

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 468 834**

51 Int. Cl.:

B29C 45/16 (2006.01)

B29C 37/00 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.12.2010 E 10785452 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.04.2014 EP 2509764**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de piezas de construcción de material compuesto de poliuretano así como el uso de estas piezas de construcción de material compuesto**

30 Prioridad:

08.12.2009 DE 102009057136

15.12.2009 DE 102009058180

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

17.06.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**SEIDEL, ANDREAS;
PROTTE, RAINER;
WENZ, ECKHARD;
FRANZ, ULI y
MÖLLER, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 468 834 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 para la fabricación de piezas de construcción de material compuesto de poliuretano así como el uso de estas piezas de construcción de material compuesto

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de piezas de construcción de material compuesto con adherencia del material compuesto estable, comprendiendo las mismas un soporte que proporciona estructura de un plástico termoplástico y al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con este soporte.

10 Además, la presente invención se refiere al uso de composiciones de policarbonato especiales con alta fluidez de masa fundida y tenacidad en un procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes o de moldeo por inyección reactivo de 2 componentes [(R)IM-2C] para la fabricación de una pieza de construcción de dos o varios componentes revestida con al menos un poliuretano (PU), que se caracteriza por una buena adherencia del material compuesto del revestimiento o los revestimientos de PU sobre el material de soporte.

15 Además, la presente descripción desvela piezas de construcción de material compuesto con alta tenacidad así como adherencia del material compuesto estable, comprendiendo las mismas un soporte que proporciona estructura de un plástico termoplástico y al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con este soporte y su uso.

20 El documento DE 196 50 854 C1 desvela un procedimiento para la fabricación de una pieza de plástico multicapa, en el que una pieza de moldeo por inyección de plástico se reviste con al menos una capa de un duroplástico de 2 componentes, preferentemente poliuretano. En este procedimiento, la pieza de plástico y la capa de duroplástico de 2 componentes se inyectan de forma sucesiva con sincronización de ciclo en el mismo molde de inyección. Acerca de la influencia de la naturaleza del material de soporte y los parámetros del procedimiento sobre la adherencia entre el material de soporte y la capa que está unida con el mismo de la pieza de construcción de material compuesto no se da ningún indicio en el documento DE 196 50 854 C1.

25 El documento US 6.558.599 B1 describe un procedimiento para la fabricación de una pieza barnizada a partir de un material termoplástico moldeado. El procedimiento comprende las etapas

- a) moldeo por inyección del material termoplástico en una primera cavidad de un molde de inyección para el moldeado de la pieza,
- b) apertura del molde de inyección para el enfriamiento de al menos la superficie de la pieza, por lo que se produce una contracción de la pieza y
- 30 c) inyección de un barniz en una segunda cavidad del molde de inyección con la pieza, poseyendo la segunda cavidad las mismas dimensiones que la primera cavidad.

Como barnices posibles se mencionan en esta solicitud también los basados en poliuretano.

35 En el documento US 6.558.599 B1, sin embargo, no se especifica con más detalle el material de soporte ni se indica una influencia de la composición del material de soporte sobre las propiedades de adherencia del material combinado.

El documento WO 2006/072366 A1 describe un procedimiento para el moldeo y el revestimiento de un sustrato en un útil de moldeo con al menos dos cavidades. El procedimiento comprende las etapas:

- a) moldeo de un sustrato en una primera cavidad del útil de moldeo,
- b) la introducción del sustrato producido en la etapa anterior en una segunda cavidad del útil de moldeo y
- 40 c) revestimiento del sustrato en la segunda cavidad con un barniz, realizándose el revestimiento con presión aumentada.

45 De forma ilustrativa y preferentemente se mencionan barnices de poliuretano y sustratos de PC+ABS (sustratos de policarbonato + acrilnitrilo-butadieno-estireno). Esta solicitud calla acerca de la influencia de la composición del material de soporte y poliuretano así como acerca de posibles influencias de temperatura durante el moldeo sobre la adherencia del material compuesto.

El documento DE 10 2006 048 252 B3 desvela un procedimiento para la fabricación de una pieza de construcción de material compuesto que comprende particularmente una pieza de moldeo por inyección así como un elemento de poliuretano, con las etapas

- a) fabricación de una pieza de construcción de soporte,
- 50 b) traslado o traspaso de la pieza de construcción de soporte a una cavidad abierta de un molde de inyección,

- c) cierre del molde de inyección hasta una posición predeterminada, creándose una cavidad ampliada con un primer tamaño,
- d) generación de una presión negativa en la cavidad ampliada del primer tamaño,
- e) introducción de un material de inundación en la cavidad ampliada y
- 5 f) realización de una etapa de estampado al mismo tiempo que la introducción y/o después de la introducción del material de inundación, disminuyéndose la cavidad al menos ligeramente.

En el documento DE 10 2006 048 252 B3 no se desvela ningún procedimiento como en la presente invención junto con composiciones específicas para la fabricación de las piezas de construcción de material compuesto que presentan una adherencia aumentada.

- 10 El documento DE 10 2006 033 059 A1 desvela un procedimiento para la fabricación de piezas de habitáculos de plástico. En este caso se moldea en una primera etapa el soporte en un primer molde de inyección, sustituyéndose el primer molde de inyección después al menos parcialmente por un segundo molde de inyección y moldeándose a continuación en una segunda etapa la capa de cubrimiento sobre el soporte. A este respecto se usa como material de soporte un componente duro, por ejemplo, combinados de PA+ABS (poliamida+acrilnitrilo-butadieno-estireno) o
- 15 combinados de PC+ABS (policarbonato + acrilnitrilo-butadieno-estireno) y como capa de cubrimiento un componente blando, preferentemente espuma de poliuretano. Acerca de la influencia de los parámetros del procedimiento y la composición de los materiales de soporte y poliuretano sobre las propiedades del material compuesto de las piezas de construcción producidas de este modo no se dan indicios en la solicitud. Más bien, en el documento DE 10 206 033 059 A1 se propone mejorar la adherencia mediante imprimaciones o tratamiento con láser, corona o plasma.
- 20 En los documentos DE 1 0109 226 A1 y EP 1 666 225 A1 están descritos otros procedimientos de fabricación de piezas de construcción de material compuesto con poliuretanos.

El objetivo técnico de la presente invención, por tanto, consistía en proporcionar un procedimiento para la fabricación de piezas de construcción de material compuesto con adherencia del material compuesto estable que contienen (a) un soporte que proporciona estructura de un plástico termoplástico y (b) al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con este soporte.

Un objetivo técnico adicional consistía en proporcionar composiciones de policarbonato con alta fluidez de masa fundida y tenacidad, que con un revestimiento con un sistema de poliuretano en un procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes o procedimiento de moldeo por inyección (reactivo) de 2 componentes consigan una buena adherencia del revestimiento sobre el material de soporte.

30 Además, el objetivo de la presente invención también consistía en proporcionar piezas de construcción de material compuesto con alta tenacidad así como adherencia del material compuesto estable, comprendiendo las mismas un soporte que proporciona estructura de un plástico termoplástico y al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con este soporte y produciéndose en un procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes o procedimiento de moldeo por inyección (reactivo) de 2 componentes.

35 La capa de poliuretano puede servir a este respecto, por ejemplo, para la mejora de las propiedades superficiales, la háptica, la óptica, el aislamiento acústico y térmico de las piezas de construcción de material compuesto.

El objetivo de la presente invención se resuelve mediante un procedimiento para la fabricación de una pieza de construcción de material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende

- a) un soporte de una composición termoplástica y
- 40 b) al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con el soporte,

en el que

- (i) en una primera etapa del procedimiento se inyecta la masa fundida de la composición termoplástica en una primera cavidad de un molde de inyección y a continuación se enfría, conteniendo la composición termoplástica
- 45 A) de 65,0 a 90,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos aromáticos, poliestercarbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos,
- B) de 10,0 a 35,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de un (co)polimerizado de vinilo dado el caso modificado con caucho y
- 50 C) de 0 a 30,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a C, de al menos un aditivo polimérico disponible en el mercado,

