango de 5 a 30. El punto de fusión preferido representado al inicio y/o el peso molecular preferido se refieren en esta forma preferida de realización a la unidad estructural (I) representada.

Por la expresión "punto de fusión" en este documento se entiende el máximo del pico de fusión de una curva de calentamiento que se ha medido con un aparato DSC comercialmente usual (por ejemplo, DSC 7 / empresa Perkin-Elmer).

Los pesos moleculares indicados en este documento representan los pesos moleculares promedio en número en [g/mol].

Estos poliuretanos termoplásticos particularmente preferidos pueden producirse preferiblemente haciendo reaccionar un poliéster termoplástico, preferiblemente de alto peso molecular, preferiblemente parcialmente cristalino, con un diol (c) y a continuación se hace reaccionar el producto de reacción de (i) que contiene (b1) poliesterdiol que tiene un punto de fusión mayor a 150°C así como opcionalmente (c) diol junto con (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles que tienen respectivamente un punto de fusión menor a 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como opcionalmente otros (c) dioles que tienen un peso molecular de 62 a 500 g/mol con (a) isocianato, opcionalmente en presencia de (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes.

En la reacción (ii) la proporción molar de los dioles (c), que tienen un peso molecular de 62 g/mol a 500 g/mol, al componente (b2) es preferiblemente menor a 0,2, más preferible de 0,1 a 0,01.

Mientras que mediante el paso (i) se hacen disponibles las fases duras para el producto final por el poliéster empleado en el paso (i), mediante el empleo del componente (b2) en el paso (ii) se efectúa la construcción de las fases blandas. La enseñanza técnica preferida consiste en fundir, preferiblemente en una extrusora de reacción, el poliéster con una estructura de fases duras sobresaliente, que se cristaliza bien y con un diol de bajo peso molecular primero se degrada en poliésteres más cortos con grupos hidroxilo libres. En tal caso permanece la alta tendencia original a cristalización del poliéster y puede utilizarse a continuación en una reacción que transcurre rápidamente con el fin de obtener TPU con las propiedades ventajosas, como son los altos valores de resistencia a la tracción, bajos valores de abrasión y, debido al alto y estrecho rango de fusión, altas resistencias a la deformación por calor y bajos remanentes de deformación por compresión. De esta manera, según el método preferido se degradan preferiblemente poliésteres termoplásticos, parcialmente cristalinos, preferiblemente de alto peso molecular, con dioles (c) de bajo peso molecular en condiciones adecuadas en un tiempo de reacción corto para producir poliesterdioles (b1) que cristalizan rápido, que por su parte se unen con otros poliesterdioles y/o polieterdioles y diisocianatos en cadenas poliméricas de alto peso molecular.

En tal caso, el poliéster termoplástico empleado tiene, es decir, antes de la reacción (i) con el diol (c), preferiblemente un peso molecular de 15000 g/mol a 40000 g/mol así como preferiblemente un punto de fusión mayor a 160°C, particularmente preferible de 170°C a 260°C.

Como producto de partida, es decir como poliéster que se hace reaccionar en el paso (i), preferiblemente en estado fundido, particularmente preferible a una temperatura de 230°C a 280°C preferible por una duración de 0,1 min a 4 min, particularmente preferible 0,3 min a 1 min con el o los diol(es) (c), pueden emplearse poliésteres termoplásticos, preferible parcialmente cristalinos, preferible con alto peso molecular, conocidos en términos generales, por ejemplo en forma granulada. Poliésteres adecuados se basan, por ejemplo, en ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo ácido láctico y/o ácido tereftálico así como dialcoholes alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo etandiol-1,2, butandiol-1,4 y/o hexandiol-1,6.

Particularmente se prefiere emplear como poliésteres: poli(ácido L-láctico) y/o poli(tereftalato de alquileo), por ejemplo polie(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de propileno), poli(tereftalato de butileno), principalmente poli(tereftalato de butileno).

La preparación de estos ésteres a partir de las sustancias de partida es conocida en términos generales para el experto en la materia y se ha descrito de manera diversa. Además, los poliésteres adecuados son comercialmente disponibles.

