

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 637 641**

51 Int. Cl.:

C08L 69/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2012 PCT/EP2012/076308**

87 Fecha y número de publicación internacional: **04.07.2013 WO13098176**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2012 E 12810263 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.05.2017 EP 2798007**

54 Título: **Composiciones poliméricas con adherencia mejorada**

30 Prioridad:

29.12.2011 EP 11196095

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

16.10.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**HUFEN, RALF y
SEIDEL, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 637 641 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

Composiciones poliméricas con adherencia mejorada

5 La presente invención se refiere a composiciones de policarbonato (composiciones de PC) que, en componentes compuestos, tienen un enlace adhesivo mejorado en contacto directo (sin imprimador) con componentes basados en poliuretano tales como, por ejemplo, lacas, recubrimientos o espumas sólidos duros o blandos, y a los componentes compuestos y a un proceso para su producción. En este contexto, la capa de poliuretano puede servir, por ejemplo, para mejorar las propiedades de superficie, las propiedades hápticas, las propiedades visuales y el aislamiento del ruido y térmico de los componentes compuestos.

10 En particular, en un material compuesto con lacas basadas en poliuretano, preferiblemente sistemas de laca basada en agua, las composiciones según la invención tienen una adhesión de laca mejorada. Las composiciones preferidas según la invención tienen además una combinación de alto módulo E, alta temperatura de termodistorsión, coeficientes de expansión térmica bajos y en gran medida isotrópicos, baja contracción durante el procesamiento y alta fluidez en estado fundido y son preferiblemente adecuadas a este respecto para la producción de componentes de carrocería de automóvil lacados de gran superficie.

15 La aplicación de capas basadas en poliuretano a soportes de composiciones de policarbonato es conocida en principio por la técnica anterior, y en el caso de composiciones de policarbonato modificadas contra impactos reforzadas con minerales, que se emplean para la producción de componentes de carrocería de automóvil de gran superficie con altas demandas de resistencia, rigidez y exactitud dimensional, requieren sin embargo la aplicación adicional de un imprimador, concretamente una capa promotora de la adhesión, para conseguir el enlace adhesivo adecuado.

20 En el transcurso de una producción económica y también ecológicamente favorable de componentes, es deseable, especialmente por parte de la industria automovilística, proporcionar composiciones de policarbonato que, en componentes compuestos, tengan un enlace adhesivo mejorado y por lo tanto adecuado en contacto directo con capas basadas en poliuretano, concretamente, también sin una capa intermedia imprimadora promotora de la adhesión.

25 El documento EP 1355988 A1 describe composiciones de policarbonato que contienen policarbonato aromático, material inorgánico de geometría de partícula anisotrópica, preferiblemente talco, (co)polímero de vinilo modificado con caucho y uno o más componentes elegidos del grupo de (co)polímeros de vinilo termoplásticos exentos de caucho y poli(tereftalatos de alquileno). Sin embargo, la solicitud no hace referencias a todas las ventajas de aquellas composiciones con una relación particular de policarbonato, poli(tereftalato de alquileno) y (co)polímero de vinilo con respecto a la adhesión de laca.

El documento WO 2011/015286 A1 describe un procedimiento para la preparación de un material compuesto en el que se aplica un sistema de reacción de poliuretano a una masa conformada de policarbonato esponjado.

35 El objetivo de la presente invención era por tanto proporcionar composiciones de PC termoplásticas, en particular composiciones de PC modificadas contra impactos, que tengan un contenido de carga mineral, buena resistencia, fluidez en estado fundido, alta temperatura de termodistorsión, alta rigidez y coeficientes de expansión térmica bajos y en gran medida isotrópicos y que, en un recubrimiento con un sistema basado en poliuretano, preferiblemente laca, después de una etapa de proceso de conformación térmica, conduzcan a buenas propiedades de adhesión del recubrimiento sobre el soporte de plástico sin la aplicación de una capa intermedia promotora de la adhesión (imprimador).