- (ii) en una segunda etapa del procedimiento se amplía la cavidad del molde para moldeo por inyección y de este modo se genera un espacio de hendidura,
- (iii) en la tercera etapa del procedimiento se introduce en el espacio de hendidura producido de este modo entre la pieza de construcción termoplástica y la superficie del molde de inyección de la cavidad ampliada una mezcla de material de partida de poliuretano reactiva que contiene
- 5
- al menos un componente poliisocianato,
 - al menos un compuesto polifuncional con H activo y
 - opcionalmente al menos un aditivo de poliuretano y/o coadyuvante de procedimiento
- con máquinas de alta presión o de baja presión, polimerizándose la mezcla de material de partida de poliuretano en contacto con la superficie del soporte termoplástico hasta dar una capa de poliuretano compacta o hasta dar una capa de espuma de poliuretano,
- 10
- (iv) en la cuarta etapa del procedimiento se desmoldea la pieza de construcción de material compuesto de la cavidad del molde de inyección,
- sucedándose las etapas del procedimiento directamente unas a otras.
- 15
- Mediante la sucesión directa de las etapas del procedimiento se impide que la temperatura de la pieza de trabajo se enfríe durante el procedimiento hasta temperatura ambiente. De este modo se consigue una reducción de los tiempos de fabricación y una mayor eficacia energética del procedimiento total.
- Las etapas del procedimiento (ii) y (iii) pueden repetirse al menos un vez con variación del sistema de poliuretano, aplicándose solamente sobre uno o ambos lados del soporte una o varias capas de poliuretano, de tal manera que se produce una pieza de construcción de material compuesto de soporte termoplástico y al menos dos componentes de PU iguales o diferentes con dado el caso también estructura de más de dos capas.
- 20
- Antes del desmoldeo de la pieza de trabajo en las etapas (ii) y (iv) se enfría la pieza de trabajo hasta la estabilidad dimensional.
- 25
- Para la generación del espacio de hendidura en la etapa del procedimiento (ii) puede abrirse el molde para moldeo por inyección y sustituirse a continuación una mitad de la cavidad del molde para moldeo por inyección por una nueva mitad con mayores dimensiones de molde hueco o la pieza de construcción se puede traspasar de la primera cavidad del molde de inyección a una segunda cavidad mayor con respecto a sus dimensiones de molde hueco del mismo o un segundo molde de inyección o se puede abrir una medida de hendidura la primera cavidad.
- 30
- El traspaso del sustrato en la etapa del procedimiento (ii) puede realizarse de acuerdo con procedimientos conocidos, tales como se aplican, por ejemplo, en el moldeo por inyección con varios colores. Son procedimientos típicos, por un lado, el traspaso con plato giratorio, placa de inversión, cavidad corredera o placa indicadora o procedimientos comparables, en los que el sustrato permanece sobre un macho. Si el sustrato permanece para el traspaso sobre el macho, esto tiene la ventaja de que la ubicación está definida con exactitud de ajuste incluso después del traspaso. Por otro lado, por el estado de la técnica se conocen procedimientos para el traspaso de un sustrato en los que el sustrato, por ejemplo, con ayuda de un sistema de manejo, se extrae de una cavidad y se introduce en otra cavidad. El traspaso con extracción de sustrato ofrece mayor holgura de diseño durante el revestimiento, por ejemplo, durante la generación de un doblez o zonas enmascaradas.
- 35
- La capa de poliuretano puede representar a este respecto, por ejemplo, un barniz de PU, una espuma de PU o una película compacta de PU.
- 40
- Las capas de poliuretano producidas con este procedimiento pueden presentar, por ejemplo, espesores de 1 μm a 20 cm.
- En una forma de realización preferida, en el caso de la capa de poliuretano se trata de un barniz con un espesor de capa de 1 - 1000 μm .
- 45
- En una forma de realización preferida adicional, en el caso de la capa de poliuretano se trata de una película compacta con un espesor de capa de 1 mm - 10 mm.
- En una forma de realización preferida adicional, en el caso de la capa de poliuretano se trata de una espuma con un espesor de capa de 1 cm - 20 cm.
- En una forma de realización preferida, las composiciones termoplásticas del soporte a) contienen:
- 50
- A) de 65,0 a 80,0 partes en peso, particularmente de 70,0 a 80,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos aromáticos, poliester carbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos y

ES 2 468 834 T3

B) de 20,0 a 35,0 partes en peso, particularmente de 20,0 a 30,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de un (co)polimerizado de vinilo dado el caso modificado con caucho.

El componente C se usa preferentemente en una proporción de 0,1 a 15,0 partes en peso, particularmente de 0,2 a 5,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a C.

- 5 En una forma de realización particularmente preferida se usa como componente A una mezcla de al menos un policarbonato y/o poliéstercarbonato aromático y al menos un poliéster aromático.

La mezcla de material de partida de poliuretano reactiva tiene preferentemente un índice de > 90 a < 125 , preferentemente de > 100 a < 120 y de forma particularmente preferente de 105 a 115. El índice se define como la proporción porcentual de la cantidad de isocianato usada realmente con respecto a la cantidad estequiométrica calculada con una reacción de polioliol completa, es decir, índice = (cantidad de isocianato usada/cantidad de isocianato estequiométricamente calculada) * 100.

10 En una forma de realización preferida adicional, la superficie que se encuentra en contacto con la composición polimérica termoplástica del molde para moldeo por inyección en la etapa del procedimiento (iii) se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 95 °C, preferentemente de 60 a 85 °C y de forma particularmente preferente de 60 a 80 °C.

15 En una forma de realización preferida adicional, la superficie que se encuentra en contacto con la mezcla de poliuretano reactiva del molde para moldeo por inyección en la etapa del procedimiento (iii) se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, más preferentemente de 80 a 110 °C y de forma particularmente preferente de 90 a 100 °C.

20 En una forma de realización más preferida, la superficie que se encuentra en contacto con la composición polimérica termoplástica del molde para moldeo por inyección en la etapa del procedimiento (iii) se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 95 °C, preferentemente de 60 a 85 °C y de forma particularmente preferente de 60 a 80 °C y la superficie que se encuentra en contacto con la mezcla de poliuretano reactiva del molde para moldeo por inyección se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C, preferentemente de 70 a 120 °C, más preferentemente de 80 a 110 °C y de forma particularmente preferente de 90 a 100 °C.

25 En una forma de realización preferida, en la etapa del procedimiento (iii) la temperatura de la cavidad de molde de inyección del lado de poliuretano es de al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C, de forma particularmente preferente al menos 20 °C mayor que la temperatura de la cavidad de molde del lado de soporte (del lado del termoplástico).

30 En una forma de realización de la invención se desvela un procedimiento para la fabricación de una pieza de construcción de material compuesto que comprende:

a) un soporte de una composición termoplástica y

b) al menos un capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con el soporte, en el que

35 (i) en una primera etapa del procedimiento se inyecta la masa fundida de la composición termoplástica en una primera cavidad del molde de inyección y a continuación se enfría,

(ii) en una segunda etapa del procedimiento se amplía la cavidad del molde para moldeo por inyección y de este modo se genera un espacio de hendidura,

40 (iii) en la tercera etapa del procedimiento se inyecta en el espacio de hendidura producido de este modo entre la pieza de construcción termoplástica y la superficie del molde de inyección de la cavidad ampliada una mezcla de material de partida de poliuretano reactiva que contiene

- al menos un componente de poliisocianato,

- al menos un compuesto polifuncional con H activo y

- opcionalmente al menos un aditivo de poliuretano y/o un coadyuvante de procedimiento,

45 polimerizando la mezcla de material de partida de poliuretano en contacto con la superficie del soporte termoplástico hasta dar una capa de poliuretano compacta o hasta dar una capa de espuma de poliuretano,

(iv) en la cuarta etapa del procedimiento se desmoldea la pieza de construcción de material compuesto de la cavidad del molde de inyección,

50 pudiéndose llevar a cabo las etapas del procedimiento (ii) y (iii) varias veces, siendo directamente sucesivas las etapas del procedimiento y siendo en la etapa del procedimiento (iii) la temperatura de la cavidad del molde de

inyección del lado de poliuretano al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C, de forma particularmente preferente al menos 20 °C mayor que la temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado del soporte (del lado del termoplástico).

- 5 En una forma de realización preferida se usa en la primera etapa del procedimiento una composición polimérica termoplástica que muestra a temperatura ambiente y de forma particularmente preferente incluso a -30 °C un comportamiento de fractura tenaz en el ensayo de choque sobre probeta entallada de acuerdo con ISO 180-1A, caracterizado por un valor de resistencia al choque de probetas entalladas de más de 25 kJ/m² y/o una configuración de fractura tenaz (sin astillamiento) en el ensayo de penetración por impacto de acuerdo con ISO 6603.

La presente descripción se refiere además al uso de composiciones que contienen

- 10 A) de 65,0 a 90,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos aromáticos, poliester carbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos,
- B) de 10,0 a 35,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de un (co)polimerizado de vinilo dado el caso modificado con caucho y
- 15 C) de 0 a 30,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a C, de al menos un aditivo polimérico disponible en el mercado

para la fabricación de una pieza de construcción de material compuesto de dos o varios componentes revestida con al menos un poliuretano en un procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes o de moldeo por inyección reactivo de 2 componentes.

- 20 En este caso, el componente A es preferentemente una mezcla de al menos un policarbonato y/o poliester carbonato aromático y al menos un poliéster aromático.

Además, la presente descripción se refiere a piezas de construcción de material compuesto que comprenden

a) un soporte de una composición que contiene

- 25 A) de 65,0 a 90,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos aromáticos, poliester carbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos,
- B) de 10,0 a 35,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de un (co)polimerizado de vinilo dado el caso modificado con caucho y
- 30 C) de 0 a 30,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a C, de al menos un aditivo polimérico disponible en el mercado así como

b) al menos un capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con el soporte

fabricadas mediante un procedimiento de moldeo por inyección de n 2 componentes o de moldeo por inyección reactivo de 2 componentes.

- 35 En este caso, el componente A es preferentemente una mezcla de al menos un policarbonato y/o poliester carbonato aromático y al menos un poliéster aromático.

Las piezas de construcción de material compuesto se producen preferentemente mediante un procedimiento de moldeo por inyección reactivo de 2 componentes con una mezcla de material de partida de poliuretano reactiva que contiene

- al menos un componente poliisocianato,
- 40 - al menos un compuesto polifuncional con H activo y
- opcionalmente al menos un aditivo de poliuretano y/o coadyuvante de procedimiento,

presentando la mezcla de material de partida de poliuretano reactiva un índice de >90 a <125, preferentemente de >100 a <120 y de forma particularmente preferente de 105 a 115.