El poliéster termoplástico se funde preferiblemente a una temperatura de 180°C a 270°C. La reacción (i) con el diol (c) se realiza preferiblemente a una temperatura de 230°C a 280°C, preferible 240°C a 280°C.

Como diol (c) en el paso (i) para la reacción con el poliéster termoplástico y opcionalmente en el paso (ii) pueden emplearse dioles conocidos en general que tienen un peso molecular de 62 a 500 g/mol, por ejemplo los que se mencionan en un sitio más adelante, por ejemplo etilenglicol, 1,3-propandiol, 1,4-butandiol, 1,5-pentandiol, 1,6-hexandiol, heptandiol, octandiol, preferiblemente butan-1,4-diol y/o etan-1,2-diol.

La proporción de peso entre el poliéster termoplástico y el diol (c) en el paso (i) es habitualmente de 100 : 1,0 a 100 : 10, preferiblemente de 100 : 1,5 a 100 : 8,0.

5 La reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso de reacción (i) se realiza preferiblemente en presencia de catalizadores habituales, por ejemplo de aquellos que se describen en un sitio más adelante. Para esta reacción se emplean preferiblemente catalizadores a base de metales. La reacción se realiza preferiblemente en el paso (i) en presencia de 0,1 a 2 % en peso de catalizadores, respecto del peso del diol (c). La reacción en presencia de catalizadores de este tipo es ventajosa con el fin de que la reacción pueda realizarse en el tiempo de residencia corto disponible en el reactor, por ejemplo una extrusora de reacción.

Como catalizadores para este paso de reacción (i) se toman en consideración, por ejemplo: ortotitanato de tetrabutilo y/o dioctoato de estaño (II), preferiblemente dioctoato de estaño.

10 El poliesterdiol (b1) como producto de reacción de (i) tiene preferiblemente un peso molecular de 1000 g/mol a 5000 g/mol. El punto de fusión del poliesterdiol como producto de reacción de (i) es preferiblemente de 150°C a 260°C, principalmente 165 a 245°C, es decir que el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) contiene compuestos con el punto de fusión mencionado, los cuales se emplean en el paso (ii) subsiguiente.

15 Mediante la reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en el paso (i) se disocia la cadena polimérica del poliéster por el diol (c) mediante la transesterificación. El producto de la transesterificación del TPU tiene por esto grupos hidroxilo libres y en el paso adicional (ii) se sigue procesando para generar propiamente el producto, el TPU.

20 La reacción del producto de reacción del paso (i) en el paso (ii) se efectúa preferiblemente adicionando a) isocianato (a) y (b2) polieterdioles y/o poliesterdioles respectivamente con un punto de fusión menor a 150°C y un peso molecular de 501 a 8000 g/mol así como opcionalmente otros dioles (c) con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes al producto de reacción de (i). La reacción del producto de reacción con el isocianato se efectúa mediante los grupos extremos hidroxilo que se generan en el paso (i). La reacción en el paso (ii) se efectúa preferiblemente a una temperatura de 190 a 250°C, preferiblemente por una duración de 0,5 a 5 min, particularmente preferible de 0,5 a 2 min, preferible en una extrusora de reacción, particularmente preferible en la misma extrusora de reacción en la que también se ha realizado el paso (i). Por ejemplo, la reacción del paso (i) puede efectuarse en el primer tubo de una extrusora de reacción usual y más tarde, es decir en tubos que van después, luego de adicionar los componentes (a) y (b2), puede realizarse la reacción correspondiente del paso (ii). Por ejemplo, los primeros 30 a 50 % de la longitud de la extrusora de reacción pueden usarse para el paso (i) y los demás 50 a 70 % emplearse para el paso (ii).

25 La reacción en el paso (ii) se efectúa con un exceso de los grupos isocianato en comparación con los grupos reactivos frente a los isocianatos. Preferiblemente, en la reacción (ii) la proporción de los grupos isocianato a los grupos hidroxilo son de 1 : 1 hasta 1,2 : 1, particularmente preferible de 1,02 : 1 hasta 1,2 : 1.

30 Las reacciones (i) y (ii) se realizan preferiblemente en una extrusora de reacción conocida generalmente. Extrusoras de reacción de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos empresariales de Werner & Pfleiderer o en la DE-A 2 302 564.