40 Era además un objetivo adicional desarrollar un proceso de recubrimiento que prescindiera de la aplicación de una capa promotora de la adhesión (imprimador), que sea adecuado para la producción de piezas conformadas recubiertas con poliuretano de composiciones de PC modificadas contra impactos que tienen un contenido de carga mineral, preferiblemente para uso en la construcción de vehículos, en particular para usos de carrocería de vehículo con altas demandas sobre la precisión de componentes (minimización de las dimensiones de huelgo), distinguiéndose las piezas conformadas recubiertas por una adhesión mejorada entre el soporte de plástico y la capa de poliuretano.

Era además un objetivo de la presente invención proporcionar piezas conformadas que se recubran con sistemas basados en poliuretano y tengan una adhesión mejorada entre las capas.

50 Se ha encontrado, sorprendentemente, que el presente objetivo se consigue mediante composiciones modificadas contra impactos que contienen:

A) de 40 a 62 partes en peso, de policarbonato aromático y/o poliéstercarbonato,

B) de 14 a 20 partes en peso de al menos un (co)polímero de vinilo exento de caucho y/o modificado con caucho, siendo preparados los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho en un proceso de polimerización en masa, en solución o en suspensión,

55

C) de 4 a 10 partes en peso de al menos un (co)polímero de vinilo modificado con caucho preparado en un proceso de polimerización en emulsión, preferiblemente con caucho compuesto de silicona/acrilato como base de injerto,

D) de 4 a 10 partes en peso de poli(tereftalato de butileno),

5 E) de 15 a 25 partes en peso, de talco,

F) de 0,3 a 5 partes en peso, de al menos un aditivo polimérico,

en las que la suma de los contenidos de los componentes A a F suma hasta 100 partes en peso.

En una realización preferida, la composición consiste en los componentes A-D y F.

En una realización preferida adicional, la composición consiste en los componentes A-F.

10 En una realización preferida adicional, se emplea como componente B una mezcla de un (co)polímero de vinilo exento de caucho B.1 y (co)polímero de vinilo que contiene caucho B.2, empleándose B.2 en el componente B en una realización particularmente preferida a una concentración de 30 a 70 % en peso, con particular preferencia a una concentración de 40 a 60 % en peso, en cada caso basada en la suma de B.1 y B.2.

15 En una realización preferida, los componentes B a D se emplean a relaciones de concentración tales que la relación en peso y de (co)polímero de vinilo libre, concretamente no unido químicamente a caucho, de los componentes B y C a poliéster aromático según el componente D está en el intervalo de 0,5 a 6, preferiblemente en el intervalo de 1 a 5, y con particular preferencia en el intervalo de 1,5 a 3. La relación y se calcula a partir de los contenidos de los componentes B.1, B.2, C y D ([B.1], [B.2], [C] y [D]) y los contenidos de gel (G) en % en peso de los componentes B.2 y C (GB.2 y GC) según la siguiente fórmula:

20
$$y = ([B.1] + [B.2]*(1-(GB.2/100)) + [C]*(1-(GC/100))) / [D].$$

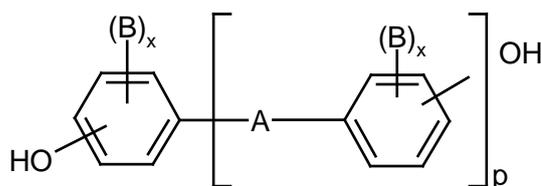
En una realización preferida adicional, se emplea el componente D a una concentración de 5 a 25 % en peso, más preferiblemente de 6 a 20 % en peso y con particular preferencia de 8 a 16 % en peso, basada en la suma de los componentes A y D.

Componente A

25 Los policarbonatos aromáticos según el componente A que son adecuados según la invención con conocidos en la bibliografía o pueden prepararse mediante procesos conocidos en la bibliografía (para la preparación de policarbonatos aromáticos véanse, por ejemplo, Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 y 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 poliesterarbonatos aromáticos, por ejemplo, el documento DE-A 3.077.934).

30 Los policarbonatos aromáticos se preparan, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con haluros de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, y/o con dihaluros de ácido dicarboxílico aromático, preferiblemente dihaluros de ácido bencenodicarboxílico, mediante el proceso interfásico, usando opcionalmente terminadores de cadena, por ejemplo monofenoles, y usando opcionalmente agentes de ramificación que son trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Es igualmente posible una preparación mediante un proceso de polimerización en estado fundido mediante la reacción de difenoles con, por ejemplo, carbonato de difenilo.