- 45 En una forma de realización particularmente preferida, la pieza de construcción de material compuesto presenta a -30 °C un comportamiento de fractura tenaz (sin astillamiento) con esfuerzo por choque multiaxial medido en fractografía en el ensayo de penetración por impacto de acuerdo con ISO 6603.

La adherencia del material compuesto entre el soporte de composición de policarbonato y el revestimiento de poliuretano en las piezas de construcción de material compuesto de acuerdo con la invención asciende en una forma

de realización preferida al menos a 1 N/mm, medida en muestras de tiras extraídas de la pieza de construcción con una anchura de 20 mm en un ensayo de peladura con rodillos de acuerdo con DIN 53357 A con una velocidad de ensayo de 100 mm/min.

- 5 La presente invención (véase la reivindicación 1) se refiere además al uso de una pieza de construcción de material compuesto obtenible de acuerdo con uno de los procedimientos de las reivindicaciones 1 a 9 como pieza de construcción interna o externa de un vehículo sobre carriles, aeronáutico o motorizado.

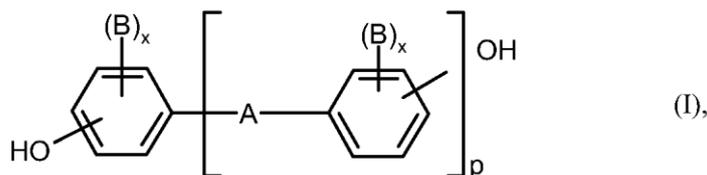
Las composiciones poliméricas que se usan en el procedimiento de acuerdo con la invención contienen:

Componente A

- 10 Los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos adecuados de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A son conocidos por la bibliografía o se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véase, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 así como los documentos DE-AS 1 495 626, DE-A 2 232 877, DE-A 2 703 376, DE-A 2 714 544, DE-A 3 000 610, DE-A 3 832 396; para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, por ejemplo, documento DE-A 3 077 934).

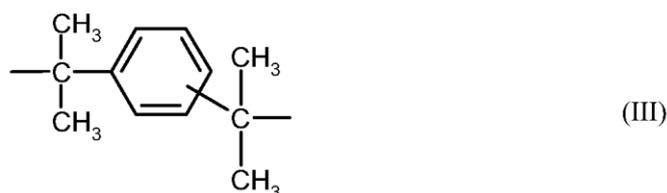
- 15 La preparación de policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente fosfeno, y/o con dihalogenuros de ácido de ácido dicarboxílico aromáticos, preferentemente dihalogenuros de ácido bencenodicarboxílico de acuerdo con el procedimiento de interfase, dado el caso mediante el uso de terminadores de cadena, por ejemplo, monofenoles y dado el caso mediante el uso de ramificadores trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Asimismo es posible una preparación mediante un procedimiento de polimerización en masa fundida
- 20 mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Los difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente los de la Fórmula (I)



- 25 siendo

A un enlace sencillo, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados otros anillos aromáticos que contienen dado el caso heteroátomos, o un resto de la Fórmula (II) o (III)



- 30 B respectivamente alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo
 x respectivamente independientemente entre sí 0, 1 o 2,
 p 1 o 0 y

R⁵ y R⁶ significan de forma seleccionable individualmente para cada X¹, independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X¹ carbono y

5 m un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, a condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ al mismo tiempo sean alquilo.

Son difenoles preferidos hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C₁-C₅, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C₅-C₆, bis-(hidroxifenil)-eter, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α -bis-(hidroxifenil)-diisopropil-bencenos así como sus derivados bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

10 Son difenoles particularmente preferidos 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol-A, 2,4-bis(4-hidroxi-fenil)-2-metilbutano, 1,1,-bis(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3.3.5-trimetilciclohexano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados tales como, por ejemplo, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxi-fenil)-propano. Es particularmente preferente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (Bisfenol-A).

15 Los difenoles pueden usarse en solitario o como mezclas discrecionales. Los difenoles se conocen por la bibliografía o se pueden obtener de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía.

20 Son terminadores de cadena adecuados para la preparación de los policarbonatos aromáticos termoplásticos, por ejemplo, fenol, *p*-clorofenol, *p*-*terc*-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, sin embargo, también alquilfenoles de cadena larga, tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametil-butil)-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles con en total de 8 a 20 átomos de carbono en el sustituyente alquilo, tales como 3,5-di-*terc*-butilfenol, *p*-*iso*-octilfenol, *p*-*terc*-octilfenol, *p*-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)-fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)-fenol. La cantidad de terminadores de cadena a usar está generalmente entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles con respecto a la suma molar de los difenoles respectivamente usados.

25 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden estar ramificados de forma conocida y, de hecho, preferentemente mediante la inclusión del 0,05 al 2,0 % en moles con respecto a la suma de los difenoles usados de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo, los que tienen tres y más grupos fenólicos.

30 Son adecuados tanto los homopolicarbonatos como los copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A se pueden usar también del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso con respecto a la cantidad total de difenoles a usar de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos son conocidos (documento US 3 419 634) y se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos por la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano está descrita en el documento DE-A 3 334 782.

35 Son policarbonatos preferidos además de los homopolicarbonatos de bisfenol-A los copolicarbonatos de bisfenol-A con hasta el 15 % en moles con respecto a las sumas molares de difenoles diferentes de los difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, particularmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Son dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de poliester carbonatos aromáticos preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

40 Son particularmente preferidas mezclas de los dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la proporción entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de poliester carbonato se usa adicionalmente un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional.

45 Como terminador de cadena para la preparación de los poliester carbonatos aromáticos se consideran, además de los monofenoles que ya se han mencionado, también sus ésteres de ácido clorocarbónico, así como los cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos que pueden estar sustituidos dado el caso por grupos alquilo C₁ a C₂₂ o por átomos de halógeno así como cloruros de ácido monocarboxílico de C₂ a C₂₂ alifáticos.

La cantidad de terminadores de cadena es respectivamente del 0,1 al 10 % en moles, en el caso de los terminadores de cadena fenólicos con respecto a mol de difenilo y en el caso de terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico a mol de dicloruro de ácido dicarboxílico.

50 Los poliester carbonatos aromáticos pueden contener incluidos también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los poliester carbonatos aromáticos pueden ser lineales y estar ramificados de forma conocida (véase para esto los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Como agentes de ramificación se pueden usar, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri- o multifuncionales, tales como tricloruro de ácido trimesínico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3', 4,4'-benzofenona-tetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto a los dicloruros de ácido dicarboxílico usados) o fenoles tri- o multifuncionales, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis[4,4-bis(4-hidroxi-fenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metil-fenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenil-isopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis[4,4'-dihidroxitri-fenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles con respecto a los difenoles usados. Se pueden disponer agentes de ramificación fenólicos con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido se pueden incorporar junto con los dicloruros de ácido.

En los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos, la cantidad de unidades estructurales de carbonato puede variar de forma discrecional. Preferentemente, la cantidad de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, particularmente hasta el 80 % en moles, de forma particularmente preferente hasta el 50 % en moles con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto la parte de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos puede estar presente en forma de bloques o de forma distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad en solución relativa (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos se encuentra preferentemente en el intervalo de 1,18 a 1,4, de forma particularmente preferente en el intervalo de 1,20 a 1,32 (medido en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C). El peso molecular ponderado medio M_w de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos se encuentra preferentemente en el intervalo de 15.000 a 35.000, más preferentemente en el intervalo de 20.000 a 33.000, de forma particularmente preferente de 23.000 a 30.000, determinado por GPC (cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno con policarbonato como patrón).

Los poliésteres aromáticos que se consideran de acuerdo con la invención como componente A son en una forma de realización preferida poli(tereftalatos de alquileno). En ese caso se trata en una forma de realización particularmente preferente de productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados con capacidad de reacción, tales como ésteres de dimetilo o anhídridos y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos, así como mezclas de estos productos de reacción.

Los poli(tereftalatos de alquileno) particularmente preferidos contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso con respecto al componente ácido dicarboxílico de restos de ácido tereftálico y al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en moles con respecto al componente diol de restos de etilenglicol y/o butanodiol-1,4.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de ácido tereftálico hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles de restos de otros ácidos dicarboxílicos aromáticos o cicloalifáticos con 8 a 14 átomos de C o ácidos dicarboxílicos alifáticos con 4 a 12 átomos de C, tales como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

Los poli(tereftalatos de alquileno) preferidos pueden contener además de restos de etilenglicol o butanodiol-1,4 hasta el 20 % en moles, preferentemente hasta el 10 % en moles de otros dioles alifáticos con 3 a 12 átomos de C o dioles cicloalifáticos con 6 a 21 átomos de C, por ejemplo, restos de propanodiol-1,3, 2-etilpropanodiol-1,3, neopentilglícol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexano-dimetanol-1,4, 3-etilpentanodiol-2,4, 2-metilpentanodiol-2,4, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,3, 2-etilhexanodiol-1,3, 2,2-dietilpropanodiol-1,3, hexanodiol-2,5, 1,4-di-(β -hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametil-ciclobutano, 2,2-bis-(4- β -hidroxietoxi-fenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxipropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden ramificarse mediante la inclusión de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes 3 o 4-valentes o ácidos carboxílicos 3 o 4-básicos, por ejemplo, de acuerdo con los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Son ejemplos de agentes de ramificación preferidos el ácido trimesínico, ácido trimelítico, trimetiloletano y -propano y pentaeritrato.

