

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 542 784**

51 Int. Cl.:

C08G 18/40 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.07.2012** **E 12738471 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.07.2015** **EP 2736938**

54 Título: **Elementos compuestos de plásticos termoplásticos y poliuretanos así como procedimiento para su producción**

30 Prioridad:

29.07.2011 DE 102011080134

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

11.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ALBACH, ROLF;
NEFZGER, HARTMUT;
VENNER, PETRA y
HASELBACH, MONIKA**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 542 784 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

Elementos compuestos de plásticos termoplásticos y poliuretanos así como procedimiento para su producción

La invención se refiere a elementos compuestos, que contienen un plástico termoplástico y un poliuretano posterior que se adhiere al mismo, a un procedimiento para su producción y a su uso.

- 5 Los productos de poliadición de poliisocianato que pueden obtenerse mediante reacción de isocianatos con compuestos reactivos frente a isocianatos así como elementos compuestos de estos productos con otros plásticos son conocidos en general. Una carga mecánica de estos elementos compuestos lleva con frecuencia a una separación indeseada de los plásticos de los productos de poliadición de poliisocianato. En particular en el caso del uso de tales elementos compuestos en la construcción de automóviles, para la que no puede descartarse una carga de este tipo, es inaceptable una separación de los productos de poliadición de poliisocianato de los otros plásticos y por lo tanto una destrucción del elemento compuesto.

- 10 En el documento WO 2010/072572 se describen elementos compuestos de plástico, al que le sigue adherido un producto de poliadición de poliisocianato (PUR), en los que la formulación de PUR contiene un poliesterpolialcohol que funciona como promotor de la adhesión. El poliesterpolialcohol puede prepararse mediante policondensación de un componente ácido y uno o varios dioles, componiéndose el componente ácido en del 83 al 97 % en moles de ácido adípico y del 3 al 17 % en moles de ácido ftálico, ácido isoftálico y/o ácido tereftálico. El uso de otros ácidos se describe como desventajoso, dado que mayores cantidades de otros ácidos reducen la adherencia.

- 15 En el documento DE 100 22 280 o en el documento DE 100 22 276 A1 se describe que para la producción del poliuretano, los poliesterpolialcoholes deben presentar funcionalidades de 2 a 3 e índices de OH de 40 a 400 mg de KOH/g, usándose como componentes de partida ácido adípico y/o anhídrido de ácido ftálico así como dioles y/o trioles. Como dioles/trioles se mencionan: trimetilolpropano (TMP), neopentilglicol, politetrahidrofurano (PTHF), etilenglicol, propilen-1,3-glicol, pentano-1,5-diol, 1,6-hexanodiol, butano-1,4-diol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, tetraetilenglicol y tetrapropilenglicol.

- 20 En el documento DE 199 28 608 A1 se describen elementos compuestos de plástico, al que le sigue adherido un producto de poliadición de poliisocianato (PUR), en los que la formulación de PUR contiene un poliesterpolialcohol de funcionalidad 2 - 3. Esto último basado en un producto de policondensación de ácido adípico y/o anhídrido de ácido ftálico así como politetrahidrofurano (PTHF), 1,6-hexanodiol, butano-1,4-diol, monoetilenglicol, dietilenglicol (DEG), trimetilolpropano (TMP) y/o neopentilglicol.

- 25 Por lo tanto, era objetivo de la invención proporcionar elementos compuestos que, debido a sus excelentes propiedades mecánicas, puedan usarse por ejemplo en la construcción de automóviles y en los que la adherencia entre el plástico y los productos de poliadición de poliisocianato adheridos al mismo tampoco se pierda en caso de carga mecánica. Además, la cantidad de poliesterpolioles se mantendrá lo más baja posible, ya que los poliesterpolioles influyen negativamente en el envejecimiento por hidrólisis.