35 Los difenoles para la preparación de policarbonatos aromáticos y/o poliesterarbonatos aromáticos son preferiblemente aquellos de fórmula (I)

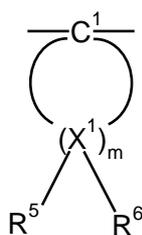


(I),

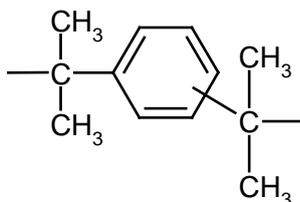
40 en la que

A es un enlace sencillo, alquileo C1 a C5, alquilideno C2 a C5, cicloalquilideno C5 a C6, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO2-, arileno C6 a C12, en el que pueden fusionarse anillos aromáticos adicionales que contienen opcionalmente heteroátomos,

o un radical de fórmula (II) o (III)



(II)



(III)

- B es en cada caso alquilo C1 a C12, preferiblemente metilo, halógeno, preferiblemente cloro y/o bromo,
- 5 x es en cada caso independientemente entre sí 0, 1 o 2,
- p es 1 o 0, y
- R5 y R6 pueden elegirse individualmente para cada X1 e independientemente entre sí designan hidrógeno o alquilo C1 a C6, preferiblemente hidrógeno, metilo o etilo,
- X1 designa carbono y
- 10 m designa un entero de 4 a 7, preferiblemente 4 o 5, con la condición de que, en al menos un átomo, X1, R5 y R6 sean simultáneamente alquilo.

15 Son difenoles preferidos hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenoles, bis(hidroxifenil)alcanos C1-C5, bis(hidroxifenil)cicloalcanos C5-C6, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)sulfóxidos, bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas y α,α -bis(hidroxifenil)diisopropilbencenos y derivados de los mismos bromados en el núcleo y/o clorados en el núcleo.

20 Son difenoles particularmente preferidos 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 y derivados dibromados y tetrabromados o clorados de los mismos tales como, por ejemplo, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano o 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano. Se prefiere particularmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A).

Los difenoles pueden emplearse individualmente o en forma de cualquier mezcla deseada. Los difenoles son conocidos en la bibliografía u obtenibles mediante procesos conocidos en la bibliografía.

25 Son terminadores de cadena que son adecuados para la preparación de policarbonatos aromáticos termoplásticos, por ejemplo, fenol p-clorofenol, p-terc-butilfenol o 2,4,6-tribromofenol, pero también alquilfenoles de cadena larga tales como 4-[2-(2,4,4-trimetilpentil)]fenol, 4-(1,3-tetrametilbutil)fenol según el documento DE-A 2.842.005 o monoalquilfenoles o dialquilfenoles que tienen un total de 8 a 20 átomos de carbono en los sustituyentes alquilo, tales como 3,5-di-terc-butilfenol, p-iso-octilfenol, p-terc-octilfenol, p-dodecilfenol y 2-(3,5-dimetilheptil)fenol y 4-(3,5-dimetilheptil)fenol. La cantidad de terminadores de cadena para emplear está en general entre 0,5 y 10 % en moles, basada en la suma de los moles de los difenoles particulares empleados.

30 Los policarbonatos aromáticos termoplásticos pueden ramificarse de manera conocida, y en particular con preferencia por la incorporación de 0,05 a 2,0 % en moles, basado en la suma de los difenoles empleados, de compuestos que sean trifuncionales o más que trifuncionales, por ejemplo aquellos que tengan tres y más grupos fenólicos.

35 Son adecuados tanto homopolicarbonatos como copolicarbonatos. Pueden emplearse también de 1 a 25 % en peso, preferiblemente de 2,5 a 25 % en peso, basado en la cantidad total de difenoles para emplear, de polidiorganosiloxanos con grupos terminales hidroxiariloxilo para la preparación de los copolicarbonatos según la invención según el componente A. Estos son conocidos (documento US 3.419.634) y pueden prepararse mediante procesos conocidos en la bibliografía. La preparación de copolicarbonatos que contienen polidiorganosiloxano se describe en el documento DE-A 3.334.782.