Son particularmente preferidos los poli(tereftalatos de alquileno) que se han preparado solamente a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus dialquilésteres) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4 y mezclas de estos poli(tereftalatos de alquileno).

Las mezclas de poli(tereftalatos de alquileno) contienen del 1 al 50 % en peso, preferentemente de 1 al 30 % en peso de poli(tereftalato de etileno) y del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 70 al 99 % en peso de poli(tereftalato de butileno).

Los poli(tereftalatos de alquileno) usados preferentemente poseen generalmente una viscosidad límite de 0,4 a 1,5 dl/g, preferentemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medida en fenol/*o*-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a 25 °C en el

viscosimétrico de Ubbelohde.

Los poli(tereftalatos de alquileo) se pueden preparar de acuerdo con procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, tomo VIII, pág. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

Componente B

- 5 En el caso del componente B se trata de polimerizados de injerto basados en caucho o de (co)polimerizados de vinilo sin caucho o una mezcla de varios de tales polimerizados.

Los polimerizados de injerto B.1 basados en caucho que se usan como componente B comprenden

- B.1.1 del 5 al 95, preferentemente del 15 al 92, particularmente del 25 al 60 % en peso con respecto al componente B.1 de al menos un monómero de vinilo sobre
- 10 B.1.2 del 95 al 5, preferentemente del 85 al 8, particularmente del 75 al 40 % en peso, con respecto al componente B.1, de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de forma particularmente preferente < -20 °C.

- 15 La temperatura de transición vítrea se determinó mediante calorimetría diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 con una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de la T_g como temperatura de punto medio (procedimiento tangencial).

La base de injerto B.1.2 tiene generalmente un tamaño de partícula medio (valor de d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferentemente de 0,1 a 5 μm , de forma particularmente preferente de 0,2 a 1 μm .

- 20 El tamaño de partícula medio d_{50} es el diámetro por encima del cual y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50 % en peso de las partículas. Se puede determinar mediante medición con ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

Los monómeros B.1.1. son preferentemente mezclas de

- B.1.1.1 de 50 a 99, preferentemente de 65 a 85, particularmente de 75 a 80 partes en peso con respecto a B.1.1 de aromáticos de vinilo y/o aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α -metilestireno, p -metilestireno, p -cloroestireno) y/o alquilésteres-(C_1 - C_8) de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y
- 25 B.1.1.2 de 1 a 50, preferentemente de 15 a 35, particularmente de 20 a 25 partes en peso, con respecto a B.1.1, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilnitrilo y metacrilnitrilo) y/o alquilésteres-(C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de n -butilo, acrilato de t -butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N -fenil-maleinimida
- 30

Monómeros B.1.1.1 preferidos están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, α -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.1.2 preferidos están seleccionados entre al menos uno de los monómeros acrilnitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Son monómeros particularmente preferidos B.1.1.1 estireno y B.1.1.2 acrilnitrilo.

- 35 Bases de injerto B.1.2 adecuadas para los polimerizados de injerto B.1 son, por ejemplo, cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, es decir, los basados en etileno/propileno y dado el caso dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo así como cauchos compuestas de silicona/acrilato.

- 40 Son bases de injerto B.1.2 preferidas las cauchos de dieno, por ejemplo, basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolimerizados de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, de acuerdo con B.1.1.1 y B.1.1.2), a condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.1.2 se encuentre por debajo de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de forma particularmente preferente < -20 °C.

Es particularmente preferida como base de injerto B.1.2 el caucho de polibutadieno puro.

- 45 Son polimerizados B.1 particularmente preferidos, por ejemplo, polimerizados de ABS o MBS, tales como están descritos, por ejemplo, en el documento DE-OS 2 035 390 (=US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2 248 242 (=GB-PS 1 409 275) o en Ullmanns, Enzyklopädie der Technischen Chemie, tomo 19 (1980), pág. 280 y siguientes.

Los copolimerizados de injerto B.1 se preparan mediante polimerización radicalica, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa, preferentemente mediante polimerización en emulsión o masa, particularmente mediante polimerización en emulsión.

- 50 En los polimerizados de injerto B.1 que se prepararon en el procedimiento de polimerización en emulsión, el

contenido de la base de injerto B.1.2 es preferentemente del 20 al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 40 al 85 % en peso, particularmente del 50 al 75 % en peso, respectivamente con respecto a B.1.

5 En los polimerizados de injerto B.1 que se prepararon en el procedimiento de masa, el contenido de base de injerto B.1.2 es preferentemente del 5 al 50 %, de forma particularmente preferente del 8 al 25 % en peso, particularmente del 10 al 20 % en peso, respectivamente con respecto a B.1.

La proporción de gel de la base de injerto B.1.2 asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso, particularmente al menos al 60 % en peso respectivamente con respecto a B.1.2 y medida como parte insoluble en tolueno.

10 Son cauchos de injerto particularmente adecuados también los polimerizados de ABS que se prepararon mediante iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-P 4 937 285.

15 Ya que en la reacción de injerto los monómeros de injerto de forma conocida no se injertan necesariamente de forma completa sobre la base de injerto, de acuerdo con la invención se entiende por polimerizados de injerto B.1 también los productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y que se producen también durante la preparación. Estos productos pueden contener según esto también (co)polimerizado libre, es decir, no unido químicamente a la cauchos, de los monómeros de injerto.

20 Son cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con B.1.2 preferentemente polimerizados de ésteres de alquilo de ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a B.1.2 de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos pertenecen ésteres de alquilo C₁ a C₈, por ejemplo, éster de metilo, etilo, butilo, *n*-octilo y 2-etilhexilo; éster de halogenoalquilo, preferentemente halógeno-éster de alquilo C₁-C₈, tal como cloroetilacrilato así como mezclas de estos monómeros.

25 Para la reticulación se pueden copolimerizar monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros reticulantes los ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monohidroxílicos insaturados con 3 a 12 átomos de C o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos insaturados de forma múltiple, tales como cianurato de trivinilo y trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales, tales como di- y trivinilbencenos; sin embargo, también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Son monómeros reticulantes preferidos metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Son monómeros reticulantes particularmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulantes es preferentemente del 0,02 al 5, particularmente del 0,05 al 2 % en peso con respecto a la base de injerto B.1.2. En monómeros reticulantes cíclicos con al menos tres grupos etilénicamente insaturados es ventajoso limitar la cantidad a por debajo del 1 % en peso de la base de injerto B.1.2.

35 Son "otros" monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferidos que además de los ésteres de ácido acrílico pueden servir dado el caso para la preparación de la base de injerto B.1.2, por ejemplo, acrilnitrilo, estireno, α -metilestireno, acrilamidas, vinil-éter de alquilo C₁-C₆, metacrilato de metilo, butadieno. Son cauchos de acrilato preferidos como base de injerto B.1.2 polimerizados en emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

40 Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con B.1.2 son cauchos de silicona con puntos con actividad de injerto, tal como se describen en los documentos DE-OS 3 704 657, DE-OS 3 704 655, DE-OS 3 631 540 y DE-OS 3 631 539.

El contenido de gel de la base de injerto B.1.2 o de los polímeros de injerto B.1 se determina a 25 °C en un disolvente adecuado como parte insoluble en estos disolventes (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

45 En el caso de los (co)polimerizados de vinilo sin caucho de acuerdo con el componente B.2 se trata preferentemente de homo- y/o copolimerizados sin caucho de al menos un monómero del grupo de los aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo (C₁ a C₈) de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados.

Son particularmente adecuados (co)polimerizados B.2 de

50 B.2.1. del 50 a 99 % en peso, preferentemente del 60 al 80 % en peso, particularmente del 70 a 80 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del (co)polimerizado B.2, de al menos un monómero seleccionado entre el grupo de los aromáticos de vinilo, tales como, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo, tales como, por ejemplo, *p*-metilestireno, *p*-cloroestireno y ésteres de alquilo (C₁-C₈) de ácido (met)acrílico, tal como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *tert*-butilo y

55

- B.2.2. del 1 al 50 % en peso, preferentemente del 20 al 40 % en peso, particularmente del 20 a 30 % en peso, respectivamente con respecto al peso total del (co)polimerizado B.2, de al menos un monómero seleccionado entre el grupo de los cianuros de vinilo, tales como, por ejemplo, nitrilos insaturados, tales como, por ejemplo, acrilnitrilo y metacrilnitrilo, ésteres de alquilo (C₁-C₈) de ácido(met)acrílico, tal como, por ejemplo, metacrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *terc*-butilo, ácidos carboxílicos insaturados y derivados de ácidos carboxílicos insaturados, tales como, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y *N*-fenil-maleinimida.

Estos (co)polimerizados B.2 son de tipo resina, termoplásticos y sin caucho. Es particularmente preferido el copolimerizado de B.2.1 estireno y B.2.2 acrilnitrilo.