- 30 La adherencia entre el plástico y los productos de poliadición de poliisocianato adheridos al mismo se determina en este sentido conforme a la norma DIN 53 357 A (según la norma DIN 53357 A se determina la fuerza; esta fuerza por anchura de elemento compuesto representa la adherencia (resistencia al pelado por rodillo)).

El objetivo mencionado anteriormente pudo conseguirse mediante los elementos compuestos de acuerdo con la invención.

- 35 Son objeto de la invención elementos compuestos que contienen (a) plástico termoplástico, al que le sigue adherido (b) el producto de la reacción de una mezcla de reacción que se compone de (i) uno o varios isocianatos, (ii) uno o varios poliesterpolioles con una funcionalidad de 2,5 a 3,5, preferentemente de 2,7 a 3,3, y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g, preferentemente de 90 a 140 mg de KOH/g, basándose en la condensación de ácido succínico con dioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol, preferentemente de 62 a 150 g/mol, y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol, preferentemente de 62 a 150 g/mol, (iii) uno o varios polieterpolioles, dado el caso (iv) extensores de cadena y/o reticulantes dado el caso en presencia de (v) catalizadores, (vi) agentes expansivos y/o (vii) sustancias auxiliares y/o aditivos.

Preferentemente, los poliesterpolioles (ii) se usan en una cantidad total del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (i) a (vii).

- 40 Los elementos compuestos de acuerdo con la invención pueden contener como plástico termoplástico (a) uno o varios de los plásticos termoplásticos habituales, tal como por ejemplo acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), acrilonitrilo-estireno-éster acrílico (ASA), estireno-acrilonitrilo (SAN), policarbonato (PC), poliuretano termoplástico (TPU), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliolefinas termoplásticas (TPO) (dado el caso reticuladas posteriormente), tal como por ejemplo polietileno y polipropileno, copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA) y combinaciones de los mismos. Preferentemente, los elementos compuestos contienen (a) PVC termoplástico, de manera especialmente preferente como lámina de PVC.

Los plásticos (a) para la producción de los elementos compuestos pueden usarse en forma habitual, por ejemplo como láminas, preferentemente con un grosor de 0,2 a 2 mm.

Las láminas de este tipo se encuentran comercialmente disponibles, y su producción se conoce en general.

5 Los elementos compuestos pueden presentar, en el lado dirigido en sentido opuesto al plástico termoplástico (a), según sea necesario, adicionalmente un soporte de plásticos duroplásticos o plásticos termoplásticos o una pieza de fundición inyectada autoportante, por ejemplo de materiales termoplásticos o duroplásticos reforzados con fibras. Preferentemente, en la práctica industrial se usan materiales de soporte de poliuretano, copolímeros de policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno, polipropileno y acrilonitrilo-butadieno-estireno, que pueden estar dado el caso reforzados con fibras, en particular reforzados con fibra de vidrio.

10 De acuerdo con la invención, le siguen adheridos al plástico (a) los productos de poliadición de poliisocianato (b), por ejemplo poliuretanos, que pueden presentar dado el caso estructuras de isocianurato y/o de urea. La producción de estos productos de poliadición de poliisocianato (b), preferentemente de los poliuretanos, que pueden encontrarse en forma compacta o preferentemente celular, de manera especialmente preferente en forma de célula abierta, por ejemplo como espuma blanda, espuma semirrígida o espuma rígida, de manera especialmente preferente como
15 espuma semirrígida, tiene lugar mediante la reacción de los componentes correspondientes en presencia del plásticos (a).

Se descubrió sorprendentemente que se consigue una adherencia mejorada entre (a) plástico termoplástico y (b) el producto de la reacción de una mezcla de reacción que se compone de (i) isocianato, (ii) poliesterpolialcohol, (iii) polieterpolioles, dado el caso (iv) extensores de cadena y/o reticulantes en presencia de dado el caso (v)
20 catalizadores, (vi) agentes expansivos y/o (vii) sustancias auxiliares y/o aditivos, cuando se usan un poliesterpoliol (ii) con una funcionalidad de 2,5 a 3,5, preferentemente de 2,7 a 3,3 y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g basándose en la condensación de ácido succínico con dioles de bajo peso molecular con un peso molecular de 62 a 200 g/mol, preferentemente de 62 a 150 g/mol, y trioles, con un peso molecular de 62 a 200 g/mol, preferentemente de 62 a 150 g/mol.