40 Son policarbonatos preferidos, además de homopolicarbonatos de bisfenol A, los copolicarbonatos de bisfenol A con

hasta 15 % en moles, basado en la suma de moles de difenoles, de otros difenoles mencionados como preferidos o particularmente preferidos, en particular 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

Los dihaluros de ácido dicarboxílico aromático para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos son preferiblemente dicloruros de diácido de ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido difeniléter-4,4'-dicarboxílico y ácido naftaleno-2,6-dicarboxílico.

Se prefieren particularmente mezclas de dicloruros de diácido de ácido isoftálico y ácido tereftálico a una relación de entre 1:20 y 20:1.

Se usa conjuntamente además un haluro de ácido carbónico, preferiblemente fosgeno, como derivado de ácido bifuncional en la preparación de poliéstercarbonatos.

10 Son posibles terminadores de cadena para la preparación de poliéstercarbonatos aromáticos, además de los monofenoles ya mencionados, también ésteres de ácido clorocarbónico de los mismos y cloruros de ácido de ácidos monocarboxílicos aromáticos, que pueden estar opcionalmente sustituidos con grupos alquilo C1 a C22 o con átomos de halógeno, y cloruros de ácido monocarboxílico alifático C2 a C22.

15 La cantidad de terminadores de cadena es en cada caso de 0,1 a 10 % en moles, basada en los moles de difenol en el caso de terminadores de cadena fenólicos y en los moles de dicloruro de ácido dicarboxílico en el caso de terminadores de cadena de cloruro de ácido monocarboxílico.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden contener también ácidos hidroxicarboxílicos aromáticos incorporados.

Los poliéstercarbonatos aromáticos pueden ser lineales o ramificados de manera conocida (en este contexto, véanse los documentos DE-A 2.940.024 y DE-A 3.007.934).

20 Son agentes de ramificación que pueden usarse, por ejemplo, cloruros de ácido carboxílico que sean trifuncionales o más que trifuncionales, tales como tricloruro de ácido trimésico, tricloruro de ácido cianúrico, tetracloruro de ácido 3,3',4,4'-benzofenonatetracarboxílico, tetracloruro de ácido 1,4,5,8-naftalenotetracarboxílico o tetracloruro de ácido piromelítico, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles (basadas en los dicloruros de ácido dicarboxílico empleados), o fenoles que sean trifuncionales o más que trifuncionales, tales como floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano, tri-(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexil]propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)fenol, tetra-(4-hidroxifenil)metano, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano, tetra-(4-[4-hidroxifenilisopropil]fenoxi)metano, 1,4-bis-[(4,4'-dihidroxitrifetil)metil]benceno, en cantidades de 0,01 a 1,0 % en moles, basadas en los difenoles empleados. Los agentes de ramificación fenólicos pueden introducirse inicialmente con los difenoles, y los agentes de ramificación de cloruro de ácido pueden introducirse junto con los dicloruros de ácido.

35 El contenido de unidades estructurales de carbonato en los poliéstercarbonatos aromáticos termoplásticos puede variar como se desee. Preferiblemente, el contenido de grupos carbonato es de hasta 100 % en moles, en particular hasta 80 % en moles, con particular preferencia hasta 50 % en moles, basado en la suma de grupos éster y grupos carbonato. Tanto el contenido de éster como de carbonato de los poliéstercarbonatos aromáticos pueden estar presentes en el policondensado en forma de bloques o con distribución aleatoria.

40 La viscosidad relativa en solución (η_{rel}) de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos para la preparación de la composición está en el intervalo de 1,18 a 1,4, preferiblemente de 1,20 a 1,32, con particular preferencia de 1,24 a 1,30 (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato o poliéstercarbonato en 100 ml de solución de cloruro de metileno a 25 °C).

El peso molecular medio ponderado M_w de los policarbonatos y poliéstercarbonatos aromáticos en la composición está preferiblemente en el intervalo de 15.000 a 35.000, más preferiblemente en el intervalo de 22.000 a 33.000, con particular preferencia de 23.000 a 28.000, determinado por GPC (cromatografía de permeación en gel en cloruro de metileno con policarbonato como patrón).

45 **Componente B**

El componente B incluye uno o una mezcla de varios (co)polímeros de vinilo termoplásticos (B.1) o (co)polímeros de vinilo modificados con caucho (B.2).