- 10 Tales (co)polimerizados B.2 son conocidos y se pueden preparar mediante polimerización radicalica, particularmente mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa. Los (co)polimerizados poseen preferentemente pesos moleculares medios M_w (promedio en peso, determinado mediante GPC) entre 15.000 y 250.000 g/mol, preferentemente en el intervalo de 80.000 a 150.000 g/mol.

Componente C

- 15 La composición puede contener como componente C aditivos poliméricos disponibles en el mercado. Como aditivos poliméricos disponibles en el mercado de acuerdo con el componente C se consideran aditivos tales como, por ejemplo, agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo tales como ésteres de ácido fosfórico o fosfónico, aminas de fosfonato y fosfacenos o compuestos halogenados), sinergistas de agentes ignífugos (por ejemplo, óxidos de metal a nanoescala), aditivos antihumo (por ejemplo, ácido bórico o boratos), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), lubricantes y agentes de desmoldeo internos y externos (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritrita, estearato de estearilo, cera montana o cera de polietileno), coadyuvantes de fluidez (por ejemplo, (co)polimerizados de vinilo de bajo peso molecular), antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, polieteramidas, poliesteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos de conductividad (por ejemplo, negro de humo conductor o nanotubos de carbono), agentes de nucleación, estabilizantes (por ejemplo, estabilizantes frente a UV/fotoestabilizantes, termoestabilizantes, antioxidantes, inhibidores de transesterificación, protectores contra hidrólisis), aditivos con actividad antibacteriana (por ejemplo, plata o sales de plata), aditivos que mejoran la resistencia a rayado (por ejemplo, aceites de silicona o cargas duras tales como esferas (huecas) de cerámica), absorbentes de IR, blanqueantes ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y refuerzos (por ejemplo, talco, dado el caso fibras de vidrio o carbono molidas, esferas (huecas) de vidrio o cerámica, mica, caolín, CaCO₃ y escamas de vidrio), así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, negro de humo, dióxido de titanio u óxido de hierro), modificadores de resistencia al impacto que no entran en la definición del componente B.1 y compuestos de ácido de Brønsted como aceptores de bases o bien mezclas de varios de los aditivos que se han mencionado.

35 Poliuretanos

Como revestimiento se usa preferentemente una espuma de poliuretano o una capa de poliuretano compacta.

Los poliuretanos que se usan de acuerdo con la invención se obtienen mediante reacción de poliisocianatos con compuestos polifuncionales con H activo, preferentemente polioles.

- 40 A este respecto se entienden por el término "poliuretano" en el marco de la presente invención también poliuretanoureas, en las que como compuestos polifuncionales con H activo se usan los compuestos con funcionalidad N-H dado el caso mezclados con polioles.

- 45 Son poliisocianatos adecuados los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos en sí conocidos por el experto con una funcionalidad NCO preferentemente ≥ 2 , que pueden presentar también estructuras de iminoxidiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, biuret, urea, oxadiazintriona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Estos pueden usarse en solitario o en mezclas discrecionales entre sí.

- Los poliisocianatos que se han mencionado anteriormente se basan a este respecto en los di- o triisocianatos conocidos en sí por el experto con grupos isocianato unidos de forma alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromática, siendo irrelevante si los mismos se prepararon mediante el uso de fosgeno o de acuerdo con procedimientos sin fosgeno. Son ejemplos de tales di- o triisocianatos 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-(isocianatometil)-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 4,4'-diisocianatodidiciclohexilmetano (Desmodur[®] W, Bayer AG, Leverkusen, DE), 4-isocianatometil-1,8-octandiisocianato (triisocianatononano, TIN), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI), 1-isocianato-1-metil-3-isocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4-isocianato-metilciclohexano, bis-(isocianatometil)-norborano, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianato-prop-2-il)-benceno (TMXDI), 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI) particularmente el isómero 2,4 y el 2,6 y mezclas técnicas de ambos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), MDI polimérico (pMDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,3-bis(isocianato-metil)benceno (XDI) así como mezclas

discrecionales de los compuestos que se han mencionado.

Preferentemente, los poliisocianatos presentan a este respecto una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferentemente de 2,2 a 4,5, de forma particularmente preferente de 2,2 a 2,7 y un contenido de grupos isocianato del 5,0 al 37,0 % en peso, preferentemente del 14,0 al 34,0 % en peso.

- 5 En una forma de realización preferida se usan poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos del tipo que se ha mencionado anteriormente con grupos isocianato unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática.

De forma muy particularmente preferente, los poliisocianatos del tipo que se ha mencionado anteriormente se basan en hexametildiisocianato o, isoforondiisocianato, los bis-(4,4'-isocianatociclohexil)-metanos isoméricos así como su mezclas.

- 10 Entre los poliisocianatos modificados de mayor peso molecular son de interés particularmente los prepolímeros conocidos por la química de poliuretanos con grupos isocianato terminales del intervalo de peso molecular 400 a 15.000, preferentemente de 600 a 12.000. Estos compuestos se preparan de forma en sí conocida mediante reacción de cantidades en exceso de poliisocianatos sencillos del tipo que se ha mencionado ilustrativamente con compuestos orgánicos con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, particularmente compuestos polihidroxílicos orgánicos. Tales compuestos polihidroxílicos adecuados son polialcoholes sencillos del intervalo de peso molecular de 85 a 599, preferentemente de 62 a 200, tales como, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, propanodiol-1,2 o butanodiol-1,4 o butanodiol-2,3, sin embargo, particularmente polieterpolioles y/o poliesterpolioles de mayor peso molecular del tipo en sí conocido de la química de poliuretanos con pesos moleculares de 600 a 12.000, preferentemente de 800 a 4.000, que presentan al menos dos, por norma general de 2 a 8, preferentemente sin embargo de 2 a 6 grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Evidentemente también se pueden usar los prepolímeros de NCO que se han obtenido, por ejemplo, a partir de poliisocianatos de bajo peso molecular del tipo que se ha mencionado ilustrativamente y compuestos menos preferidos con grupos reactivos frente a grupos isocianato tales como, por ejemplo, politioeterpolioles, poliacetales que presentan grupos hidroxilo, polihidroxipolicarbonatos, poliesteramidas que presentan grupos hidroxilo o copolimerizados que presentan grupos hidroxilo de compuestos olefinicamente insaturados.

- 25 Son compuestos adecuados para la preparación de los prepolímeros de NCO con grupos reactivos frente a grupos isocianato, particularmente grupos hidroxilo, por ejemplo, los compuestos desvelados en el documento US-A 4 218 543. En la preparación de los prepolímeros de NCO, estos compuestos con grupos reactivos frente a grupos de isocianato se hacen reaccionar con poliisocianatos sencillos del tipo que se ha mencionado anteriormente de forma ilustrativa manteniendo un exceso de NCO. Los prepolímeros de NCO presentan generalmente un contenido de NCO del 10 al 26, preferentemente del 15 al 26 % en peso. De esto ya se deduce que en el marco de la presente invención por "prepolímeros de NCO" o por "prepolímeros con grupos isocianato terminales" se entiende tanto los productos de reacción como tales como las mezclas con cantidades en exceso de poliisocianatos de partida que no han reaccionado que se denominan con frecuencia también "semiprepolímeros".

- 30 Como dioles alifáticos con un índice de OH de >500 mg de KOH/g se consideran los prolongadores de cadena reticulantes habituales en la química de poliuretanos tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, propanodiol-1,3. Se prefieren dioles tales como 2-butanodiol-1,4, butenodiol-1,3, butanodiol-2,3 y/o 2-metilpropanodiol-1,3. Evidentemente también es posible usar los dioles alifáticos mezclados entre sí. Como componente con H activo son adecuados polioles con un índice de OH medio de 5 a 600 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2 a 6. Se prefieren polioles con un índice de OH medio de 10 a 50 mg de KOH/g. Representan polioles adecuados de acuerdo con la invención, por ejemplo, los polihidroxipoliéteres que son accesibles mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-dihidroxi-butano, 1,6-dihidroxi-hexano, dimetilolpropano, glicerina, pentaeritrito, sorbitol o sacarosa. Como iniciadores pueden funcionar asimismo amoniaco o aminas tales como etilendiamina, hexametildiamina, 2,4-diaminotolueno, anilina o aminoalcoholes o fenoles tales como bisfenol-A. La alcoxilación se realiza usando óxido de propileno y/u óxido de etileno en cualquier secuencia o como mezcla.

- 35 Además de los polioles puede estar contenido adicionalmente al menos un reticulador y/o prolongador de cadena adicional seleccionado entre el grupo que contiene aminas y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, etilenodiamina, trietanolamina, isoforonadiamina, *N,N'*-dimetil(dietil)-etilenodiamina, 2-amino-2-metil (o etil)-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil(etil)-1,3-propanodiol y alcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-dihidroxi-butano, 1,6-dihidroxi-hexano, dimetilolpropano, glicerina y pentaeritrito, así como sorbitol y sacarosa o mezclas de estos compuestos.

