

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 632 744**

51 Int. Cl.:

|                   |           |
|-------------------|-----------|
| <b>B29C 44/04</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 9/36</b>  | (2006.01) |
| <b>C08L 25/12</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 51/08</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 67/02</b> | (2006.01) |
| <b>C08L 69/00</b> | (2006.01) |
| <b>C08J 9/00</b>  | (2006.01) |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.07.2010 PCT/EP2010/004442**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.02.2011 WO11015286**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.07.2010 E 10735210 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2017 EP 2459625**

54 Título: **Adhesión mejorada entre termoplásticos y poliuretano**

30 Prioridad:

**01.08.2009 DE 102009035807**

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

**15.09.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**DRUBE, WOLFGANG;  
MÖLLER, PHILIPP;  
KLANKERS, HANS-JÜRGEN y  
LOOF, DIRK**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 632 744 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

Adhesión mejorada entre termoplásticos y poliuretano

5 La invención se refiere a un procedimiento para preparar materiales compuestos que contienen como primera capa un portador termoplástico espumado y como segunda capa poliuretano (PUR), destacando los materiales compuestos resultantes por una adhesión de espuma mejorada.

Se conoce el uso de composiciones que contienen policarbonato aromático y polímero de injerto modificado con caucho como material de soporte compacto (es decir, no espumado) en una unión con poliuretano.

10 Por el documento EP-A 1057851 se conoce un material compuesto de poliuretano y un plástico termoplástico compacto, en el que la capa de poliuretano contiene, para la mejora de la adhesión, partículas homogéneamente distribuidas de un tamaño de partícula medio de 1 a 10 nm que están cubiertas con un plástico termoplástico.

Aparte de eso, por el documento EP-A 1055717 se conoce un material compuesto de poliuretano y un material termoplástico compacto, utilizándose para la mejora de la adhesión entre el poliuretano y la capa termoplástica poliuretano que presenta un contenido residual de componentes de reacción que contienen grupos éter libres de como máximo 400 ppm.

15 Por el documento JP 2003-136647 A se conoce un material compuesto que presenta una capa (a) para el tratamiento de superficie, una capa (b) de una composición polimérica que contiene el 67 % en peso de poliuretano termoplástico y una capa (c) de una espuma polimérica termoplástica.

20 El documento US 4.301.053 A describe un sustrato que se recubre con una dispersión acuosa que contiene un prepolímero de poliuretano funcionalizado con grupos carboxilo y después de eso se cura de 66 a 93 °C. El recubrimiento curado debería mostrar una buena adhesión sobre diversos sustratos, especialmente sobre un sustrato de policarbonato.

El documento EP 1 414 905 A2 describe un sustrato producido mediante extrusión a partir de un material termoplástico sobre el que se aplica y se cura un sistema de espuma de poliuretano. La capa de espuma de poliuretano debería mostrar una buena adhesión sobre el policarbonato.

25 En el estado de la técnica, se producen portadores termoplásticos compactos con o sin estructura en la herramienta. Dependiendo de los termoplásticos utilizados (por ejemplo, polipropileno reforzado con fibra de vidrio o policarbonato modificado en cuanto a la resistencia al impacto), se modifica, dado el caso, la superficie del portador termoplástico, por ejemplo, por imprimaciones o activación. Esta modificación de la superficie del portador termoplástico se aplica especialmente cuando para la unión se utiliza un sistema de poliuretano muy reactivo (es decir, con un tiempo de permanencia en el molde de menos de 100 segundos).

30

La invención se basa en el objetivo de conseguir una unión mejorada entre el material de soporte termoplástico y el poliuretano, con la condición de que no se necesite ninguna modificación de la superficie (especialmente imprimaciones o una activación de la superficie) del portador termoplástico, especialmente cuando para la unión se utiliza un sistema de poliuretano muy reactivo (es decir, con un tiempo de permanencia en el molde de menos de 100 segundos). A este respecto, la unión resultante debería quedar adherida en unión en arrastre de fuerza. Esta adhesión se valora especialmente según los criterios de ensayo adhesión inicial, adhesión tras doble prueba de cambio climático (siguiendo el ejemplo de la norma PV1200 de Volkswagen AG) y la prueba de fluorescencia.

35

Sorprendentemente y de acuerdo con la invención, este objetivo se resuelve por un procedimiento caracterizado porque

40 (i) se prepara una masa de moldeo de policarbonato espumada con ayuda de procedimientos de espumación químicos o físicos por el procedimiento de moldeo por inyección, utilizándose como masa de moldeo de policarbonato una composición que contiene

45 A) de 20 a 99,9 partes en peso de policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático,  
 B) de 0,1 a 40 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,  
 C) de 0 a 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo (C.1) y/o tereftalato de polialquilenos (C.2),  
 D) de 0 a 50 partes en peso de fibras de vidrio, y  
 E) de 0 a 30 partes en peso de aditivos, y

(ii) aplicándose encima un sistema de reacción de poliuretano y dejándose reaccionar.

50 Por lo tanto, el objeto de la invención también es el uso de masas de moldeo de policarbonato espumadas como material de soporte para poliuretano, especialmente poliuretano espumado a base de isocianatos aromáticos, así como los cuerpos compuestos resultantes.

El uso de masas de moldeo de policarbonato espumadas como portador termoplástico tiene la ventaja de que se mejora el arrastre de fuerza entre el portador termoplástico y el poliuretano, y que entre el portador termoplástico y el

poliuretano resulta una adhesión mejorada (especialmente tras la doble prueba de cambio climático), sin que sea necesaria otra etapa de procesamiento para la activación de la superficie o imprimaciones del material de soporte). El ahorro de esta etapa de procesamiento tiene una gran importancia económica.

Para la preparación de los termoplásticos espumados se utilizan composiciones y masas de moldeo que contienen

- 5 A) preferentemente de 50 a 91,5 partes en peso de policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático,  
 B) preferentemente de 0,4 a 35 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,  
 C) preferentemente de 1 a 30 partes en peso de (co)polímero de vinilo (C.1) y/o tereftalato de polialquileno (C.2),  
 D) preferentemente de 7 a 35 partes en peso de fibras de vidrio, y  
 10 E) preferentemente de 0,1 a 18 partes en peso, más preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso de aditivos, estando normalizada la suma de los componentes A + B + C + D + E a 100 partes en peso.

En una forma de realización preferente de la invención, las composiciones de policarbonato deberían poseer, aparte de eso, excelentes propiedades mecánicas (especialmente alta rigidez, alta resistencia a la deformación por calor y escaso coeficiente de dilatación térmica).

- 15 Sorprendentemente, se descubrió que al usar composiciones del portador termoplástico, que contienen fibras de vidrio (componente D), también se resuelve este otro objetivo técnico.

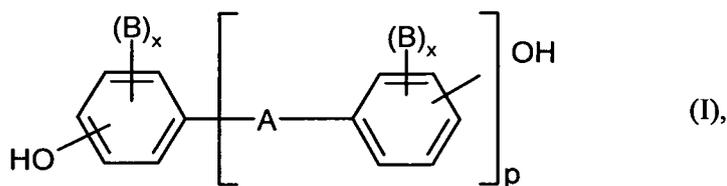
Los componentes individuales de la composición de policarbonato de acuerdo con la invención y de la unión con poliuretano se explican a continuación a modo de ejemplo.

**Componente A**

- 20 De acuerdo con la invención, policarbonatos aromáticos y/o carbonatos de poliéster aromáticos adecuados de acuerdo con el componente A se conocen por las referencias o pueden prepararse según procedimientos conocidos por las referencias (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 carbonatos de poliéster aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3 077 934).