35 El proceso preferido se realiza preferiblemente de tal modo que en el primer tubo de una extrusora de reacción se dosifica al menos un poliéster termoplástico, por ejemplo poli(tereftalato de butileno), y se funde a temperaturas preferidas entre 180°C a 270°C, preferidas de 240°C a 270°C, en un tubo siguiente se adiciona un diol (c), por ejemplo butanodiol, y preferiblemente un catalizador de transesterificación, a temperaturas entre 240°C a 280°C se degrada el poliéster por el diol (c) en oligómeros de poliéster con grupos hidroxilo y pesos moleculares entre 1000 a 5000 g/mol, en un tubo siguiente se dosifica isocianato (a) y (b2) compuestos reactivos con isocianatos que tienen un peso molecular de 501 a 8000 g/mol, así como opcionalmente (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500, (d) catalizadores y/o (e) adyuvantes y a continuación a temperaturas de 190 a 250°C se realiza la síntesis para producir los poliuretanos termoplásticos preferidos.

40 En el paso (ii), a excepción de los (c) dioles contenidos en el producto de reacción de (i), que tienen un peso molecular de 62 a 500, preferiblemente no se introducen (c) dioles con un peso molecular de 62 a 500.

45 La extrusora de reacción tiene en la zona en la que el poliéster termoplástico se funde preferiblemente bloques para amasar neutrales y/o que impulsan en reversa y elementos que impulsan en reversa, así como en la zona en la que el poliéster termoplástico reacciona con el diol, tiene preferiblemente elementos de mezcla de tornillo, discos dentados y/o elementos de mezcla dentados en combinación con elementos de impulso en reversa.

50 Después de la extrusora de reacción, el material fundido transparente se introduce por medio de una bomba con rueda dentada a una granulación bajo agua y se granula.

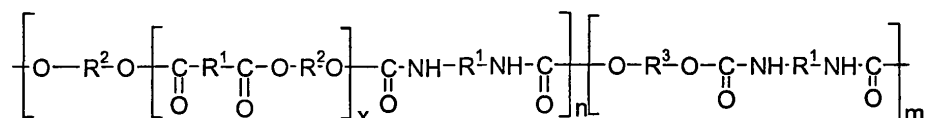
55 Los poliuretanos termoplásticos particularmente preferidos muestran material fundido ópticamente transparente, de una fase, el cual se solidifica rápidamente y a causa de la fase dura de poliéster parcialmente cristalina se forman cuerpos moldeables débilmente opacos hasta blancos-no transparentes. El rápido comportamiento de solidificación es una ventaja decisiva para las formulaciones conocidas y procesos de producción para poliuretano termoplásticos. El rápido comportamiento de solidificación se acentúa de tal modo que productos con durezas de 50 a 60 Shore A pueden procesarse en moldeamiento por inyección con tiempos cíclicos de menos de 35 s. También en la extrusión,

por ejemplo en el caso de producción de láminas sopladas, no aparece problema alguno típico para PTU como pegado o bloqueo de las películas o de las cámaras de aire.

- 5 El contenido del poliéster termoplástico en el producto final, es decir, en el poliuretano termoplástico, es preferiblemente de 5 a 75 % en peso. Los poliuretanos termoplásticos preferidos representan de manera particularmente preferida productos de la reacción de una mezcla que contiene 10 a 70 % en peso del producto de reacción de (i), 10 a 80 % en peso de (b2) y 10 a 20 % en peso de (a), en cuyo caso los datos de peso se refieren al peso total de la mezcla que contiene (a), (b2), (d), (e) y el producto de reacción de (i).

Los poliuretanos termoplásticos preferidos tienen preferiblemente una dureza de Shore 45 A a Shore 78 D, particularmente preferible 50 A a 75 D.