- 40 Además son adecuados los poliesterpolioles, tales como los que son accesibles mediante reacción de alcoholes de bajo peso molecular con ácidos policarboxílicos tales como ácido adípico, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico o los anhídridos de estos ácidos de forma en sí conocida, siempre que la viscosidad del componente con H activo no se haga demasiado grande. Un polioliol preferido que presenta grupos éster es el aceite de ricino. Además son adecuadas también preparaciones con aceite de ricino, tales como las que se pueden obtener mediante disolución de resinas, por ejemplo, de resinas de aldehído-cetona, así como modificaciones de aceite de

ricino y polioles basados en otros aceites naturales.

Son asimismo adecuados los polihidroxipoliéteres de mayor peso molecular en los que están presentes poliaductos o policondensados de alto peso molecular o polimerizados en forma finamente dispersa, disuelta o injertada. Tales compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen de forma en sí conocida, por ejemplo, cuando se dejan desarrollar reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) o reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) *in situ* en los compuestos que presentan grupos hidroxilo. Sin embargo, también es posible mezclar una dispersión polimérica acuosa terminada con un compuesto polihidroxílico y retirar a continuación de la mezcla el agua.

- 5
- 10 También los compuestos polihidroxílico modificados mediante polimerizados de vinilo, tales como se obtienen, por ejemplo, mediante polimerización de estireno y acrilnitrilo en presencia de poliéteres o policarbonatopolioles son adecuados para la preparación de poliuretanos. En el uso de polieterpolioles que se modificaron de acuerdo con los documentos DE-A 2 442 101, DE-A 2 844 922 y DE-A 2 646 141 mediante polimerización de injerto con ésteres de ácido vinilfosfónico así como dado el caso (met)acrilnitrilo, (met)acrilamida o ésteres de ácido (met)acrílico con funcionalidad OH se obtienen plásticos de particular resistencia a la llama.
- 15 Representantes de los compuestos mencionados a usar como compuestos con H activo están descritos, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Saunders-Frisch (ed.) Interscience Publishers, New York, London, tomo. 1, pág. 32-42, 44, 54 y tomo II, 1984, pág. 5-6 y pág. 198-199.

Se pueden usar también mezclas de los compuestos enumerados.

- 20 La limitación del índice de OH medio y la funcionalidad media del componente con H activo resulta particularmente de la fragilidad creciente del poliuretano resultante. Básicamente, el experto conoce sin embargo las posibilidades de influencia sobre las propiedades físicas de los polímeros del poliuretano, de tal manera que el componente de NCO, el diol alifático y el polioli se pueden ajustar entre sí de forma adecuada.

La capa de poliuretano (b) puede estar presente de forma esponjada o maciza, tal como por ejemplo como barniz o revestimiento.

- 25 Para su preparación pueden usarse todos los coadyuvantes y aditivos en sí conocidos tales como, por ejemplo, agentes de desmoldeo, agentes de expansión, cargas, catalizadores y agentes ignífugos.

A este respecto se pueden usar dado el caso como coadyuvantes y aditivos:

- 30 a) Agua y/o sustancias inorgánicas u orgánicas volátiles como agentes de expansión. Como agentes de expansión orgánicos se consideran, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno tales como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, además butano, hexano, heptano o dietiléter, como agentes propulsores inorgánicos aire, CO₂ o N₂O. Un efecto de expansión se puede conseguir también mediante adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente con escisión de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos tales como azodicarbonamida o nitrilo de ácido azoisobutírico.
- 35

b) Catalizadores

- En el caso de los catalizadores se trata, por ejemplo, de aminas terciarias (tales como trietilamina, tributilamina, *N*-metilmorfolina, *N*-etilmorfolina, *N,N,N,N*-tetrametiletilenodiamina, pentametildietilenotriamina y homólogos superiores, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano, *N*-metil-*N*-dimetilaminoetilpiperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazina, *N,N*-dimetilbencilamina, *N,N*-dimetilciclohexilamina, *N,N*-dietilbencilamina, bis-(*N,N*-dietilaminoetil)adipato, *N,N,N,N*-tetrametil-1,3-butanodiamina, *N,N*-dimetil-β-feniletilamino, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol), amidas monocíclicas y bicíclicas, bis-(dialquilamino)alquiléter, aminas terciarias que presentan grupos amida (preferentemente grupos formamida), bases de Mannich de aminas secundarias (tales como dimetilamina) y aldehídos, (preferentemente formaldehído o cetonas tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona) y fenoles (tales como fenol, nonilfenol o bisfenol), aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos con respecto a grupos isocianato (por ejemplo, trietanolamina, triisopropanolamina, *N*-metildietanolamina, *N*-etildietanolamina, *N,N*-dimetiletanolamina) así como sus productos de reacción con óxido de alquileo tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno, amidas secundarias terciarias, silaaminas con enlaces de carbono-silicio (2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano), bases que contienen nitrógeno (tales como hidróxidos de tetraalquilamonio), hidróxidos alcalinos (tales como hidróxido de sodio, fenolatos alcalinos tal como fenolato de sodio), alcoholatos alcalinos (tales como metilato de sodio) y/o hexahidrotiazinas.
- 40
- 45
- 50

- La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se acelera intensamente de forma en sí conocida también mediante lactama y azalactama, configurándose en primer lugar un asociado entre la lactama y el compuesto con hidrógeno ácido.
- 55

Se pueden usar también compuestos organometálicos, particularmente compuestos de estaño y/o bismuto orgánicos como catalizadores. Como compuestos de estaño orgánicos se consideran además de compuestos que contienen azufre, tales como mercáptido de di-*n*-octil-estaño preferentemente sales de estaño (II) de ácidos

carboxílicos tales como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y los compuestos de estaño (IV), por ejemplo, óxido de dibutilestano, dicloruro de dibutilestano, diacetato de dibutilestano, dilaurato de dibutilestano, maleato de dibutilestano o diacetato de dioctilestano. Se describen catalizadores de bismuto orgánicos, por ejemplo, en la Solicitud de Patente WO 2004/000905.

5 Evidentemente se pueden usar todos los catalizadores que se han mencionado anteriormente como mezclas. A este respecto son de particular interés combinaciones de compuestos organometálicos y amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridinas.

Los catalizadores se usan por regla general en una cantidad de aproximadamente el 0,001 al 10 % en peso con respecto a la cantidad total de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a isocianatos.

10 c) Aditivos con actividad superficial tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma.

Como emulsionantes se consideran, por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminos tales como oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. También se pueden usar de forma conjunta sales alcalinas o de amonio de ácidos sulfónicos tales como de ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico o de ácidos grasos tales como ácido de aceite de ricino o de ácidos grasos poliméricos como aditivos con actividad superficial.

15 Como estabilizadores de espuma se consideran sobre todo polietersiloxanos, especialmente representantes solubles en agua. Estos compuestos generalmente están estructurados de tal manera que un copolimerizado de óxido de etileno y óxido de propileno está unido con un resto de polidimetilsiloxano. Son de particular interés copolímeros de polisiloxano-polioxilquileno ramificados múltiples veces mediante grupos alofanato.

20 d) Retardantes de reacción

Como retardantes de reacción se consideran, por ejemplo, sustancias que reaccionan de forma ácida (tales como ácido clorhídrico o halogenuros de ácidos orgánicos).

e) Aditivos

25 Como aditivos de PU se consideran, por ejemplo, reguladores celulares del tipo en sí conocido (tales como parafinas o alcoholes grasos) o dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y agentes ignífugos del tipo en sí conocido (por ejemplo, fosfato de tris-cloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio), además estabilizantes contra influencias de envejecimiento y meteorológicas, plastificantes y sustancias con actividad fungistática y bacteriostática así como cargas (tales como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de humo o blanco de España).

30 Otros ejemplos de aditivos con actividad superficial y estabilizadores de espuma así como reguladores celulares, retardantes de reacción, estabilizadores, sustancias retardantes de llama, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias con actividad fungiestática y bacterioestática dado el caso a usar de forma conjunta de acuerdo con la invención son conocidos por el experto y están descritos en la bibliografía.

Ejemplos

35 Composiciones de policarbonato

Componente A-1

Policarbonato lineal basado en bisfenol-A con un peso molecular ponderado medio M_w de 17.000 g/mol.

Componente A-2

Policarbonato lineal basado en bisfenol-A con un peso molecular ponderado medio M_w de 25.000 g/mol.

40 Componente A-3

Policarbonato lineal basado en bisfenol-A con un peso molecular ponderado medio M_w de 28.000 g/mol.

Componente A-4

Policarbonato lineal basado en bisfenol-A con un peso molecular ponderado medio M_w de 30.000 g/mol.

Componente A-5

45 Poli(tereftalato de butileno) con un índice volumétricode fusión (MVR, Melt Volume Rate) de $14 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$ a 260 °C /2,16 kg medido de acuerdo con ISO 1133.

Componente B-1

50 Precombinado de un polimerizado de injerto de ABS preparado en emulsión y un polimerizado de SAN preparado con polimerización en masa. El precombinado presenta una proporción en peso de acrilnitrilo: butadieno: estireno de 20:28:52 % en peso.

Componente B-2

Precombinado de un polimerizado de injerto de ABS preparado en emulsión y un polimerizado de SAN preparado en polimerización en masa. El precombinado presenta una proporción en peso de acrilnitrilo: butadieno: estireno de 16:27:57 % en peso.