25 En el caso de un uso de poliésteres se espera que los elementos compuestos producidos de esta manera fracasen debido a la posibilidad de la hidrólisis del enlace éster, en particular en condiciones húmedas y cálidas, y se produzca la separación de la interconexión. Los poliesterpolioles usados de acuerdo con la invención tienen una baja tendencia a la hidrólisis y actúan ya en una pequeña cantidad, de manera que refuerzan la adhesión. Preferentemente, son suficientes ya cantidades del 1 al 4 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (ii)
30 a (vi) (lado de poliol de la mezcla de reacción).

Los poliesterpolioles usados de acuerdo con la invención se basan preferentemente en la condensación de ácido succínico con monoetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,1,1-trimetilolpropano.

La producción de los poliesterpolioles tiene lugar de manera conocida por el experto mediante policondensación de ácido succínico con dioles y trioles. En lugar de o además de ácido succínico pueden usarse naturalmente también
35 derivados de ácido succínico, tal como por ejemplo anhídrido de ácido succínico y/o éster alquílico de ácido succínico. Normalmente, la policondensación tiene lugar en sustancia, es decir sin disolvente. Ésta puede tener lugar en cambio también en presencia de un disolvente. Para acelerar la policondensación puede usarse un catalizador. Así mismo, la reacción puede acelerarse mediante aplicación de vacío. En cambio, puede realizarse también a presión normal, usándose entonces preferentemente un gas inerte, por ejemplo nitrógeno, para descargar el agua de reacción generada o los alcoholes alquílicos, especialmente hacia el final de la policondensación.
40

El índice de hidroxilo del poliesterpoliol (ii) se ajusta mediante la elección correspondiente de la relación molar de grupos hidroxilo procedentes de los dioles y trioles con respecto a los grupos carboxilo del ácido succínico o los equivalentes de grupos carboxilo con el uso de derivados de ácido succínico. La funcionalidad del poliesterpoliol (ii) se ajusta mediante el porcentaje de trioles con respecto a los dioles. Por ejemplo se calcula, en el caso de una
45 preparación unimolar (el tamaño de la preparación del poliesterpoliol después de la eliminación de los productos de escisión de agua u dado el caso alcohol alquílico corresponde a la masa molecular promedio en número), a partir de la cantidad molar de 1,1,1-trimetilolpropano (TMP) usado la funcionalidad (F) del poliesterpoliol (ii) según la siguiente fórmula: $F=2 + \text{moles de TMP}$.

Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la producción de los elementos compuestos de acuerdo con la invención que contienen (a) un plástico termoplástico y adherido al mismo (b) un producto de poliadición de poliisocianato, que se caracteriza por que el producto de poliadición de poliisocianato se produce mediante reacción de una mezcla de reacción que se compone de

(i) uno o varios isocianatos,

55 (ii) uno o varios poliesterpolioles con una funcionalidad de 2,5 a 3,5 y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g basándose en la condensación de ácido succínico con dioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol,

(iii) uno o varios polieterpolioles,

(iv) dado el caso extensores de cadena y/o reticulantes, dado el caso en presencia de

(v) catalizadores,

5 (vi) agentes expansivos y/o

(vii) sustancias auxiliares y/o aditivos en presencia de (a).