- 10 Los poliuretanos termoplásticos preferidos tienen preferiblemente la siguiente unidad estructural (II):



Con los siguientes significados para R¹, R², R³ y X:

R¹ es un esqueleto de carbono con 2 a 15 átomos de carbono, preferiblemente un grupo alquileo con 2 a 15 átomos de carbono y/o un residuo aromático con 6 a 15 átomos de carbono,

- 15 R² es un grupo alquileo, opcionalmente con cadena ramificada, con 2 a 8 átomos de carbono, preferible 2 a 6, particularmente preferible 2 a 4 átomos de carbono, principalmente -CH₂-CH₂- y/o -CH₂-CH₂-CH₂-CH₂-,

R³ es un residuo que resulta por el empleo de polieterdioles y/o poliesterdioles respectivamente con pesos moleculares entre 501 g/mol y 8000 g/mol como (b2) o por el empleo de alcanodiolos con 2 a 12 átomos de carbono para la reacción con diisocianatos,

- 20 X es un número entero del rango de 5 a 30,

n, m es un número entero del rango de 5 a 20.

El residuo R¹ se define por el isocianato empleado, el residuo R² por el producto de reacción del poliéster termoplástico con el diol (c) en (i) y el residuo R³ por los componentes de partida (b2) y opcionalmente (c) en la preparación de los TPUs.

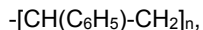
- 25 **Ejemplos:**

En una operación de moldeado por inyección de dos componentes, se unieron entre sí poliestireno PS 143E de la BASF Aktiengesellschaft con Elastollan® C 65 A 15 HPM. La unión mostró muy baja adhesión o ninguna. En un segundo experimento, el componente del PS143E se sometió a un tratamiento con plasma antes de inyectar con el TPU Elastollan® y después el TPU se inyectó directamente. La adhesión a la superficie tratada con plasma es duraderamente tan alta que los componentes no pueden separarse uno de otro sin destruirse.

30

REIVINDICACIONES

1. Artículo que contiene poliuretano termoplástico y poliestireno unidos por adhesión, sin promotor de adhesión químico, el cual tiene la siguiente unidad estructural:



- 5 donde n se selecciona de tal manera que el polímero tenga una masa molar, masa molar promedio en peso, de entre 170000 g/mol y 1000000 g/mol.
2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el artículo es un artículo moldeado por inyección de dos componentes.
- 10 3. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore-A menor a 95 y no contiene plastificantes.
4. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado porque el poliuretano termoplástico representa la superficie visible.
- 15 5. Proceso para la preparación de un artículo que contiene poliuretano termoplástico y poliestireno, caracterizado porque se trata con plasma la superficie de un artículo de poliestireno, en cuyo caso el poliestireno tiene la siguiente unidad estructural: $-\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)\text{-CH}_2\text{]}_n$, en cuyo caso n se selecciona de tal manera que el polímero tenga una masa molar, una masa molar promedio en peso, de entre 170000 g/mol y 1000000 g/mol y a continuación el poliuretano termoplástico se pone en contacto con la superficie tratada con plasma.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque los poliuretanos termoplásticos se aplican mediante moldeamiento por inyección sobre la superficie tratada con plasma del poliestireno.
- 20 7. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque en el moldeamiento por inyección de varios componentes, preferiblemente moldeamiento por inyección de dos componentes en un primer paso con poliestireno se produce un primer artículo moldeado por inyección, a continuación la superficie de este primer cuerpo inyectado se trata con plasma y luego se aplica poliuretano termoplástico por medio de moldeamiento por inyección sobre la superficie tratada con plasma del primer artículo moldeado por inyección.
- 25 8. Proceso según la reivindicación 7, caracterizado porque se genera un plasma en una fuente de plasma por medio de descarga de alto voltaje, este plasma se pone en contacto con la superficie de uno de los componentes, preferiblemente del poliestireno, por medio de una boquilla de plasma y la fuente de plasma se mueve a una distancia entre 2 mm y 25 mm con una velocidad entre 0,1 m/min y 400 m/min con relación a la superficie del componente que se trata con plasma.
- 30 9. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado porque el tratamiento con plasma dura entre 1 ms y 100 s.
10. Proceso según la reivindicación 5 caracterizado porque el poliuretano termoplástico presenta una dureza Shore-A menor a 95 y no contiene plastificantes.
11. Artículo que contiene poliuretano termoplástico y poliestireno que puede obtenerse por un proceso de acuerdo con una de las reivindicaciones 5 a 10.