5 Componente B-3

Polimerizado de injerto de ABS con estructura de núcleo-envuelta preparado en polimerización en emulsión compuesto de copolímero de estireno-acrilnitrilo al 42 % en peso con una proporción de estireno a acrilnitrilo de 72 : 28 % en peso como envuelta sobre el 58 % en peso de una base de injerto con forma de partículas con un tamaño de partícula medio d_{50} de 0,3 μm como núcleo, estando compuesta la base de injerto de una caucho de polibutadieno pura.

Componente B-4

Polimerizado de ABS preparado mediante polimerización en masa del 88 % en peso con respecto al polimerizado de ABS de una mezcla de acrilnitrilo al 24 % en peso y estireno al 76 % en peso en presencia del 12 % en peso con respecto al polimerizado de ABS de un caucho de polibutadieno lineal.

15 Componente B-5

Clearstrengih® E920: polimerizado de metacrilato de metilo/butadieno/estireno (MBS) con estructura de núcleo-envuelta, preparado en polimerización en emulsión con un contenido de polibutadieno de aproximadamente el 75 % en peso (Arkema, Francia).

Componente B-6

20 Copolimerizado de estireno/acrilnitrilo (SAN) con una proporción en peso de estireno-acrilnitrilo de 76:24.

Componente B-7

Paraloid® EXL 2650: polimerizado de metacrilato de metilo/butadieno (MB) con estructura de núcleo-envuelta, preparado en polimerización en emulsión, con un contenido de polibutadieno de aproximadamente el 80 % en peso (Rohm & Haas, Francia).

25 Componente C

C1: tetraestearato de pentaeritrita (PETS) como lubricante/agente de desmoldeo

C2: Irganox® B900: mezcla de Irgafos® 168 al 80 % en peso (fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butil)fenilo) e Irganox® 1076 al 20 % en peso (3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) (BASF, Alemania)

30 C3: Irganox® 1076 (3-(3,5-di-*terc*-butil-4-hidroxifenil)propionato de octadecilo) (BASF, Alemania)

C4: negro de humo como pigmento

Mezcla de material de partida de poliuretano reactiva

35 Como sistema de revestimiento de poliuretano se usaron mezclas de Bayflex® VP.PU 47IF01A (componente de polioliol) y Desmodur® VP.PU 48IF30 (componente de diisocianato), ambos de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, con índices de 90 a 115.

Bayflex® VP.PU 47IF01A es un polioliol basado en un poliéter de cadena larga que contiene etanodiol, dietanolamina, isofoforonadiamina, con una viscosidad de acuerdo con DIN 53019 de 1.600 mPa·s a 20 °C, una densidad de acuerdo con DIN 51757 de 1,04 g/cm³ a 20 °C y un índice de hidroxilo de 166 mg de KOH/g.

40 Desmodur® VP.PU 48IF30 es un isocianato alifático basado en isofoforondiisocianato (IPDI) con un contenido de NCO de acuerdo con DIN EN ISO 11909 del 30,5 % en peso, una viscosidad a 23 °C de acuerdo con DIN EN ISO 3219/A.3 de 200 mPa·s y una densidad a 20 °C de acuerdo con DIN EN ISO 2811 de 1,1 g/cm³.

Fabricación y caracterización de las masas de moldeo de policarbonato

45 En una extrusora de doble husillo (ZSK-25) (empresa Werner und Pfleiderer) se combinan las sustancias de uso indicadas en las Tablas 1 a 3 con unas revoluciones de 220 rpm y con un rendimiento de 20 kg/h a una temperatura de masa fundida en el intervalo de 260 a 280 °C y se granulan después del enfriamiento y solidificación de la masa fundida del combinado.

Los granulados resultantes de la respectiva combinación se procesan en una máquina de moldeo por inyección

(empresa Arburg) a una temperatura de masa fundida de 260 °C y una temperatura de molde de inyección de 80 °C hasta cuerpos de ensayo de la dimensión 80 mm x 10 mm x 4 mm.

A menos que se indique de otro modo, las magnitudes que se mencionan en la presente solicitud se determinan de acuerdo con los siguientes procedimientos:

- 5 La ductilidad de las masas de moldeo se valora mediante el valor de resistencia al choque de probetas entalladas a_k medido en estas probetas de acuerdo con ISO 180-1A a 23 °C y -30 °C.

La resistencia a la deformación por calor se valora mediante el valor de Vicat B120 o Vicat B50 medido en estos cuerpos de ensayo de acuerdo con ISO 306.

- 10 La fluidez de masa fundida se valora mediante la viscosidad de masa fundida medida a 260 °C y un índice de cizalla de 1000 s⁻¹ basándose en ISO 11443.

La adherencia del material compuesto entre el sustrato de composición de policarbonato y la película de poliuretano se determina en muestras de tira con una anchura de 20 mm que se serraron de las placas de material compuesto de dos componentes revestidas parcialmente con PU producidas de este modo mediante un ensayo de peladura con rodillos de acuerdo con DIN 53357 A con una velocidad de ensayo de 100 mm/min.

15 **Fabricación de las piezas de construcción de material compuesto**

Se fabricaron piezas moldeadas revestidas en la superficie parcialmente con una superficie proyectada de 412 cm² en una máquina de moldeo por inyección en un molde para moldeo por inyección con dos cavidades (una cavidad en el lado del sustrato y una cavidad de revestimiento en el lado de poliuretano que estaba asociada con una instalación de RIM). En el caso de la pieza de construcción de material compuesto se trata de una pieza de construcción con forma de placa de plástico termoplástico (soporte), cuya superficie se revistió parcialmente con una película de poliuretano. El espesor de pared de la pieza moldeada de soporte ascendió aproximadamente a 4 mm. El espesor de la capa de poliuretano ascendió asimismo a 4 mm.

25 El procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de las piezas de construcción de material compuesto de acuerdo con la invención descritas en los ejemplos está representado en la Figura 1 para la mejor ilustración.

En la primera etapa del procedimiento se fabricó la pieza moldeada de soporte. Para esto se fundió granulado de plástico termoplástico de las composiciones descritas en las Tablas 1 a 3 en un cilindro de moldeo por inyección y se inyectó a una temperatura de 270 °C en la primera cavidad del molde de inyección del molde de inyección cerrado (etapas 1 y 2 en la Figura 1). Esta cavidad del molde de inyección se calentó a temperaturas de 80 o 100 °C. Después de la finalización del tiempo de presión posterior y tiempo de enfriamiento que condujo a la solidificación del soporte, en la segunda etapa del procedimiento se abrió el molde de inyección (etapa 3 en la Figura 1). A este respecto se sujetó la pieza de construcción de soporte fabricada en el lado de descarga del molde para moldeo por inyección y se trasladó desde la posición de soporte (etapa 3 en la Figura 1) completamente con el macho del molde de inyección mediante una corredera a la posición de revestimiento (etapa 4 en la Figura 1). Después se volvió a cerrar el molde para moldeo por inyección (etapa 5 en la Figura 1), se estableció una fuerza de cierre para una presión de como máximo 20 MPa (200 bar) y en la tercera etapa del procedimiento se inyectó el sistema de poliuretano reactivo sin disolvente (véase anteriormente) con una presión de aproximadamente 3 MPa (30 bar) en la cavidad de revestimiento (etapa 6 en la Figura 1). Los dos componentes reactivos del sistema de revestimiento de poliuretano se transportaron a este respecto por la instalación de RIM a un cabezal de mezcla a contracorriente de alta presión y se mezclaron en ese lugar antes de la inyección. La cavidad del lado de PU se calentó a este respecto a temperaturas de 80 o 100 °C. Después del final de la inyección se selló la boquilla de inyección del cabezal de mezcla de poliuretano mediante un cilindro hidráulico con una presión de, en primer lugar, 5 MPa (50 bar) para impedir un flujo de retorno del material de revestimiento. Después de la finalización del tiempo de reacción y enfriamiento, en la cuarta etapa del procedimiento se abrió una vez más el molde de inyección (etapa 7 en la Figura 1) y se desmoldeó la pieza moldeada revestida (etapa 8 en la Figura 1). La Tabla 1 muestra la influencia de las composiciones de soporte (sistema de poliuretano en todos los casos: mezcla de Bayflex VP.PU 471F01A y Desmodur VP.PU 481F30 con un índice de 95; temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de sustrato en todos los casos: 80 °C, temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de PU en todos los casos: 80 °C) sobre la adherencia entre las capas de la pieza de construcción de material compuesto.

50 **Tabla 1:**

	1 (C)	2 (C)	3 (C)	4	5	6 (C)	7	8	9	10
A1								71		
A2									71	

ES 2 468 834 T3

A3		50	61	71	80	98	71			
A4										71

(continuación)

	1 (C)	2 (C)	3 (C)	4	5	6 (C)	7	8	9	10
B1							27	27		
B2	54	30	23,4	17,4	12	1,2			25	
B3	3									
B4	23	11,5	9	6,7	4,6	0,46			4	22
B5										7
B6	20	8,5	6,6	4,9	3,4	0,34	2	2		
C1	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75	0,75
C2	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
C3	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20	0,20
C4	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Adherencia del soporte a la película de PU [N/mm]	0,40	0,38	0,75	1,08	1,50	2,40	1,12	1,28	1,05	1,03
ak (23 °C) - 260 °C [kJ/m ²]	25	48	49	52	66	13	51	35	48	59
ak (-30 °C) - 260 °C [kJ/m ²]	11	27	27	26	26	11	40	17	36	n.m.*
Vicat B120 [°C]	99,0	110,3	120,0	129,2	139,1	142,9	131,3	128,3	130,2	128,7
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000s ⁻¹) [Pa·s]	154	186	205	238	309	630	289	188	254	234
*no medido										

5 En la Tabla 2 se representa la influencia de un sistema que contiene poliéster sobre la adherencia de la pieza de construcción de material compuesto (sistema de PU: Mezcla de Bayflex VP.PU 471F01A y Desmodur VP.PU 48IF30 con un índice de 95; temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de sustrato: 80 °C, temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de PU: 80 °C).