50 Los (co)polímeros de vinilo (B.1) adecuados son polímeros de al menos un monómero del grupo de aromáticos de vinilo, cianuros de vinilo (nitrilos insaturados), ésteres alquílicos C1-C8 de ácido (met)acrílico, ácidos carboxílicos insaturados y derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados. Son (co)polímeros que son adecuados en particular aquellos de

B.1.1 de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 80 partes en peso, de aromáticos vinilo y/o aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo, tales como estireno, -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno y/o ésteres alquílicos C1-C8 de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y

- 5 B.1.2 de 1 a 50, preferiblemente de 20 a 40 partes en peso, de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados) tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo y/o ésteres alquílicos C1-C8 de ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y/o ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido maleico y/o derivados, tales como anhídridos e imidas, de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo, anhídrido maleico y N-fenilmaleimida.
- Los (co)polímeros de vinilo son resinosos, termoplásticos y exentos de caucho. El copolímero de B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo es particularmente preferido.
- Los (co)polímeros exentos de caucho según B.1 son conocidos y pueden prepararse mediante polimerización de radicales libres, en particular mediante polimerización en emulsión, suspensión, solución o masa.
- 10 Los (co)polímeros tienen preferiblemente pesos moleculares medios Mw (media ponderada, determinada mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) en acetona como disolvente y con poliestireno como patrón)) de entre 15.000 y 200.000 g/mol, con particular preferencia entre 80.000 y 150.000 g/mol.
- En una realización particularmente preferida, B.1 es un copolímero de 75 a 80 % en peso de estireno y 20 a 25 % en peso de acrilonitrilo que tiene un peso molecular medio ponderado Mw de 80.000 a 130.000 g/mol.
- 15 Los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho empleados como componente B.2 incluyen polímeros de injerto con una base de injerto elástica de caucho, llevándose a cabo el injerto en el proceso de polimerización en masa, solución o suspensión. Los polímeros de injerto preferidos según el componente B.2 incluyen polímeros de injerto de:
- 20 B.2.1) de 70 a 95 partes en peso, preferiblemente de 80 a 93 partes en peso, en particular de 85 a 90 partes en peso, de una mezcla de
 B.2.1.1) de 50 a 95 partes en peso, preferiblemente de 70 a 80 partes en peso, de estireno, α -metilestireno, estireno sustituido en el núcleo con metilo, metacrilato de alquilo C1-C8, en particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C1-C8, en particular acrilato de metilo, o mezclas de estos compuestos y
 B.2.1.2) de 5 a 50 partes en peso, preferiblemente de 20 a 30 partes en peso, de acrilonitrilo, metacrilonitrilo, metacrilatos de alquilo C1-C8, en particular metacrilato de metilo, acrilato de alquilo C1-C8, en particular acrilato de metilo, anhídrido maleico, maleimidas N-sustituidas con alquilo C1-C4 o fenilo o mezclas de estos compuestos en
 25 B.2.2) de 5 a 30 partes en peso, preferiblemente de 7 a 20 partes en peso, en particular de 10 a 15 partes en peso, de una base de injerto elástica de caucho.
- 30 Preferiblemente, la base de injerto B.2.2) tiene una temperatura de transición vítrea inferior a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, en particular inferior a $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Se prefiere particularmente una base de injerto B.2.2) basada en un caucho de polibutadieno puro o un caucho de copolímero de polibutadieno/estireno (SBR), siendo posible para los dos monómeros diferentes del último estar dispuestos en bloques monoméricos o también de manera estática. Pueden emplearse también mezclas de varios de dichos cauchos como base de injerto B.2.2).
- 35 Son polímeros de injerto preferidos según el componente B.2, en particular, polibutadienos y/o copolímeros de butadieno/estireno injertados con estireno y/o acrilonitrilo y/o ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico. El contenido de gel de la base de injerto B.2.2) es preferiblemente de al menos 70 % en peso (medido en tolueno).
- 40 El diámetro medio de partícula d50 del polímero de injerto B.2 es preferiblemente de 0,3 a 5 μm , en particular de 0,4 a 1,5 μm .
- Los polímeros de injerto B.2 preferidos tienen contenidos de gel (medidos en tolueno) de 10 a 50 % en peso, preferiblemente de 15 a 40 % en peso, en particular de 20 a 30 % en peso.
- Puesto que es conocido que los monómeros de injerto no se injertan necesariamente del todo en la base de injerto durante la reacción de injerto, según la invención se entiende que los polímeros de injerto B.2 significan también aquellos productos que se producen por (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se obtienen también durante el procesamiento. Estos productos pueden contener por consiguiente también (co)polímero de los monómeros de injerto libre, concretamente no unido químicamente al caucho.
- 45 El tamaño medio de partícula d50 es el diámetro por encima y por debajo del cual se encuentran en cada caso un 50 % en peso de las partículas. A menos que se afirme otra cosa en la presente invención, puede determinarse mediante medidas de ultracentrifugación (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-796).
- 50 A menos que se afirme otra cosa en la presente invención, la temperatura de transición vítrea se determina generalmente mediante termografía diferencial dinámica (DSC) de acuerdo con la norma DIN EN 61006 a una velocidad de calentamiento de 10 K/min con definición de Tg como la temperatura de punto medio (procedimiento tangente) con nitrógeno como gas inerte.