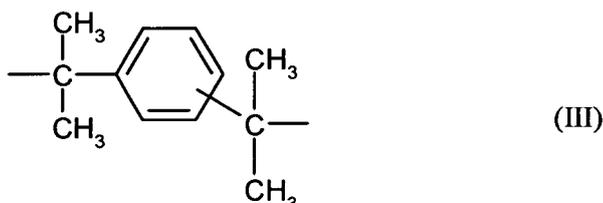
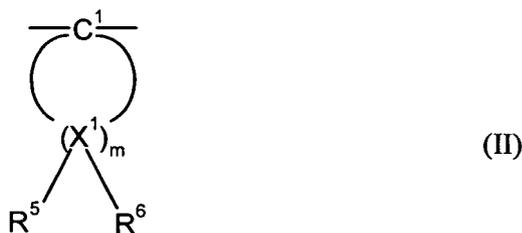
- 25 La preparación de policarbonatos aromáticos se realiza, por ejemplo, por reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dihaluros de ácidos dicarboxílicos aromáticos, preferentemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, según el procedimiento de interfase, dado el caso usando interruptores de cadena, por ejemplo, monofenoles y, dado el caso, usando ramificaciones trifuncionales o más que trifuncionales,  
 30 por ejemplo, trifenoles o tetrafenoles. Igualmente, es posible una preparación a través de un procedimiento de polimerización en estado fundido por la reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

Difenoles para la preparación de los policarbonatos aromáticos y/o carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente aquellos de Fórmula (I)



- 35 en la que

A es un enlace sencillo, alquileno C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>, alquilideno C<sub>2</sub> a C<sub>5</sub>, cicloalquilideno C<sub>5</sub> a C<sub>6</sub>, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, arileno C<sub>6</sub> a C<sub>12</sub>, al que pueden estar condensados anillos que contienen otros heteroátomos dado el caso aromáticos,  
 o un resto de Fórmula (II) o (III)



B es respectivamente alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub>, preferentemente metilo, halógeno, preferentemente cloro y/o bromo, x es respectivamente independientemente entre sí 0, 1 o 2,

p es 1 o 0, y

5 R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden seleccionarse individualmente para cada X<sup>1</sup>, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub>, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

X<sup>1</sup> es carbono y

m es un número entero de 4 a 7, representando preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> sean simultáneamente alquilo.

10 Los difenoles preferentes son hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenoles, bis-(hidroxifenil)-alcanos C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas y α,α-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos así como sus derivados de núcleo bromado y/o de núcleo clorado.

15 Difenoles especialmente preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, bisfenol A, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, sulfuro de 4,4'-dihidroxidifenilo, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona así como sus derivados di- y tetrabromados o clorados 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-hidroxifenil)-propano. Resulta especialmente preferente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A).

20 Los difenoles pueden usarse individualmente o como cualquier mezcla. Los difenoles se conocen por las referencias o pueden obtenerse según procedimientos conocidos por las referencias.

25 Interruptores de cadena adecuados para la preparación de policarbonatos aromáticos termoplásticos, son, por ejemplo, fenol, p-clorofenol, p-terc.-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]-fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)]-fenol de acuerdo con el documento DE-A 2 842 005 o monoalquilfenol o dialquilfenoles con en conjunto de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, 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 interruptores de cadena que van a usarse asciende generalmente a entre el 0,5 % en moles y el 10 % en moles, con respecto a la suma molar de los difenoles respectivamente usados.

30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos tienen pesos moleculares promedio en peso (M<sub>w</sub>, medido, por ejemplo, por CPG, ultracentrifugadora o medición de luz dispersa) de 10 000 a 200 000 g/mol, preferentemente de 15 000 a 80 000 g/mol, más preferentemente de 24 000 a 32 000 g/mol.

Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de manera conocida, a saber, preferentemente por la incorporación 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, aquellos con tres y más grupos fenólicos.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Para la preparación de copolicarbonatos de acuerdo con la invención de acuerdo con el componente A también pueden usarse del 1 al 25 % en peso, preferentemente del 2,5 al 25 % en peso, con respecto a la cantidad total de los difenoles que van a usarse, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxi. Estos se conocen (documento US 3 419 634) o pueden prepararse según procedimientos conocidos por las referencias. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano está descrita, por ejemplo, en el documento DE-A 3 334 782.

40 Son policarbonatos preferentes, además de los homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con hasta el 15 % en moles, con respecto a la suma molar de difenoles, de otros difenoles mencionados como

preferentes o especialmente preferentes, especialmente 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

Dihalogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos son preferentemente los dicloruros de diácido del ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difenileter-4,4'-dicarboxílico y del ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico. Resultan especialmente preferentes mezclas de dicloruros de diácido del ácido isoftálico y del ácido tereftálico en la relación entre 1:20 y 20:1.

En la preparación de carbonatos de poliéster se usa conjuntamente de manera adicional un halogenuro de ácido carbónico, preferentemente fosgeno, como derivado ácido bifuncional.

Como interruptor de cadena para la preparación de carbonatos de poliéster aromáticos se consideran, aparte de los monofenoles ya mencionados, 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 C<sub>1</sub> a C<sub>22</sub> o por átomos de halógeno, así como cloruros de ácido monocarboxílico alifático C<sub>2</sub> a C<sub>22</sub>.

La cantidad de interruptores de cadena asciende respectivamente del 0,1 al 10 % en moles, referida, en el caso de interruptores de cadena fenólicos, a moles de difenol y, en el caso de interruptores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico, a moles de dicloruro de ácido dicarboxílico.

Los carbonatos de poliéster aromáticos también pueden contener incorporados ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos.

Los carbonatos de poliéster aromáticos pueden ser tanto lineales como estar ramificados de manera conocida (véanse para ello los documentos DE-A 2 940 024 y DE-A 3 007 934).

Como agentes de ramificación pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico tri- o multifuncionales, como tricloruro del ácido trimesínico, tricloruro del ácido cianúrico, tetracloruro del ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro del ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro del ácido piromelítico, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles (con respecto al dicloruro del ácido dicarboxílico usado) o fenoles tri- o multifuncionales, como floroglucina, 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-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, 2,6-bis(2-hidroxil-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]-fenoxi)-metano, 1,4-bis-[4',4''-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno, en cantidades del 0,01 al 1,0 % en moles con respecto a los difenoles usados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden presentarse con los difenoles, los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

En los carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos, el porcentaje de unidades estructurales de carbonato puede variar a voluntad. Preferentemente, el porcentaje de grupos carbonato asciende hasta el 100 % en moles, especialmente hasta el 80 % en moles, más preferentemente hasta el 50 % en moles, con respecto a la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el porcentaje de éster como el de carbonato de los carbonatos de poliéster aromáticos puede estar presente en forma de bloques o distribuida estadísticamente en el policondensado.

La viscosidad en solución relativa ( $\eta_{rel}$ ) de los policarbonatos y carbonatos de poliéster aromáticos se encuentra en el intervalo de 1,18 y 1,4, preferentemente de 1,20 a 1,32 (medido en soluciones de 0,5 g de policarbonato o carbonato de poliéster en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C).

Los policarbonatos y carbonatos de poliéster aromáticos termoplásticos pueden usarse solos o en cualquier mezcla.

#### **Componente B**

El componente B comprende uno o varios polímeros de injerto de

B.1 del 10 al 90 % en peso, preferentemente del 20 al 60 % en peso, especialmente del 25 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de al menos un monómero de vinilo

B.2 del 90 al 10 % en peso, preferentemente del 80 al 40 % en peso, especialmente del 75 al 50 % en peso, con respecto al componente B, de al menos una base de injerto seleccionada del grupo que consta de cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M (es decir, aquellos a base de etileno/propileno y, dado el caso, dieno), cauchos de acrilato, de poliuretano, de silicona, de acrilato de silicona, de cloropreno y de etileno/acetato de vinilo.

La base de injerto B.2 tiene generalmente un tamaño de partícula medio (valor  $d_{50}$ ) de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,1 a 5  $\mu\text{m}$ , más preferentemente de 0,2 a 1  $\mu\text{m}$ .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

B.1.1 de 50 a 99 de partes en peso de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos de núcleo sustituido (como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y

B.1.2.1 de 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida.