Tabla 2:

	11
A2	46,81
A5	40,30
B7	12,00
C1	0,59
C2	0,30
C4	0,20
Adherencia del soporte a la película de PU [N/mm]	3,90
ak (23 °C) - 260 °C [kJ/m ²]	50

ak (-30 °C) - 260 °C [kJ/m ²]	45
Vicat B50 [°C]	122,0
Viscosidad de masa fundida (260 °C/1000s ⁻¹) [Pa·s]	no medido

La Tabla 3 muestra las influencias de la composición de poliuretano y las temperaturas del molde de inyección (composición del material de sustrato en todos los casos del Ejemplo 9 en la Tabla 1)

Tabla 3:

	12	9	13	14	15	16
Índice del sistema de PU	90	95	105	115	105	105
Temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de sustrato [°C]	80	80	80	80	100	100
Temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado de PU [°C]	80	80	80	80	80	100
Adherencia del soporte a la película de PU [N/mm]	0,91	1,05	1,27	2,50	0,84	0,95

5

Los ejemplos en la Tabla 1 muestran que, sorprendentemente y a diferencia de la enseñanza del estado de la técnica, se consigue una mejora de la adherencia del material compuesto entre soporte termoplástico y capa de PU en el nivel pretendido de al menos 1 N/mm en la pieza de construcción de material compuesto de dos componentes producida según el procedimiento de acuerdo con la invención cuando la proporción de componente A en la composición de soporte supera un valor de 65 partes en peso con respecto a la suma de A y B (ejemplos comparativos 1-3 así como ejemplos 4 y 5). Esto se tiene que considerar sorprendente debido a que, siguiendo la experiencia general y la enseñanza del estado de la técnica con respecto a procedimientos alternativos para la fabricación de piezas de construcción de material compuesto comparables, sería de esperar una mejora de la adherencia entre composiciones de policarbonato y una capa de PU con proporción creciente de componente B en la composición de policarbonato (véase, por ejemplo, documento DE 10 2006 033 059 A1, que desvela que son particularmente ventajosos materiales de ABS, ya que los mismos establecen una unión permanente con la capa de cubrimiento). La adherencia del material compuesto aumenta más allá del contenido de 65 partes en peso con contenido creciente de componente de policarbonato A en la composición de sustrato de forma adicional (Ejemplos 4 a 6), no produciéndose ya al superar un contenido de componente de policarbonato A de aproximadamente 90 partes en peso con respecto a la suma de A y B ningún comportamiento tenaz de la composición de soporte y/o cayendo la fluidez de masa fundida de la composición de soporte termoplástica a un nivel generalmente inaceptable. Se puede conseguir por tanto un buen equilibrio de procesabilidad (viscosidad de masa fundida) y tenacidad del material de soporte así como adherencia del material compuesto de la pieza de construcción solamente en composiciones de soporte con un contenido de componente de policarbonato A en el intervalo de 65 a 90 partes en peso, con respecto a la suma de A y B. En este intervalo de concentraciones para el componente de policarbonato A se ve que la adherencia del material compuesto entre composición de soporte y capa de poliuretano a este respecto es esencialmente independiente del tipo del polimerizado de injerto/(co)polimerizado de vinilo (componente B) contenido en la composición de soporte así como del peso molecular del policarbonato usado (componente A) (compárese el Ejemplo 4 con los Ejemplos 7-10).

30 El Ejemplo 11 en la Tabla 2 muestra que se consigue una adherencia del material compuesto particularmente buena cuando en lugar de policarbonato aromático como componente A se usa una mezcla de policarbonato aromático y poliéster aromático.

Los ejemplos en la Tabla 3 muestran que se consigue una adherencia del material compuesto suficiente cuanto el índice del sistema de PU es >90. Se consigue una adherencia del material compuesto particularmente buena con un índice entre 105 y 115 (compárese con los Ejemplos 9, 12, 13 y 14).

Además, los ejemplos en la Tabla 3 muestra que se consigue una adherencia del material compuesto particularmente buena cuando la temperatura del molde de inyección de la cavidad del molde de inyección del lado de sustrato se encuentra por debajo de 100 °C (compare los Ejemplos 13 y 15) y particularmente cuando además la temperatura del molde de inyección de la cavidad del lado de PU se encuentra en el intervalo mayor de 80 °C (compare los Ejemplos 15 y 16).

40

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la fabricación de una pieza de construcción de material compuesto que comprende
 - a) un soporte de una composición termoplástica y
 - b) al menos una capa de poliuretano que se encuentra en contacto directo con el soporte,
- 5 en el que
 - (i) en una primera etapa del procedimiento se inyecta la masa fundida de la composición termoplástica en una primera cavidad de un molde de inyección y a continuación se enfría, conteniendo la composición termoplástica
 - A) de 65,0 a 90,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los policarbonatos aromáticos, poliéstercarbonatos aromáticos y poliésteres aromáticos,
 - 10 B) de 10,0 a 35,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A y B, de un (co)polimerizado de vinilo dado el caso modificado con caucho y
 - C) de 0 a 30,0 partes en peso, con respecto a la suma de los componentes A a C, de al menos un aditivo polimérico disponible en el mercado,
 - 15 (ii) en una segunda etapa del procedimiento se amplía la cavidad del molde para moldeo por inyección y de este modo se genera un espacio de hendidura,
 - (iii) en la tercera etapa del procedimiento se inyecta en el espacio de hendidura producido de este modo entre la pieza de construcción termoplástica y la superficie del molde de inyección de la cavidad ampliada una mezcla de material de partida de poliuretano reactiva que contiene
 - 20 - al menos un componente de poliisocianato,
 - al menos un compuesto polifuncional con H activo y
 - opcionalmente al menos un aditivo de poliuretano y/o un coadyuvante del proceso,

polimerizándose la mezcla de material de partida de poliuretano en contacto con la superficie del soporte termoplástico hasta dar una capa de poliuretano compacta o hasta dar una capa de espuma de poliuretano,
 - 25 (iv) en la cuarta etapa del procedimiento se desmoldea la pieza de construcción de material compuesto de la cavidad del molde de inyección, sucediéndose las etapas del procedimiento directamente unas a otras.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la mezcla de material de partida de poliuretano reactiva presenta un índice de > 90 a <125.
3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado porque** como componente A se usa una mezcla de al menos un policarbonato y/o un poliéstercarbonato aromáticos y al menos un poliéster aromático.
- 30 4. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la composición del material de soporte contiene de 70,0 a 80,0 partes en peso del componente A con respecto a la suma de los componentes A y B.
5. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** las etapas del procedimiento (ii) y (iii) se repiten al menos una vez con variación del sistema de poliuretano.
- 35 6. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** en la etapa del procedimiento (iii) la superficie que se encuentra en contacto con la composición termoplástica del molde para moldeo por inyección se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 95 °C y la superficie que se encuentra en contacto con la mezcla de poliuretano reactiva del molde para moldeo por inyección se calienta a una temperatura en el intervalo de 50 a 160 °C.
- 40 7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, **caracterizado porque** las etapas del procedimiento (ii) y (iii) se llevan a cabo varias veces, las etapas del procedimiento se suceden de forma directa y en la etapa del procedimiento (iii) la temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado del poliuretano es al menos 10 °C, preferentemente al menos 15 °C, de forma particularmente preferente al menos 20 °C superior a la temperatura de la cavidad del molde de inyección del lado del soporte (del lado del termoplástico).
- 45 8. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** el componente C se selecciona entre al menos un representante del grupo compuesto por agentes ignífugos, sinergistas de agentes ignífugos, aditivos antihumo, agentes antigoteo, lubricantes y agentes de desmoldeo internos y externos, coadyuvantes de fluidez, antiestáticos, aditivos de conductividad, agentes de nucleación, estabilizantes, aditivos con actividad antibacteriana, aditivos que mejoran la resistencia al rayado, absorbentes de IR, blanqueantes ópticos, aditivos fluorescentes, cargas y refuerzos, colorantes y pigmentos, modificadores de resistencia al impacto que no entran en la definición del componente B.1 y compuestos de ácido de Brönsted.
- 50

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de una pieza de construcción de dos o varios componentes revestida con al menos un poliuretano en un procedimiento de moldeo por inyección de 2 componentes o de moldeo por inyección reactivo de 2 componentes.

5 10. Uso de una pieza de construcción de material compuesto obtenible de acuerdo con un procedimiento de las reivindicaciones 1 a 9 como pieza de construcción interna o externa de un vehículo sobre carriles, aeronáutico o motorizado.

FIG. I