Se determinan los contenidos de gel del polímero de injerto y de la base de injerto a 25 °C en un disolvente adecuado (preferiblemente tolueno) como el contenido insoluble en este disolvente (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, "Polymeranalytik I und II", Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

Componente C

5 El componente C es un polímero de injerto o mezcla de varios polímeros de injerto preparados en el proceso de polimerización por emulsión. Los polímeros de injerto que se emplean preferiblemente como componente C incluyen uno o más polímeros de injerto de

C.1 de 5 a 80, preferiblemente de 20 a 70, en particular de 30 a 50 % en peso, basado en el componente C, de al menos un monómero de vinilo en

10 C.2 de 95 a 20, preferiblemente de 80 a 30, en particular de 70 a 50 % en peso, basado en el componente C de una o más bases de injerto de tipo caucho, siendo preferiblemente las temperaturas de transición vítrea de las bases de injerto < 10 °C, más preferiblemente < 0 °C, con particular preferencia < -20 °C.

La base de injerto C.2 tiene preferiblemente un tamaño medio de partícula (valor de d₅₀) de 0,05 a 2 µm, más preferiblemente de 0,1 a 1 µm, y con particular preferencia de 0,15 a 0,6 µm.

15 Los monómeros C.1 son preferiblemente mezclas de

C.1.1 de 50 a 99, preferiblemente de 60 a 80, en particular de 70 a 80 partes en peso, basadas en C.1, de aromáticos de vinilo y/o aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, -metilestireno, p-metilestireno, p-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos C1-C8 de ácido metacrílico (tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo) y

20 C.1.2 de 1 a 50, preferiblemente de 20 a 40, en particular de 20 a 30 partes en peso, basadas en C.1, de cianuros de vinilo (nitrilos instaurados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos C1-C8 de ácido (met)acrílico tales como metacrilato de metilo, acrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido maleico y N-fenilmaleimida.

25 Los monómeros C.1.1 preferidos se eligen de al menos uno de los monómeros estireno, α-metilestireno y metacrilato de metilo, y los monómeros C.1.2 preferidos se eligen de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido maleico y metacrilato de metilo. Son monómeros particularmente preferidos C.1.1 estireno y C.1.2 acrilonitrilo. En una realización preferida adicional, C.1.1 y C.1.2 son metacrilato de metilo. En una realización preferida adicional, C.1.1 es estireno y C.1.2 es metacrilato de metilo.

30 Son bases de injerto C.2 que son adecuadas para los polímeros de injerto C, por ejemplo, cauchos diénicos, cauchos de EP(D)M, es decir, aquellos basados en etileno/propileno y opcionalmente dieno, y cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo y cauchos compuestos de silicona/acrilato.

Son bases de injerto C.2 preferidas los cauchos diénicos, por ejemplo basados en butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos diénicos o copolímeros de cauchos diénicos o mezclas de los mismos con monómeros copolimerizables adicionales (por ejemplo, según C.1.1 y C.1.2).

35 Se prefiere particularmente caucho de polibutadieno puro.

Son polímeros C particularmente preferidos, por ejemplo, polímeros de ABS o MBS.

Los polímeros de injerto C particularmente adecuados tienen una estructura de núcleo-cubierta.