10 Para la producción de los elementos compuestos de acuerdo con la invención pueden hacerse reaccionar los isocianatos (i) y los compuestos reactivos frente a isocianatos (ii) y (iii) así como dado el caso (iv) cantidades tales que la relación de equivalencia de grupos NCO de (i) con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de (ii) y (iii) y dado el caso (iv) ascienda preferentemente a de 0,3:1 a 1,8:1, de manera especialmente preferente de 0,8:1 a 1,2:1 y en particular de 0,9:1 a 1,1:1. En caso de que el producto de reacción (b) contenga unidos al menos en parte grupos isocianurato, se ajusta habitualmente una relación de equivalentes de grupos NCO con respecto a la suma de los átomos de hidrógeno reactivos de 1,5:1 a 60:1, preferentemente de 1,5:1 a 8:1. Los productos de
15 reacción (b) se producen habitualmente de acuerdo con el procedimiento de *oneshot* o el procedimiento de prepolímero igualmente conocido.

20 En el caso del procedimiento de prepolímero conocido, se produce, en una primera etapa, habitualmente a partir de (i) isocianato y una cantidad menor, con respecto a los grupos NCO funcionales, de polieterpoliol (iii), un prepolímero que presenta grupos isocianato, que a continuación se hace reaccionar con los componentes (ii) restantes y dado el caso (iv) y dado el caso en presencia de (v) a (vii) para dar los productos deseados.

25 La reacción para dar el producto puede llevarse a cabo por ejemplo mediante colada manual, mediante máquinas de alta presión o de baja presión o mediante procedimientos de RIM (*reaction-injection-molding*) habitualmente en herramienta de molde abiertas o preferentemente cerradas. Máquinas de procesamiento adecuadas se encuentran habitualmente disponibles en el mercado (por ejemplo de las empresas Isotherm, Hennecke, Kraus Maffei, entre otras).

Los componentes de partida se mezclan habitualmente en función del caso de aplicación, a una temperatura de 10 a 100 °C, preferentemente de 20 a 60 °C, y se introducen por ejemplo en la herramienta de molde. El mezclado puede llevarse a cabo a escala de laboratorio por ejemplo por medio de un agitador Pendraulik o a mayor escala puede tener lugar con cabezas de mezclado de alta presión habituales.

30 La reacción de la mezcla de reacción puede llevarse a cabo por ejemplo en moldes habituales, preferentemente atemperables y que pueden cerrarse. En particular en la producción de productos lo más lisos posibles se usan como herramienta de molde preferentemente aquellas cuya superficie es lo más lisa posible o está ornamentada de la manera más definida posible y preferentemente no presenta ninguna irregularidad, grieta, arañazo o suciedad. La superficie de estos moldes puede tratarse previamente por ejemplo mediante pulido.

35 Como herramienta de molde para la producción de los elementos compuestos pueden usarse herramientas habituales y comercialmente disponibles, cuya superficie se compone por ejemplo de acero, aluminio, esmalte, teflón, resina epoxídica u otro material polimérico, pudiendo estar la superficie dado el caso cromada, por ejemplo con cromado duro. Preferentemente, las herramientas de molde podrán atemperarse, para poder ajustar las temperaturas preferidas, podrán cerrarse y estarán diseñadas de manera correspondiente para ejercer una presión sobre el producto. Si la herramienta de molde se encuentra bajo presión, antes de la apertura del molde se lleva a
40 cabo normalmente una reducción de la presión (por ejemplo mediante desbloqueo previo y/o mediante desaireación dirigida).

La reacción para dar los productos de poliadición de poliisocianato tiene lugar habitualmente a una temperatura de molde de 20 a 220 °C, preferentemente de 20 a 120 °C, de manera especialmente preferente de 20 a 60 °C. La
45 reacción de la mezcla de reacción en la herramienta de molde tiene lugar de acuerdo con la invención en contacto directo con el plástico termoplástico (a). Esto puede conseguirse por ejemplo por que se coloca (a) antes de la reacción, si en el caso de (a) se trata de una lámina, preferentemente libre de arrugas, en el molde y a continuación se carga la mezcla de reacción en el molde y a continuación se cierra preferentemente el molde. Así mismo se conoce que en primer lugar la lámina (a) y dado el caso otros elementos constructivos se introducen en el molde,
50 después se cierra el molde y entonces se mezclan los componentes de partida líquidos y se inyectan en el molde cerrado.