5 Los monómeros B.1.1 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno,  $\alpha$ -metilestireno y metacrilato de metilo, los monómeros B.1.2 preferentes están seleccionados de al menos uno de los monómeros estireno, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Los monómeros más preferentes son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

10 Bases de injerto B2 preferentes son cauchos de silicona, cauchos de acrilato de silicona, cauchos de dieno (por ejemplo, a base de butadieno e isopreno) o mezclas de cauchos de dieno. En el sentido de acuerdo con la invención, por cauchos de dieno también deben entenderse copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con otros monómeros copolimerizables (por ejemplo, de acuerdo con B.1.1 y B.1.2). Las bases de injerto B.2 presentan generalmente una temperatura de transición vítrea de < 10 °C, preferentemente de < 0 °C, más preferentemente de < -10 °C.

15 Polímeros B especialmente preferentes son, por ejemplo, polímeros ABS y polímeros MBS, preferentemente aquellos preparados por polimerización en emulsión como, por ejemplo, los que están descritos 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, vol. 19 (1980), p. 280 y ss. El porcentaje de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 20 % en peso, en el caso de las bases de injerto B.2 preparadas por polimerización en emulsión preferentemente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

20 Preferentemente, el polímero de injerto de los componentes B.1 y B.2 presenta una estructura núcleo-envoltura, formando el componente B.1 la envoltura (también denominada cubierta) y conformando el componente B.2 el núcleo.

25 Los polímeros de injerto B se prepararan por polimerización radical, especialmente por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa, preferentemente por polimerización en emulsión.

Cauchos de injerto especialmente adecuados también son copolímeros de injerto B, que se prepararan en el procedimiento de polimerización en emulsión por iniciación redox con un sistema iniciador de hidroperóxido orgánico y ácido ascórbico de acuerdo con el documento US-P 4 937 285.

30 Puesto que durante la reacción de injerto los monómeros de injerto, como es sabido, no se injertan necesariamente por completo en la base de injerto, de acuerdo con la invención, por polímeros de injerto B también se entienden aquellos productos que se obtienen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se producen durante el procesamiento.

35 Cauchos de acrilato adecuados de acuerdo con B.2 de los polímeros B son, por ejemplo, preferentemente polímeros de ésteres de alquilo del ácido acrílico, dado el caso con hasta el 40 % en peso, con respecto a B.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. A los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferentes pertenecen ésteres de alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>, por ejemplo, éster metílico, etílico, butílico, n-octílico y éster 2-etilhexílico; éster de halogenalquilo, preferentemente de halogen-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, como acrilato de cloroetilo así como mezclas de estos monómeros.

40 Para la reticulación pueden copolimerizarse monómeros con más de un enlace doble polimerizable. Ejemplos preferentes de monómeros reticulantes son ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados con 3 a 8 átomos de C y alcoholes monovalentes insaturados con 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados con 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos insaturados múltiples veces, como cianurato de trivinilo y de trialilo; compuestos vinílicos polifuncionales, como di- y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Monómeros reticulantes preferentes son metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que presentan al menos tres grupos etilénicamente insaturados. Monómeros reticulantes especialmente preferentes son los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina, trialilbencenos. La cantidad de los monómeros reticulantes asciende preferentemente del 0,02 al 5, especialmente del 0,05 al 2 % en peso, con respecto a la base de injerto B.2. En el caso de monómeros cíclicamente reticulantes con al menos tres grupos etilénicamente insaturados, resulta ventajoso limitar la cantidad a menos del 1 % en peso de la base de injerto B.2.

45 «Otros» monómeros polimerizables etilénicamente insaturados preferentes que, además de los ésteres de ácido acrílico, pueden servir dado el caso para preparar la base de injerto B.2, son, por ejemplo, acrilonitrilo, estireno,  $\alpha$ -metilestireno, acrilamidas, éter de vinil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, metacrilato de metilo, butadieno. Cauchos de acrilato preferentes como base de injerto B.2 son polímeros de emulsión que presentan un contenido de gel de al menos el 60 % en peso.

Cauchos de silicona adecuados de acuerdo con B.2 puede prepararse por polimerización en emulsión como se

describe, por ejemplo, en los documentos US 2891920 y US 3294725. Otras bases de injerto adecuadas de acuerdo con B.2 son cauchos de silicona con lugares activos de injerto, como los que 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.

- 5 De acuerdo con la invención, como bases de injerto B.2 también son adecuados cauchos de acrilato de silicona. Estos cauchos de acrilato de silicona son cauchos compuestos con lugares activos de injerto que contienen del 10 al 90 % en peso de porcentaje de caucho de silicona y del 90 al 10 % en peso de porcentaje de caucho de polialquil(met)acrilato, pudiendo interpenetrarse los dos componentes de caucho mencionados en el caucho compuesto por lados opuestos, de manera que fundamentalmente no se pueden separar uno de otro, o por el contrario pueden presentar una estructura de núcleo-envoltura. Se conocen y se describen cauchos de acrilato de silicona, por ejemplo en los documentos US 5.807.914, EP 430134 y US 4888388. Preferentemente, se usan aquellos polímeros de injerto a base de cauchos de acrilato de silicona, preparados por polimerización en emulsión, con B.1 metacrilato de metilo o B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

El contenido de gel de la base de injerto B.2 se determina a 25 °C en un disolvente adecuado (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, editorial Georg Thieme, Stuttgart 1977).

- 15 El tamaño de partícula medio  $d_{50}$  es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran respectivamente el 50 % en peso de los corpúsculos. Puede determinarse mediante medición ultracentrífuga (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. y Z. Polymere 250 (1972), 782-1796).

### **Componente C**

- 20 El componente C comprende uno o varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos C.1 y/o tereftalatos de polialquileno C.2.

Como (co)polímeros de vinilo C.1 son adecuados polímeros de al menos un monómero del grupo de los compuestos vinilaromáticos, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados así como derivados (como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Especialmente, son adecuados (co)polímeros de

- 25 C.1.1 del 50 al 99, preferentemente del 60 al 80 partes en peso de compuestos vinilaromáticos y/o compuestos vinilaromáticos de núcleo sustituido como estireno,  $\alpha$ -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, y C.1.2 del 1 al 50, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres de alquilo-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) del ácido (met)acrílico, como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de t-butilo, y/o ácidos carboxílicos insaturados, como ácido maleico, y/o derivados, como anhídridos e imidas, ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido de ácido maleico y N-fenilmaleinimida.

Los (co)polímeros de vinilo C.1 son resinosos, termoplásticos y exentos de caucho. Resulta especialmente preferente el copolímero de C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo.

- 35 Los (co)polímeros de acuerdo con C.1 son conocidos y se pueden preparar por polimerización radical, especialmente por polimerización en emulsión, en suspensión, en solución o en masa. Los (co)polímeros poseen preferentemente pesos moleculares medios Mw (peso promedio, determinado por dispersión de luz o sedimentación) entre 15 000 y 200 000.

- 40 Los tereftalatos de polialquileno del componente C.2 son productos de reacción de ácidos dicarboxílicos aromáticos o sus derivados reactivos, como ésteres de dimetilo o anhídridos, y dioles alifáticos, cicloalifáticos o aralifáticos así como mezclas de estos productos de reacción.

- 45 Los tereftalatos de polialquileno preferentes contienen al menos el 80 % en peso, preferentemente al menos el 90 % en peso, con respecto al componente de 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 de butanodiol-1,4.

- Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de ésteres 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 como, por ejemplo, restos de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido succínico, ácido adipico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido ciclohexanodiacético.

- 55 Los tereftalatos de polialquileno preferentes pueden contener, además de restos etilenglicol o de 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, neopentilglicol, pentanodiol-1,5, hexanodiol-1,6, ciclohexanodimetanol-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-( $\beta$ -

hidroxietoxi)-benceno, 2,2-bis-(4-hidroxiciclohexil)-propano, 2,4-dihidroxi-1,1,3,3-tetrametilciclobutano, 2,2-bis-(4-β-hidroxiethoxifenil)-propano y 2,2-bis-(4-hidroxiopropoxifenil)-propano (documentos DE-A 2 407 674, 2 407 776, 2 715 932).

5 Los tereftalatos de polialquileno pueden ramificarse por incorporación de cantidades relativamente pequeñas de alcoholes tri- o tetravalentes o de ácidos carboxílicos tri- o tetrabásicos, por ejemplo, de acuerdo con los documentos DE-A 1 900 270 y US-PS 3 692 744. Ejemplos de agentes de ramificación preferentes son ácido trimésico, ácido trimelítico, trimetiloletano y trimetilolpropano y pentaeritritol.