El contenido de gel de la base de injerto C.2 es de al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 70 % en peso, en particular al menos 80 % en peso (medido en tolueno).

40 El contenido de gel del polímero de injerto C es de al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, en particular al menos 80 % en peso (medido en tolueno).

45 Puesto que es conocido que los monómeros de injerto no se injertan necesariamente del todo en la base de injerto durante la reacción de injerto, se entiende que los polímeros de injerto C según la invención significan también aquellos productos que se producen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y se obtienen también durante el procesamiento. Estos productos pueden contener por consiguiente también (co)polímero de los monómeros de injerto libre, concretamente no unido químicamente al caucho.

50 Los cauchos de acrilato adecuados según C.2 son preferiblemente polímeros de ésteres alquílicos de ácido acrílico, opcionalmente con hasta 40 % en peso, basado en C.2, de otros monómeros polimerizables etilénicamente insaturados. Los ésteres de ácido acrílico polimerizables preferidos incluyen ésteres alquílicos C1 a C8, por ejemplo ésteres de metilo, etilo, butilo, n-octilo y 2-etilhexilo; ésteres de halogenoalquilo, preferiblemente ésteres de halogenoalquilo C1-C8, tales como acrilato de cloroetilo y mezclas de estos monómeros.

Para reticulación, pueden copolimerizarse monómeros que tienen más de un doble enlace polimerizable. Son

ejemplos preferidos de monómeros reticulables los ésteres de ácidos monocarboxílico insaturado que tienen de 3 a 8 átomos de C y los alcoholes monofuncionales insaturados que tienen de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados que tienen de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C, tales como dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de alilo; compuestos heterocíclicos poliinsaturados tales como cianurato de trivinilo y cianurato de trialilo; compuestos de vinilo polifuncionales tales como divinilbencenos y trivinilbencenos; pero también fosfato de trialilo y ftalato de dialilo. Son monómeros reticulables preferidos metacrilato de alilo, dimetacrilato de etilenglicol, ftalato de dialilo y compuestos heterocíclicos que contienen al menos 3 grupos etilénicamente insaturados. Son monómeros reticulables particularmente preferidos los monómeros cíclicos cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, triacriloilhexahidro-s-triazina y trialilbencenos. La cantidad de monómeros reticulables es preferiblemente de 0,02 a 5, en particular de 0,05 a 2 % en peso, basadas en la base de injerto C.2. En el caso de monómeros reticulables cíclicos que tienen al menos tres grupos etilénicamente insaturados, es ventajoso limitar la cantidad a menos de 1 % en peso de la base de injerto C.2

Son "otros" monómeros polimerizables etilénicamente insaturados que pueden servir opcionalmente para la preparación de la base de injerto C.2, además de los ésteres de ácido acrílico, por ejemplo acrilonitrilo, estireno, metilestireno, acrilamidas, vinilalquil C1-C6-éteres, metacrilato de metilo y butadieno. Son cauchos de acrilato preferidos como base de injerto C.2 los polímeros de emulsión que tienen un contenido de gel de al menos 60 % en peso.

Son bases de injerto adecuadas adicionales según C.2 los cauchos de silicona que tienen sitios activos de injerto, tales como se describen en los documentos DE-OS 3.704.657, DE-OS 3.704.655, DE-OS 3.631.540 y DE-OS 3.631.539.

En una realización particularmente preferida, los polímeros de injerto según el componente C son aquellos basados en cauchos compuestos de silicona/acrilato como base de injerto C.2.

En una realización preferida, los cauchos compuestos de silicona/acrilato empleados como base de injerto C.2 contienen

C.2.1 de 20 a 80 % en peso, con particular preferencia de 30 a 70 % en peso, con especial preferencia de 40 a 60 % en peso, de caucho de silicona y
C.2.2 de 80 a 20 % en peso, con particular preferencia de 30 a 70 % en peso, con especial preferencia de 40 a 60 % en peso, de caucho de poli((met)acrilato de alquilo),

en los que los dos componentes de caucho C.2.1 y C.2.2 mencionados son mutuamente penetrables en el caucho compuesto, de modo que no pueden separarse sustancialmente entre sí.