Como isocianatos (i) pueden usarse poliisocianatos (ciclo)alifáticos conocidos en general y/o aromáticos en particular. Para la producción de los elementos compuestos de acuerdo con la invención son adecuados especialmente diisocianatos aromáticos, preferentemente difenilmetandiisocianato (MDI) y toluendiisocianato (TDI),
55 de manera muy especialmente preferente MDI. Los isocianatos pueden usarse en forma del compuesto puro o en forma modificada, por ejemplo en forma de uretdionas, isocianuratos, alofanatos o biurets, preferentemente en forma

de productos de reacción que contienen grupos uretano e isocianato, los denominados prepolímeros de isocianato.

Además de los poliesterpolioles (ii) usados de acuerdo con la invención, se usan polieterpolioles adicionales, conocidos en general, como componente (iii). Presentan habitualmente pesos moleculares de 300 a 15000, en particular de 320 a 13000 y preferentemente una funcionalidad de 2 a 6.

- 5 Como componente (iv) pueden usarse extensores de cadena y/o reticulantes conocidos en general. En este caso se trata por ejemplo de dietanolamina, trietanolamina, dietiltoluilendiamina, glicerol, etano-1,2-diol, butanodiol e isosorbida.

- 10 Como catalizadores (v) pueden usarse compuestos habituales, que aceleran intensamente por ejemplo la reacción del componente (i) con los componentes (ii) y (iii) así como dado el caso (iv). Se tienen en cuenta por ejemplo aminas terciarias y/o compuestos organometálicos, en particular compuestos de estaño. Preferentemente se usan como catalizadores aquellos que llevan al más bajo posible empañamiento, es decir, a la más baja posible emisión de compuestos volátiles a partir del producto de reacción (b) por ejemplo acetato de potasio y/o sales de Li y/o aminas terciarias con al menos un grupo hidroxilo funcional.

- 15 Como agente expansivo (vi) pueden usarse para la producción de productos espumados (b), por ejemplo espumas blandas, semirrígidas o duras de poliuretano, que pueden presentar dado el caso urea y/o estructuras de isocianurato, compuestos de acción química o física conocidos en general. Como agentes expansivos de acción química puede usarse preferentemente agua, que mediante reacción con los grupos isocianato forma dióxido de carbono. Ejemplos de agentes expansivos físicos, es decir, aquellos compuestos inertes que se evaporan en las condiciones de la formación de poliuretano, son por ejemplo hidrocarburos (ciclo)alifáticos, preferentemente aquellos con 4 a 8, de manera especialmente preferente de 4 a 6 y en particular 5 átomos de carbono, hidrocarburos parcialmente hidrogenados o éteres, cetonas o acetatos. En cambio, puede usarse también dióxido de carbono (CO₂), que se añade por ejemplo hasta el límite de su solubilidad físico-química en al menos una de las sustancias de uso (i), (ii), (iii), (iv), (v) y (vii). La cantidad de los agentes expansivos usados depende de la densidad pretendida de las espumas. Los diferentes agentes expansivos pueden usarse individualmente o en cualquier mezcla entre sí.

- 25 La reacción tiene lugar dado el caso en presencia de (vii) sustancias auxiliares y/o aditivos, tal como por ejemplo materiales de relleno, fibras, por ejemplo en forma de tejidos y/o esteras, reguladores celulares, compuestos tensioactivos y/o estabilizadores frente a la descomposición oxidativa, térmica o microbiana o el envejecimiento.