10 Resultan más preferentes tereftalatos de polialquileno que se han preparado solo a partir de ácido tereftálico y sus derivados reactivos (por ejemplo, sus ésteres de dialquilo) y etilenglicol y/o butanodiol-1,4, y mezclas de estos tereftalatos de polialquileno.

Las mezclas de tereftalatos de polialquileno contienen del 1 a 50 % en peso, preferentemente del 1 al 30 % en peso, de tereftalato de polietileno y del 50 al 99 % en peso, preferentemente del 70 al 99 % en peso, de tereftalato de polibutileno.

15 Los tereftalatos de polialquileno 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 viscosímetro Ubbelohde.

Los tereftalatos de polialquileno se pueden preparar según procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, p. 695 y ss., editorial Carl-Hanser, Múnich, 1973).

#### **Componente D**

20 En una forma de realización preferente de la invención, se usan como componente D fibras de vidrio cortadas o molidas.

Preferentemente, el componente D es una fibra de vidrio encolada con

25 D.1 una fibra de vidrio seleccionada de al menos un componente del grupo que consta de fibras sin fin (fibras para hilar), fibras de vidrio largas y fibras de vidrio cortadas,  
D.2 un encolante que contiene un polímero epoxi, cubriendo, por ejemplo, el encolante la superficie de la fibra de vidrio parcial o completamente y/o llenando eventualmente poros presentes de la fibra de vidrio, y  
D.3 dado el caso, un agente adhesivo.

30 El encolante D.2 y el agente adhesivo D.3 se emplean en el componente D preferentemente en una cantidad tal que el contenido de carbono medido en el componente D se encuentra del 0,1 al 1 % en peso, preferentemente del 0,2 al 0,8 % en peso, más preferentemente del 0,3 al 0,7 % en peso.

35 Las fibras de vidrio de acuerdo con el componente D.1 se preparan preferentemente a partir de vidrio E, A o C. El diámetro de las fibras de vidrio asciende preferentemente de 5 a 25 μm, más preferentemente de 6 a 20 μm, como máximo preferentemente de 7 a 15 μm. Las fibras de vidrio largas presentan preferentemente una longitud de 5 a 50 mm, más preferentemente de 5 a 30 mm, como máximo preferentemente de 7 a 25 mm. Las fibras de vidrio largas se describen, por ejemplo, en el documento WO-A 2006/040087. Las fibras de vidrio cortadas presentan preferentemente en al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio una longitud de más de 60 μm.

El encolante D.2 consta preferentemente de

40 D.2.1 del 50 al 100 % en peso, preferentemente de 70 al 100 % en peso, más preferentemente del 80 al 100 % en peso (en cada caso con respecto a D.2) de polímero epoxi y  
D.2.2 del 0 al 50 % en peso, preferentemente de 0 al 30 % en peso, más preferentemente del 0 al 20 % en peso (en cada caso con respecto a D.2) de uno o varios polímeros adicionales.

Lo más preferentemente, el encolante D.2 consta exclusivamente de polímero epoxi D.2.1 (es decir, en encolante D.2 está exento de polímeros adicionales de acuerdo con el componente D.2.2).

45 En el caso del polímero epoxi de acuerdo con el componente D.2.1, puede tratarse, por ejemplo de una resina epoxi, de un éster de resina epoxi o de un poliuretano de resina epoxi.

En una forma de realización preferente, en el caso del polímero epoxi de acuerdo con el componente D.2.1, se trata de una resina epoxi preparada a partir de

D.2.1.1 epiclorhidrina, y  
D.2.1.2 un alcohol preferentemente aromático que presenta al menos dos grupos hidroxilo.

50 Preferentemente, el componente D.2.1.2 es una resina fenólica, por ejemplo, una novolaca, o un compuesto de Fórmula (I). Más preferentemente, el componente D.2.1.2 es bisfenol A.

Preferentemente, el componente D.2.2 es al menos un polímero seleccionado del grupo que consta de poliuretano, poliolefinas, polímeros que contienen acrilato, polímeros que contienen estireno y poliamidas.

5 Preferentemente, el componente D.3 es un silano. En una forma de realización preferente, el silano posee un grupo funcional seleccionado del grupo del grupo amino, grupo epoxi, grupo ácido carboxílico, grupo vinilo y grupo mercapto para la unión al polímero del encolante, así como de uno a tres, preferentemente tres, grupos alcoxi para la unión a la fibra de vidrio. Por ejemplo y preferentemente, como componente D.3 se usa un silano seleccionado del grupo que consta de viniltriclorosilano, viniltrietoxisilano, viniltrimetoxisilano,  $\gamma$ -metacriloxipropiltrimetoxisilano,  $\beta$ -(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, N- $\beta$ (aminoetil) $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, N-fenil- $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -mercaptopropiltrimetoxisilano y  $\gamma$ -cloropropiltrimetoxisilano. Las fibras de vidrio encoladas que contienen el componente D.3 presentan una mejor adhesión del encolante a las fibras de vidrio.

### **Componente E**

15 La composición puede contener como componente E otros aditivos, considerándose especialmente aditivos poliméricos como agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo o de halógeno orgánicos, especialmente oligofosfato a base de bisfenol A, sinérgicas de agentes ignífugos, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas, de las siliconas así como fibras de aramida), agentes lubricantes y desmoldantes (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol), agentes nucleantes, agentes antiestáticos (por ejemplo, negros de humo conductores, fibras de carbono, nanotubos de carbono así como agentes antiestáticos como éteres de polialquileno, sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamida), estabilizadores, materiales de relleno y de refuerzo distintos del componente D así como colorantes y pigmentos (por ejemplo, dióxido de titanio u óxido de hierro).

20 Como materiales de relleno y de refuerzo distintos del componente D se consideran, por ejemplo, perlas de vidrio, esferas de vidrio, esferas de cerámica, material de refuerzo escamoso (como caolín, talco, biotita), silicatos, cuarzo, talco, dióxido de titanio, wollastonita, mica, fibras de carbono o sus mezclas. Materiales de relleno y de carga preferentes son fibras de vidrio, biotita, silicatos, cuarzo, talco, dióxido de titanio y/o wollastonita.

### **Preparación de la masa de moldeo de policarbonato espumada (capa 1)):**

Las masas de moldeo de policarbonato espumadas de acuerdo con la invención se preparan en procedimientos de moldeo por inyección,

30 (i-1) al mezclarse los respectivos componentes de la composición de policarbonato (componentes A a E) de manera conocida. La mezcla de los componentes individuales puede realizarse de manera conocida tanto sucesiva como simultáneamente, a saber, tanto a aproximadamente 20 °C (temperatura ambiente) como a mayor temperatura.

35 (i-2) A continuación, la mezcla resultante de la etapa (i-1) se combina en masa fundida y se extrusiona en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 320 °C, preferentemente de 250 °C a 290 °C, en unidades habituales como amasadoras internas, extrusoras y tornillos sin fin de dos árboles, caracterizado porque en la etapa (i-2)

(i-2.1) un lote (que contiene agente de expansión químico y al menos uno de los componentes A, B o C) se suministra a la extrusora con la mezcla resultante de la etapa (i-1), o

40 (i-2.2) un agente de expansión químico se mezcla con la mezcla resultante de la etapa (i-1) (por ejemplo, por sacudida, es decir, el agente de expansión químico se mezcla en un tambor con la mezcla resultante de la etapa (i-1) presente como granulada), o

(i-2.3) un agente de expansión físico se dosifica a la masa fundida. Preferentemente, esta dosificación se realiza

- en el tornillo sin fin de la extrusora o del tornillo sin fin de dos árboles, o
- en la antecámara del tornillo sin fin de la extrusora o del tornillo sin fin de dos árboles, o
- 45 - en la mezcla resultante inmediatamente después de la amasadora interna, extrusora y el tornillo sin fin de dos árboles.