- 30 Los elementos compuestos de acuerdo con la invención presentan mediante el uso de los poliesterpolioles (ii) en particular una adherencia claramente mejorada entre (a) y (b). La adherencia a (a), que funciona con frecuencia como material de soporte, es especialmente adecuada cuando se usa PVC que contiene plastificante. De acuerdo con la invención, mediante el uso de los poliesterpolioles usados de acuerdo con la invención pudo conseguirse que la adherencia entre (a) y (b), con la medición conforme a la norma DIN 53357-A, alcance valores de al menos 0,35 N / mm. La normalización de la fuerza de acuerdo con la norma DIN 53357-A a una anchura unitaria de las tiras de espuma de 1 mm tuvo lugar con el fin de una mejor comparabilidad de las mediciones, en particular en el caso del uso de muestras de diferente anchura. En el contexto de esta solicitud se produjeron y sometieron a ensayo muestras con una anchura de 20 mm.

- 40 Otro objetivo de la presente invención es el uso de los elementos compuestos de acuerdo con la invención en elementos constructivos en la construcción de vehículos y aeronaves y en la industria de la construcción, por ejemplo como cuadros de mandos, paneles de puertas, bandejas traseras, consolas, apoyabrazos, asientos de coche, reposacabezas, revestimientos interiores del techo de automóvil o espejos de puertas.

La invención se explicará en detalle por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplos:

Los análisis se llevaron a cabo tal como sigue:

- 45 Viscosidad dinámica: con un reómetro MCR 51 de la empresa Anton Paar de manera correspondiente a la norma DIN 53019 con un cono de medición CP 50-1 (diámetro 50 mm, ángulo 1°) con velocidades de cizalladura de 25, 100, 200 y 500 s⁻¹.

índice de hidroxilo:	por medio de la norma DIN 53240
índice de acidez:	por medio de la norma DIN 53402
fuerza de separación:	según la norma DIN 53 357-A

- 50 Los materiales y abreviaturas usados tienen el siguiente significado:

PET A: polieterpoliol iniciado con glicerol con bloque terminal de óxido de etileno (14 % en peso) con un índice de OH de 35 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3.

(continuación)

- PET B: polieterpoliol iniciado con glicerol con bloque terminal de óxido de etileno (19 % en peso) con un índice de OH de 35 mg de KOH/g y una funcionalidad nominal de 3.
- PET C: poli(óxido de propileno) iniciado con etilendiamina con un índice de OH de 630 KOH/g y una funcionalidad nominal de 4.
- 5 SAN-Poliol: Hyperlite® Polyol 1650; polieterpoliol con un porcentaje de sólidos de aproximadamente el 42 % en peso de copolímero de estireno-acrilonitrilo y un índice de hidroxilo de aproximadamente 20 mg de KOH/g de la empresa Bayer MaterialScience AG.
- 10 Negro de humo: ISOPUR® pasta negra N de la empresa iSL-Chemie.
- Dietiltoluilendiamina: de la empresa Albemarle.
- Jeffcat ZF10: catalizador incorporable de la empresa Huntsman; N,N,N'-trimetil-N'-hidroxietilbisaminoetil éter.
- Dabco NE-1070: N-[3-(dimetilamino)propil]-urea de la empresa Air Products.
- 15 Isocianato: mezcla de difenilmetandiisocianato de la empresa Bayer MaterialScience AG con un contenido en NCO del 32 % en peso de NCO, que contiene el 0,05-0,5 % en peso de 2,2'-MDI, el 5,5-7,5 % en peso de 2,4'-MDI, el 50-54 % en peso de 4,4'-MDI así como homólogos de MDI superiores.

Como lámina se usó un revestimiento producido en el procedimiento slush a base de polvo de PVC del tipo DSY 260/02 de la empresa Arkema.

20 A) Síntesis de los poliesterpoliols usados como promotor de la adhesión:

En un matraz de cuatro bocas de 6 litros, equipado con estufa, agitador mecánico, termómetro interno, columna de relleno de 40 cm, cabeza de columna, refrigeración intensivo descendente así como bomba de vacío de membrana, se dispusieron previamente bajo cubrimiento con nitrógeno ácido succínico, monoetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,1,1-trimetilolpropano y se calentó con agitación lenta hasta 200 °C, separándose por destilación el agua de reacción. Después de 5 horas se redujo de manera continua la presión a lo largo de un periodo de tiempo de 6 horas hasta, por último, 1,5 kPa (15 mbar) y se completó la reacción hasta un tiempo de reacción total de 30 horas. Las cantidades y los datos se desprenden de la siguiente Tabla 1.

Los valores no coinciden con los de la Tabla.

Tabla 1: Datos analíticos de los poliesterpoliols producidos

Poliesterpoliol		A-1(V)	A-2
<u>Ácidos policarboxílicos:</u>			
ácido adípico	[partes en peso]	63,81	
ácido succínico	[partes en peso]		65,42
<u>Polialcoholes:</u>			
etilenglicol	[partes en peso]		6,30
1,2-propanodiol	[partes en peso]	14,45	27,89
1,6-hexanodiol	[partes en peso]	27,56	12,00
1,1,1-trimetilolpropano	[partes en peso]	9,91	8,34
Suma	[partes en peso]	115,72	119,94
agua eliminada	[partes en peso]	-15,72	-19,94
<u>Datos:</u>			
OHZ, hallado	[mg de KOH/g]	109	110,5
Índice de acidez, hallado	[mg de KOH/g]	0,5	0,33
Funcionalidad		3,2	2,8

30 B) Producción de los elementos compuestos

La producción de los elementos compuestos tuvo lugar en un molde de aluminio que puede cerrarse con una tapa, revestido con una lámina de teflón, de dimensiones 200 X 200 X 20 mm a una temperatura de molde de 45 °C. Una lámina de PVC (200 X 200 X 1,2 mm) se colocó sobre el fondo del molde. La temperatura de ambos componentes (componente de poliols y componente de isocianato) ascendió a 23 °C. Se mezcló en un recipiente de cartón en primer lugar los componentes del lado del poliols con un agitador pendráulico, se añadió entonces el isocianato y se agitó durante aproximadamente 10 segundos. Entonces se vertió la mezcla en el molde abierto y se cerró el mismo, seleccionándose la cantidad de masa fundida que reacciona de modo que resultara una densidad aparente media

de la espuma de 120 g/l. Después de aproximadamente 10 minutos se desmoldó y se almacenó el elemento compuesto durante 24 horas a temperatura ambiente. A continuación se cortaron tiras de 20 mm de anchura. Estas tiras se sometieron a ensayo con respecto a sus propiedades de adherencia (adherencia entre lámina de PVC y poliuretano).

5

Tabla 2: Formulaciones y propiedades de los elementos compuestos

Ensayo		B-1(V)	B-2
Lado del poliol:			
PET A	[partes en peso]	30,4	30,4
PET B	[partes en peso]	55	55
PETC	[partes en peso]	2	2
Copolímero de estireno-acrilonitrilo	[partes en peso]	3,35	3,35
Negro de humo	[partes en peso]	0,1	0,1
Dietiltoluilendiamina	[partes en peso]	0,95	0,95
Agua	[partes en peso]	2,1	2,1
Poliesterpoliol A-1 (V)	[partes en peso]	5	
Poliesterpoliol A-2	[partes en peso]		3
Jeffcat ZF10	[partes en peso]	0,2	0,2
Dabco NE1070	[partes en peso]	0,9	0,9
Lado del isocianato:			
Isocianato	[partes en peso]	42,64	42,17
Resistencia al pelado por rodillo (adherencia entre lámina de PVC y PUR) conforme a la norma DIN 53 357-A (medido en muestras con 2 cm de anchura)	[N/mm]	0,18	0,52

La fuerza de separación se determina en Newton. Para el fin de una mejor comparabilidad de muestras de diferente anchura se normaliza a una anchura de tira de 1 mm, dividiéndose la fuerza hallada entre la anchura de las tiras en mm.