50 Preferentemente, en la etapa (i-2), la mezcla resultante de la etapa (i-1) se combina en masa fundida y se extrusiona en masa fundida a temperaturas de 200 °C a 320 °C, preferentemente de 250 °C a 290 °C, en una extrusora, caracterizado porque en la etapa (i-2) se dosifica un agente de expansión físico a la masa fundida del tornillo sin fin de la extrusora, por ejemplo, según el procedimiento MuCell de la empresa Trexel Ltd.

Generalmente, como agente de expansión químico se usa, por ejemplo, ácido cítrico y/o ácido fórmico. Generalmente, como agente de expansión físico se usa un gas inerte (como, por ejemplo, nitrógeno, argón o dióxido de carbono).

55 A causa de sus propiedades de adhesión mejoradas, las masas de moldeo de policarbonato espumadas de acuerdo con la invención son especialmente adecuadas como material de soporte en la preparación de materiales compuestos con poliuretanos. Los cuerpos moldeados compuestos se usan, por ejemplo, como componentes

interiores para vehículos de motor, ferroviarios, aéreos y acuáticos, especialmente en el área de la grifería.

Por eso, la invención también comprende materiales compuestos que contienen al menos una primera capa (1) y una segunda capa (2) y en los que la capa (1) contiene al menos una masa de moldeo de policarbonato espumada de acuerdo con la invención y la capa (2) contiene al menos un poliuretano, y estando unida la capa (1) directamente a la capa (2).

Como capa (2) se usa preferentemente una espuma de poliuretano o una capa de poliuretano compacta.

Los poliuretanos o poliuretanoureas que se emplean de acuerdo con la invención se obtienen por la reacción de poliisocianatos con compuestos polifuncionales H-activos, preferentemente polioles.

Como poliisocianatos se consideran preferentemente aquellos que se conocen por la química del poliuretano y se emplean habitualmente ahí. A este respecto, se trata especialmente de poliisocianatos de base aromática, por ejemplo, 2,4-diisocianatotolueno, sus mezclas técnicas con 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianatodifenilmetano, sus mezclas con los correspondientes 2,4'- y 2,2'-isómeros, mezclas de poliisocianato de la serie de difenilmetano, como los que pueden obtenerse por fosgenación de condensados de anilina/formaldehído de manera conocida en sí, los productos de modificación que presentan grupos biuret o isocianato de estos poliisocianatos técnicos y especialmente prepolímeros de NCO del tipo mencionado a base de estos poliisocianatos técnicos, por una parte, y polioles y/o polioles de poliéter y/o polioles de poliéster sencillos, por otra parte, así como cualquier mezcla de isocianatos de este tipo, siempre que tengan suficiente estabilidad de almacenamiento.

Entre los poliisocianatos modificados de mayor peso molecular resultan interesantes especialmente los prepolímeros conocidos por la química del poliuretano con grupos isocianato terminales del intervalo de peso molecular de 400 a 10 000, preferentemente de 600 a 8000. Estos compuestos se preparan de manera conocida en sí por reacción de cantidades sobrantes de poliisocianatos sencillos del tipo mencionado a modo de ejemplo con compuestos orgánicos con al menos dos grupos reactivos frente a grupos isocianato, especialmente compuestos de polihidroxilo orgánicos. Compuestos de polihidroxilo de este tipo adecuados son tanto polialcoholes sencillos del intervalo de peso molecular de 82 a 599, preferentemente de 62 a 200, como, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, propanodiol-1,2 o butanodiol-1,4 o butanodiol-2,3, pero especialmente polioles de poliéter y/o polioles de poliéster de mayor peso molecular del tipo conocido en sí por la química del poliuretano con pesos moleculares de 600 a 8000, preferentemente de 800 a 4000, que presentan al menos dos, por regla general de 2 a 8, pero preferentemente de 2 a 4, grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Evidentemente, también pueden usarse aquellos prepolímeros de NCO que se han obtenido, por ejemplo, a partir de poliisocianatos de bajo peso molecular del tipo mencionado a modo de ejemplo y compuestos menos preferentes con grupos reactivos frente a grupos isocianato como, por ejemplo, polioles de politioéter, poliacetales que presentan grupos hidroxilo, polihidroxipolicarbonatos, poliésteramidas que presentan grupos hidroxilo o copolímeros que presentan grupos hidroxilo de compuestos olefinicamente insaturados.

Compuestos adecuados para la preparación de los prepolímeros de NCO con grupos reactivos frente a grupos isocianato, especialmente grupos hidroxilo, son, por ejemplo, los compuestos revelados en el documento US-A 4 218 543. En la preparación de los prepolímeros de NCO, se hacen reaccionar estos compuestos con grupos reactivos frente a grupos isocianato con poliisocianatos sencillos del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo respetando un exceso de NCO. Los prepolímeros de NCO presentan generalmente un contenido de NCO del 10 al 25, preferentemente del 15 al 22 % en peso. De esto ya se deduce que, en el contexto de la presente invención, por «prepolímeros de NCO» o por «prepolímeros con grupos isocianato terminales» deben entenderse tanto los productos de reacción como tales y también las mezclas con cantidades sobrantes de poliisocianatos de partida sin reaccionar, que a menudo también se denominan «semiprepolímeros».

El componente de poliisocianato posee una funcionalidad media de 2 a 3, preferentemente de 2,3 a 2,7.

Para ajustar un contenido de NCO determinado del componente de isocianato, puede resultar práctico mezclar porcentajes de MDI bruto con un prepolímero de NCO. Los porcentajes contenidos en el MDI bruto de material de mayor funcionalidad (funcionalidad >4) pueden tolerarse fácilmente, siempre que la funcionalidad media de 3 no se sobrepase en el componente de isocianato.

Como dioles alifáticos con un índice de OH de >500 mg de KOH/g se consideran los alargadores de cadena reticulados habitualmente en la química del poliuretano como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butanodiol-1,4, propanodiol-1,3. Resultan preferentes dioles como 2-butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, 2-butanodiol-1,4 y/o 2-metilpropanodiol-1,3. Evidentemente, también es posible usar los dioles alifáticos mezclados entre sí.

Como componente H-activo son apropiados polioles con un índice de OH medio de 5 a 500 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2 a 6, preferentemente de 2 a 4, más preferentemente de 2,7 a 3. Resultan preferentes polioles con un índice de OH medio de 10 a 50 mg de KOH/g. Polioles adecuados de acuerdo con la invención representan, por ejemplo, polihidroxipoliéteres que son accesibles por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-dihidroxiбутano, 1,6-dihidroxihexano, dimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, sorbitol o sacarosa. Como iniciadores pueden funcionar asimismo amoniaco o aminos como

etilendiamina, hexametilendiamina, 2,4-diaminotolueno, anilina o aminoalcoholes o fenoles como bisfenol A. La alcoxilación se realiza usando óxido de propileno y/u óxido de etileno en cualquier orden o como mezcla.

5 Aparte de eso, son adecuados polioles de poliéster como los que son accesibles de forma conocida en sí por la reacción de alcoholes de bajo peso molecular con ácidos carboxílicos polivalentes como ácido adípico, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico o los anhídridos de estos ácidos, siempre que la viscosidad del componente H-activo no sea demasiado grande. Un polirol preferente que presenta grupos éster es el aceite de ricino. Además, también son adecuadas preparaciones con aceite de ricino, como las que pueden obtenerse por disolución de resinas, por ejemplo, de resinas de aldehído-cetona, así como modificaciones de aceite de ricio y polioles a base de otros aceites naturales.

10 Asimismo, son adecuados aquellos polihidroxipoliésteres de mayor peso molecular en los que están presentes poliaductos o policondensados o polímeros de alto peso molecular en forma finamente dispersa, disuelta o injertada. Los compuestos de polihidroxi modificados de esta forma se obtienen de manera conocida en sí, por ejemplo, cuando se dejan desarrollarse 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*

15 en los compuestos que presentan grupos hidroxilo. Pero también es posible mezclar una dispersión polimérica acuosa terminada con un compuesto de polihidroxilo y a continuación eliminar el agua de la mezcla.