- 10 La formulación usada en el Ejemplo B-2 se diferencia de la formulación usada en el ejemplo comparativo B-1 sólo en el tipo del poliesterpoliol usado y en la cantidad usada del poliesterpoliol.

La tabla muestra que con únicamente 3 partes en peso del poliesterpoliol usado de acuerdo con la invención se consiguen valores claramente mejores para la adherencia, que con 5 partes en peso del poliesterpoliol convencional, usado.

15

REIVINDICACIONES

1. Elementos compuestos que contienen (a) plástico termoplástico, al que le sigue adherido (b) el producto de la reacción de una mezcla de reacción que se compone de (i) uno o varios isocianatos, (ii) uno o varios poliesterpolioles con una funcionalidad de 2,5 a 3,5 y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g basado en la condensación de ácido succínico con dioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol, (iii) uno o varios polieterpolioles, dado el caso (iv) extensores de cadena y/o reticulantes, dado el caso en presencia de (v) catalizadores, (vi) agentes expansivos y/o (vii) sustancias auxiliares y/o aditivos.
2. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 que contienen como plástico termoplástico (a) uno o varios plásticos del grupo que consiste en polietileno, polipropileno, copolímero de estireno-anhídrido de ácido maleico (SMA), poliuretano termoplástico (TPU), policarbonato (PC), estireno-acrilonitrilo (SAN), acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y combinaciones de los mismos.
3. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el poliesterpoliol es un producto de condensación de ácido succínico con uno o varios dioles del grupo que consiste en monoetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol.
4. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el poliesterpoliol es un producto de condensación de ácido succínico con 1,2-propanodiol y uno o varios dioles del grupo que consiste en monoetilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol.
5. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el triol es trimetilolpropano.
6. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el poliesterpoliol se basa en la condensación de ácido succínico con monoetilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,6-hexanodiol y 1,1,1-trimetilolpropano.
7. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el poliesterpoliol (ii) presenta un índice de hidroxilo de 90 a 140 mg de KOH/g.
8. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizados por que** el poliesterpoliol se encuentra en porcentajes de cantidad del 0,5 al 5 % en peso, preferentemente del 1 al 4 % en peso, con respecto a la suma de los componentes (i) a (vii).
9. Elementos compuestos de acuerdo con la reivindicación 1 con una adherencia (resistencia al pelado por rodillo) entre el plástico termoplástico (a) y el producto (b) de al menos 0,35 N/mm de anchura de elemento compuesto (medido conforme a la norma DIN 53 357 A; fuerza por anchura de elemento compuesto).
10. Procedimiento para la producción de los elementos compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 que contienen (a) un plástico termoplástico y adherido al mismo (b) un producto de poliadición de poliisocianato, **caracterizado por que** el producto de poliadición de poliisocianato se prepara mediante reacción de una mezcla de reacción que se compone de
 - (i) uno o varios isocianatos,
 - (ii) uno o varios poliesterpolioles con una funcionalidad de 2,5 a 3,5 y un índice de hidroxilo de 40 a 400 mg de KOH/g basado en la condensación de ácido succínico con dioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol y trioles con un peso molecular de 62 a 200 g/mol,
 - (iii) uno o varios polieterpolioles,
 - (iv) dado el caso extensores de cadena y/o reticulantes, dado el caso en presencia de
 - (v) catalizadores,
 - (vi) agentes expansivos y/o
 - (vii) sustancias auxiliares y/o aditivos en presencia de (a).
11. Uso de los elementos compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 en elementos constructivos en la construcción de vehículos y aeronaves y en la industria de la construcción.
12. Elementos constructivos en la construcción de vehículos y aeronaves y en la industria de la construcción que contienen elementos compuestos de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.