También los compuestos de polihidroxi modificados por polímeros de vinilo, como los que se obtienen, por ejemplo, por polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliésteres o polioles de policarbonato, son adecuados para la preparación de poliuretanos. En el caso del uso de polioles de poliéster que, de acuerdo con los documentos

20 DE-A 2 442 101, DE-A 2 844 922 y DE-A 2 646 141, se modificaron por polimerización de injerto con ésteres del ácido vinilfosfónico así como, dado el caso, (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida o ésteres del ácido (met)acrílico con funcionalidad OH, se obtienen plásticos de especial resistencia a la inflamación.

Representantes de los compuestos mencionados que van a usarse como compuestos H-activos se describen, por ejemplo, en High Polymers, Vol. XVI, «Polyurethanes Chemistry and Technology», Saunders-Frisch (Hrg.)

25 Interscience Publishers, Nueva York, Londres, vol. 1, p. 32-42, 44, 54 y tomo II, 1984, p. 5-6 y p. 198-199.

También pueden usarse mezclas de los compuestos enumerados.

El límite del índice de OH medio y la funcionalidad media del componente H-activo se produce especialmente de la creciente fragilidad del poliuretano resultante. Sin embargo, en principio, el experto conoce las posibilidades de influencia sobre las propiedades físicas poliméricas del poliuretano, de manera que el componente de NCO, el diol alifático y el polirol pueden adaptarse entre sí de modo favorable.

30

La capa de poliuretano (2) puede estar presente de manera espumada o maciza como, por ejemplo, como barniz o recubrimiento.

Para su preparación pueden usarse todos los materiales auxiliares y aditivos conocidos en sí como, por ejemplo, agentes separadores, agentes de expansión, cargas, catalizadores y agentes ignífugos.

35 A este respecto, dado el caso, como agentes auxiliares y aditivos deben usarse:

a) agua y/o sustancias orgánicas o inorgánicas fácilmente volátiles como agentes de expansión.

Como agentes de expansión orgánicos se consideran, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, aparte de eso butano, hexano, heptano o éter dietílico; como agentes de expansión inorgánicos se consideran aire, CO<sub>2</sub> o N<sub>2</sub>O. También puede conseguirse un efecto de expansión por la adición de compuestos que se descomponen a temperaturas por encima de la temperatura ambiente por disociación de gases, por ejemplo, de nitrógeno, por ejemplo, compuestos azoicos como azodicarbonamida o azoisobutironitrilo.

40

b) Catalizadores

En el caso de los catalizadores, se trata, por ejemplo, de

45 aminas terciarias (como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, pentametildietilentriamina y homólogos superiores, 1,4-diazabicyclo-(2,2,2)octano, N-metil-N'-dimetilaminoetilpiperazina, bis-(dimetilaminoalquil)piperazinas, 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-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol),

50 amidas monocíclicas y bicíclicas, bis-(dialquilamino)alquiléteres, aminas terciarias que presentan grupos amida (preferentemente grupos formamida), bases de Mannich de aminas secundarias (como dimetilamina) y aldehídos (preferentemente formaldehído o cetonas como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona) y fenoles (como fenol, nonilfenol o bisfenol),

55 aminas terciarias que presentan átomos de hidrógeno activos frente a grupos isocianato (por ejemplo,

trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina), así como sus productos de reacción con óxidos de alquileo como óxido de propileno y/u óxido de etileno, aminas terciarias secundarias, silaaminas con enlaces carbono-silicio (2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-dietilaminometiltetrametildisiloxano), bases que contienen nitrógeno (como hidróxidos de tetraalquilamonio), hidróxidos alcalinos (como hidróxido de sodio, fenolatos alcalinos como fenolato de sodio), alcoholatos de metales alcalinos (como metilato de sodio), y/o hexahidrotiazinas.

La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se acera mucho de manera conocida en sí también por lactamas y azalactamas, conformándose primero un asociado entre la lactama y el compuesto con hidrógeno ácido.

También pueden usarse compuestos metálicos orgánicos, especialmente compuestos de estaño orgánicos, como catalizadores. Como compuestos de estaño orgánicos se consideran, además de compuestos que contienen azufre como mercapturo de dinocilo-estaño, preferentemente sales de estaño (II) de ácidos carboxílicos como acetato de estaño (II), octoato de estaño (II), etilhexoato de estaño (II) y laurato de estaño (II) y compuestos de estaño (IV), por ejemplo, óxido de dibutilestaño, dicloruro de dibutilestaño, diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, maleato de dibutilestaño o diacetato de dioctilestaño.

Evidentemente, pueden usarse todos los catalizadores mencionados anteriormente como mezclas. A este respecto, resultan especialmente interesantes combinaciones de compuestos metálicos orgánicos y amidinas, aminopiridinas o hidrazinopiridininas.

Por regla general, los catalizadores se usan 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.

c) Aditivos tensioactivos 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 aminas como dietilamina de ácido oleico o dietanolamina de ácido esteárico. También pueden usarse como aditivos tensioactivos sales de metal alcalino o de amonio de ácidos sulfónicos como, por ejemplo, de ácido dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico o de ácidos grasos como ácido de aceite de ricino o de ácidos grasos poliméricos.

Como estabilizadores de espuma se consideran sobre todo poliétersiloxanos, específicamente los representantes solubles en agua. Generalmente, estos compuestos están conformados de manera que un copolímero de óxido de etileno y óxido de propileno está unido a un resto de polidimetilsiloxano. Resultan especialmente interesantes copolímeros de polisiloxano-polioxialquileo polirramificados a través de grupos alofanato.

d) Retardadores de la reacción

Como retardadores de la reacción se consideran, por ejemplo, sustancias de reacción ácida (como ácido clorhídrico o halogenuros de ácido orgánicos), aparte de eso reguladores celulares del tipo conocido en sí (como parafinas o alcoholes grasos) o dimetilpolisiloxanos así como pigmentos o colorantes y agentes ignífugos del tipo conocido en sí (por ejemplo, fosfato de triscloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio), aparte de eso estabilizadores frente a los efectos del envejecimiento y a las influencias meteorológicas, plastificantes y sustancias con efecto fungistático y bacteriostático así como cargas (como sulfato de bario, cuarzo fundido, negro de humo o creta lavada).

Otros ejemplos de aditivos tensioactivos y estabilizadores de espuma que van a usarse dado el caso de acuerdo con la invención así como reguladores celulares, retardadores de la reacción, estabilizadores, sustancias inhibitoras de la llama, plastificantes, colorantes y cargas así como sustancias con efecto fungistático y bacteriostático son conocidas por el experto y se describen en las referencias.

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, el material compuesto de acuerdo con la invención comprende aún otra capa polimérica (3), especialmente una capa a base de cloruro de polivinilo (PVC), a base de poliuretano (preferentemente un revestimiento de pulverización de poliuretano) o un uretano termoplástico (TPU). Preferentemente, la capa (3) está unida directamente a la capa (2).

Preparación del material compuesto:

Las uniones pueden prepararse de manera conocida. Preferentemente, la capa (1) se prefabrica a partir de la composición de policarbonato de acuerdo con la invención y encima se aplica el sistema de reacción de poliuretano y se deja reaccionar. Según la reactividad de los componentes de reacción de poliuretano, estos pueden estar ya premezclados o mezclarse de manera conocida durante la aplicación.

Las uniones que contienen las capas (1), (2) y (3) pueden prepararse de manera conocida. Preferentemente, el

5 sistema de reacción de poliuretano se introduce entre una capa (1) prefabricada a partir de una composición de policarbonato de acuerdo con la invención y una capa (3) polimérica y de deja reaccionar. Según la reactividad de los componentes de reacción de poliuretano, estos pueden estar ya premezclados o mezclarse de manera conocida durante la aplicación. Como alternativa, la capa (3) se aplica sobre una unión que contiene las capas (1) y (2); esto se realiza preferentemente por pulverización, revestimiento con espátula o calandrado.

Especialmente, los componentes de reacción de poliuretano se hacen reaccionar según el procedimiento de una etapa conocido en sí, el sistema de prepolímeros o el procedimiento de semiprepolímeros. Los detalles sobre las instalaciones de procesamiento se describen en Kunststoff-Handbuch, volumen VIII, editado por Vieweg y Höchtlen, editorial Carl-Hanser, Múnich 1966, por ejemplo, en las páginas 121 a 205.

10 En la preparación de material espumoso de poliuretano, de acuerdo con la invención, la espumación también puede llevarse a cabo en moldes cerrados. A este respecto, la mezcla de reacción se introduce en un molde en el que ya se encuentra la capa (1) y, dado el caso, la capa (3). Como material de moldeo se considera metal o una aleación (por ejemplo, aluminio, hierro, acero), o plástico (por ejemplo, resina epoxi).

15 En el molde, se espuma la mezcla de reacción espumable y forma los cuerpos moldeados compuestos. A este respecto, la espumación en el molde puede llevarse a cabo de manera que la pieza moldeada presente una estructura celular en su superficie, pero también puede llevarse a cabo de manera que la pieza moldeada presente un revestimiento compacto y un núcleo celular. A este respecto, en este contexto, puede preverse que en el molde se inserte tanta mezcla de reacción espumable que el material espumoso formado llene exactamente el molde. Pero también se puede trabajar de manera que en el molde se inserte más mezcla de reacción espumable que la que es necesaria para llenar el interior del molde con material espumoso.

20 En la espumación en el molde se usan con frecuencia «agentes separadores externos» conocidos en sí como aceites de silicona. Pero también pueden usarse los denominados «agentes separadores internos», dado el caso, mezclados con agentes separadores externos.

25 Para la preparación de materiales de PUR compactos, se hacen reaccionar los dos componentes de reacción de poliuretano, como se ha representado anteriormente, mezclando simplemente a temperatura ambiente.

Otro recubrimiento posterior de las capas (1) y/o (2) y/o dado el caso (3) puede efectuarse por los procedimientos conocidos habituales de barnizado, metalizado u otro recubrimiento con una capa polimérica.

30 Los materiales compuestos de acuerdo con la invención se usan preferentemente en la producción de automóviles, especialmente en el revestimiento de piezas interiores, por ejemplo, como salpicaderos o revestimientos de columnas.

A continuación, se sigue explicando la invención mediante ejemplos de realización.

### **Ejemplos**

Correspondientemente a las indicaciones de la Tabla 1, se preparan composiciones de policarbonato se procesan posteriormente para dar lugar a probetas y se ensayan.

#### 35 Componente A-1

Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 28 000 g/mol (determinado por CPG).

#### Componente A-2

40 Policarbonato lineal a base de bisfenol A con un peso molecular promedio en peso  $M_w$  de 27 500 g/mol (determinado por CPG).

#### Componente B-1

Metablen® SRK200 (empresa Mitsubishi Rayon, Japón): caucho compuesto de acrilato-silicona injertado con estireno-acrilonitrilo, preparados por polimerización en emulsión.

#### Componente B-2

45 Polímero de ABS preparado por polimerización en masa del 82 % en peso con respecto al polímero de ABS de una mezcla del 24 % en peso de acrilonitrilo y el 76 % en peso de estireno en presencia del 18 % en peso con respecto al polímero de ABS de un caucho de copolímero en bloque de polibutadieno-estireno con un contenido de estireno del 26 % en peso. El peso molecular promedio en peso  $M_w$  del porcentaje de copolímero de SAN libre en el polímero de ABS asciende a 80 000 g/mol (medido por CPG en THF). El contenido de gel del polímero de ABS asciende al  
50 24 % en peso (medido en acetona).

Componente B-3

5 Precompuesto del 50 % en peso de un polímero de ABS preparado por polimerización en emulsión y el 50 % en peso de un copolímero de SAN. El precompuesto posee una relación en peso A:B:S de 17:26:57. El peso molecular promedio en peso del porcentaje de copolímero de SAN libre en este precompuesto de ABS asciende a 150 000 g/mol. El porcentaje en peso del copolímero libre asciende aproximadamente al 60 % en peso.

Componente C

Copolímero de SAN con un contenido de acrilonitrilo del 23 % en peso y un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 130 000 g/mol.

Componente D

10 Fibra de vidrio cortada con un diámetro medio de 13 µm y un encolante de resina epoxi preparada a partir de epíclorhidrina y bisfenol A; el contenido de carbono de la fibra de vidrio cortada asciende al 0,6 % en peso.

Componente E-1: Tetraestearato de pentaeritritol

Componente E-2: Estabilizador de fosfito

Sistema de PUR 1:

15 Bayfill® VP.PU 51IF88 G, empresa Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania.

Sistema de PUR 2:

Bayfill® VP.PU 51IF08 G, empresa Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania.

Sistema de PUR 3:

Bayfill® VP.PU 53IF10 G, empresa Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania.

20 Sistema de PUR 4:

Bayfill® VP.PU 53IF40 G, empresa Bayer MaterialScience AG, 51368 Leverkusen, Alemania.

Portador de polipropileno (material comparativo)

Alcom® PP - C 620/200 LGF30 BK (un copolímero de polipropileno que contiene el 30 % en peso de fibras de vidrio largas de la empresa ALBIS PLASTIC GMBH, Mühlenhagen 35, D-20539 Hamburgo.

25

Tabla 1 Composición de los materiales de soporte de PC/ABS

| <b>Componentes (partes en peso)</b> | <b>PCS-1</b> | <b>PCS-2</b> |
|-------------------------------------|--------------|--------------|
| A-1 (policarbonato)                 | 61,94        | -            |
| A-2 (policarbonato)                 | -            | 59,36        |
| B-1 (polímero de injerto)           | 0,50         | -            |
| B-2 (polímero de injerto)           | -            | 11,87        |
| B-3 (polímero de injerto)           | -            | 20,18        |
| C-1 (copolímero de vinilo)          | 26,97        | 7,52         |
| D (fibra de vidrio)                 | 9,99         | -            |
| E-1                                 | 0,50         | 0,74         |
| E-2                                 | 0,10         | 0,32         |

(a) Preparación de las uniones de acuerdo con el estado de la técnica (ejemplos comparativos 1 y 6):

30 La mezcla de los componentes de la composición de policarbonato se realizó en una amasadora interna de 3 l. Las muestras de las composiciones de policarbonato se prepararon en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 270 E a 260 °C. La mezcla de PUR se mezcló en una instalación de dos componentes en el procedimiento de alta presión mediante un cabezal mezclador de alta presión y después se llenó con ayuda de un aparato de manipulación en un molde de inyección de espuma abierto. El molde de inyección se cerró y, tras finalizar el tiempo de reacción, se extrajo la pieza.

Para preparar la unión, las masas de moldeo de policarbonato se cubrieron con una capa fina de 17 mm de 100 partes en peso del respectivo sistema de PUR y 44 partes en peso de Desmodur® VP 44 V20LF (MDI polimérico, empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania). La apertura del molde se realizó tras 80 o 100 segundos, el tiempo de permanencia en el molde ascendió de 90 a 120 segundos, la temperatura del molde ascendió a 40 °C.

(b) Preparación de las uniones de acuerdo con la invención (ejemplos 2 a 5 y 7 a 10):

La mezcla de los componentes de la composición de policarbonato se realizó en una amasadora interna de 3 l. Las muestras de las composiciones de policarbonato se prepararon en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 270 E a 260 °C. A este respecto, se suministró nitrógeno según el procedimiento MuCell de la empresa Trexel Inc.

La mezcla de PUR se mezcló en una instalación de dos componentes en el procedimiento de alta presión mediante un cabezal mezclador de alta presión y después se llenó con ayuda de un aparato de manipulación en un molde de inyección de espuma abierto. El molde de inyección se cerró y, tras finalizar el tiempo de reacción, se extrajo la pieza.

Para preparar la unión, las masas de moldeo de policarbonato se cubrieron con una capa fina de 17 mm de 100 partes en peso del respectivo sistema de PUR y 44 partes en peso de Desmodur® VP 44 V20LF (MDI polimérico, empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania). La apertura del molde se realizó tras 80 o 100 segundos, el tiempo de permanencia en el molde ascendió de 90 a 120 segundos, la temperatura del molde ascendió a 40 °C.

(c) Preparación de las uniones de acuerdo con los ejemplos comparativos 11 a 14:

Se usó un portador de polipropileno (Alcom® PP - C 620/200 LGF30 BK) como material comparativo.

La mezcla de PUR se mezcló en una instalación de dos componentes en el procedimiento de alta presión mediante un cabezal mezclador de alta presión y después se llenó con ayuda de un aparato de manipulación en un molde de inyección de espuma abierto. El molde de inyección se cerró y, tras finalizar el tiempo de reacción, se extrajo la pieza.

Para preparar la unión, el portador de polipropileno se cubrió con una capa fina de 17 mm de 100 partes en peso del respectivo sistema de PUR y 44 partes en peso de Desmodur® VP 44 V20LF (MDI polimérico, empresa Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania). La apertura del molde se realizó tras 80 o 100 segundos, el tiempo de permanencia en el molde ascendió de 90 a 120 segundos, la temperatura del molde ascendió a 40 °C.

Para medir la adhesión de la espuma, el material compuesto resultante se probó mediante un ensayo de pelado con rodillos habitual siguiendo el ejemplo de la norma DIN 53 357. Antes de la prueba de adhesión, la unión de capa se sometió a una doble prueba de cambio climático (KWT 02A) (carga de 10 días en un cambio de clima con ciclos de -40 °C a 80 °C, del 0 al 80 % de humedad ambiental relativa y un tiempo de ciclo de 24 horas). La prueba de adhesión posterior se llevó a cabo mediante un ensayo de pelado a 90° siguiendo el ejemplo de la norma DIN 53 357 tras la reducción del espesor de la espuma a 2 mm.

La pendiente y el módulo de las muestras de policarbonato se determinaron de acuerdo con las normas ISO 180/1 A o ISO 527.

La estructura de las uniones y los resultados de los ensayos están resumidos en las Tablas 2 a 4.

Tabla 2: Uniones que contienen PC/ABS no reforzado

| Composición                                       | 1 (comp.)           | 2                   | 3                   | 4                   | 5                   |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| Material de soporte                               | PCS-2               | PCS-2               | PCS-2               | PCS-2               | PCS-2               |
| Componente de PUR                                 | Sistema de PUR<br>3 | Sistema de PUR<br>1 | Sistema de PUR<br>2 | Sistema de PUR<br>3 | Sistema de PUR<br>4 |
| Propiedades                                       |                     |                     |                     |                     |                     |
| Adhesión inicial [nota]                           | 3                   | 1                   | 1                   | 1                   | 1                   |
| Adhesión de la espuma tras doble KWT (02A) [nota] | 4                   | 2                   | 2                   | 2                   | 2                   |
| Prueba de fluorescencia                           | 4                   | 2                   | 2                   | 3                   | 3                   |

Tabla 3: Uniones que contienen PC/ABS reforzado

| Composición                                       | 6 (comp.)               | 7                | 8                | 9                | 10               |
|---|-------------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| Material de soporte                               | PCS-1                   | PCS-1            | PCS-1            | PCS-1            | PCS-1            |
| Componente de PUR                                 | Estado de la técnica* 1 | Sistema de PUR 1 | Sistema de PUR 2 | Sistema de PUR 3 | Sistema de PUR 4 |
| Propiedades                                       |                         |                  |                  |                  |                  |
| Adhesión inicial [nota]                           | 3                       | 1                | 1                | 1                | 1                |
| Adhesión de la espuma tras doble KWT (02A) [nota] | 4                       | 2                | 2                | 2                | 2                |
| Prueba de florescencia                            | 4                       | 2                | 2                | 1                | 1                |

Tabla 4: Uniones a base de portador de polipropileno

| Composición  | 11 (comp.)                | 12 (comp.)                | 13 (comp.)                | 14 (comp.)                |
|--|---------------------------|---------------------------|---------------------------|---------------------------|
| Material de soporte  | Portador de polipropileno | Portador de polipropileno | Portador de polipropileno | Portador de polipropileno |
| Componente de PUR  | Sistema de PUR 1          | Sistema de PUR 2          | Sistema de PUR 3          | Sistema de PUR 4          |
| Propiedades  |                           |                           |                           |                           |
| Adhesión inicial [nota]  | 5                         | 5                         | 5                         | 5                         |
| Adhesión de la espuma tras doble KWT (02A) [nota]  | 5                         | 5                         | 5                         | 5                         |
| Prueba de florescencia   | 5                         | 5                         | 5                         | 5                         |
| Definición de la escala de notas:<br>Nota 1: muy buena adhesión<br>Nota 2: buena adhesión<br>Nota 3: adhesión aún buena (el PUR puede rasparse del portador con la uña)<br>Nota 4: mala (es decir, adhesión solo parcial)<br>Nota 5: nada (ninguna adhesión) |                           |                           |                           |                           |

5 Los resultados de los ensayos muestran que la adhesión de la espuma de las composiciones de policarbonato de acuerdo con la invención se ha mejorado en todos los sistemas de PUR probados. A diferencia del propileno y PC/ABS no modificados, en las uniones de acuerdo con la invención se respeta la calificación 1 a 3 exigida.

Las composiciones de policarbonato de acuerdo con la invención presentan en la unión, incluso tras llevar a cabo una doble prueba de cambio climático siguiendo el ejemplo de la norma PV1200 de Volkswagen AG, aún una buena adhesión a la capa de poliuretano.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la preparación de un material compuesto, **caracterizado porque**

5 (i) se prepara una masa de moldeo de policarbonato espumada con ayuda de procedimientos de espumación químicos o físicos por el procedimiento de moldeo por inyección, usándose como masa de moldeo de policarbonato una composición que contiene

- A) de 20 a 99,9 partes en peso de policarbonato aromático y/o carbonato de poliéster aromático,
- B) de 0,1 a 40 partes en peso de polímero de injerto modificado con caucho,
- C) de 0 a 40 partes en peso de (co)polímero de vinilo (C.1) y/o tereftalato de polialquilenos (C.2),
- 10 D) de 0 a 50 partes en peso de fibras de vidrio y
- E) de 0 a 30 partes en peso de aditivos

y

(ii) aplicándose encima un sistema de reacción de poliuretano y dejándose reaccionar.

2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, conteniendo la masa de moldeo de policarbonato fibras de vidrio.

15 3. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, preparándose las masas de moldeo de policarbonato espumadas de acuerdo con la invención por el procedimiento de moldeo por inyección,

(i-1) mezclando los respectivos componentes de la composición de policarbonato,  
 (i-2) combinando en masa fundida y extrusionando en masa fundida la mezcla resultante de la etapa (i-1) a temperaturas de 200 °C a 320 °C en unidades tales como amasadoras internas, extrusoras y tornillos sin fin de dos árboles, **caracterizado porque** en la etapa (i-2)

- (i-2.1) un lote (que contiene agente de expansión químico y al menos uno de los componentes A, B o C) se suministra a la extrusora con la mezcla resultante de la etapa (i-1), o
- (i-2.2) un agente de expansión químico se mezcla con la mezcla resultante de la etapa (i-1), o
- (i-2.3) un agente de expansión físico se añade dosificado a la masa fundida.

25 4. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, preparándose las masas de moldeo de policarbonato espumadas de acuerdo con la invención por el procedimiento de moldeo por inyección,

(i-1) mezclando los respectivos componentes de la composición de policarbonato,  
 (i-2) combinando en masa fundida y extrusionando en masa fundida la mezcla resultante de la etapa (i-1) a temperaturas de 200 °C a 320 °C en unidades como tales amasadoras internas, extrusoras y tornillos sin fin de dos árboles, **caracterizado porque** en la etapa (i-2)

- (i-2.3) un agente de expansión físico se añade dosificado a la masa fundida, realizándose la dosificación
    - en el tornillo sin fin de la extrusora o del tornillo sin fin de dos árboles, o
    - en la antecámara del tornillo sin fin de la extrusora o del tornillo sin fin de dos árboles, o
    - en la mezcla resultante inmediatamente detrás de la amasadora interna, la extrusora o el tornillo sin fin
- 35 de dos árboles.