El caucho de silicona se prepara mediante polimerización en emulsión, en el que se emplean unidades monoméricas de siloxano, agentes de reticulación o ramificación (IV) y opcionalmente agentes de injerto (V).

Las unidades monoméricas de siloxano que se emplean son, por ejemplo y preferiblemente, dimetilsiloxano u organosiloxanos cíclicos que tienen al menos 3 miembros de anillo, preferiblemente de 3 a 6 miembros de anillo tales como, por ejemplo y preferiblemente, hexametildiclotrisiloxano, octametildiclotetrasiloxano, decametildiclopentasiloxano, dodecamedilciclohexasiloxano, trimetiltrifenilciclotrisiloxanos, tetrametiltetrafenilciclotetrasiloxanos y octafenilciclotetrasiloxano.

Los monómeros de organosiloxano pueden emplearse por sí mismos o en forma de mezclas con 2 o más monómeros. El caucho de silicona contiene preferiblemente no menos de 50 % en peso, y con particular preferencia no menos de 60 % en peso, de organosiloxano, basado en el peso total del componente de caucho de silicona.

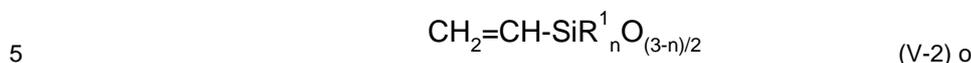
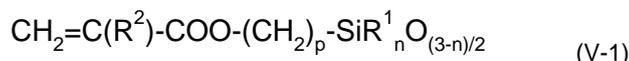
Se usan preferiblemente como agentes de reticulación o ramificación (IV) agentes de reticulación basados en silano que tienen una funcionalidad de 3 o 4, con particular preferencia de 4. Pueden mencionarse a modo de ejemplo y preferiblemente: trimetoximetilsilano, trietoxifenilsilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetra-n-propoxisilano y tetrabutoxisilano. El agente de reticulación puede emplearse por sí mismo o en una mezcla de dos o más. Se prefiere particularmente tetraetoxisilano.

Se emplea el agente de reticulación en un intervalo de cantidades de entre 0,1 y 40 % en peso, basado en el peso total del componente de caucho de silicona. La cantidad de agente de reticulación se elige de tal modo que el grado de hinchamiento del caucho de silicona, medido en tolueno, esté preferiblemente entre 3 y 30, con particular preferencia entre 3 y 25, y en particular entre 3 y 15. El grado de hinchamiento se define como la relación en peso entre la cantidad de tolueno que se absorbe por el caucho de silicona cuando está saturado con tolueno a 25 °C y la cantidad de caucho de silicona en estado secado. La determinación del grado de hinchamiento se describe con detalle en el documento EP 249964.

Si el grado de hinchamiento es menor de 3, concretamente si el contenido de agente de reticulación es demasiado alto, el caucho de silicona no muestra una elasticidad de caucho adecuada. Si el índice de hinchamiento es mayor de 30, el caucho de silicona no puede formar una estructura de dominio en el polímero de matriz y por lo tanto no puede mejorar la resistencia a impactos, y el efecto sería similar a la simple adición de polidimetilsiloxano.

Se prefieren los agentes de reticulación tetrafuncionales frente a los trifuncionales porque el grado de hinchamiento puede controlarse entonces más fácilmente dentro de los límites descritos anteriormente.

Los agentes de injerto (V) adecuados son compuestos que pueden formar estructuras de las siguientes fórmulas:



en las que

- 10 R1 representa alquilo C1-C4, preferiblemente metilo, etilo o propilo, o fenilo
 R2 representa hidrógeno o metilo,
 n designa 0, 1 o 2, y
 p designa un entero de 1 a 6.

Los acrililoixisilanos o metacrililoixisilanos son particularmente adecuados para formar la estructura anteriormente mencionada (V-1) y tienen una alta eficacia de injerto. Se asegura así una formación eficaz de cadenas de injerto y se promueve por lo tanto la resistencia a impactos de la composición de resina resultante.

- 15 Pueden mencionarse a modo de ejemplo y preferiblemente: β -metacrililoioxietildimetoximetilsilano, γ -metacrililoioxipropilmetoxidimetilsilano, γ -metacrililoioxipropildimetoximetilsilano, γ -metacrililoioxipropiltrimetoxisilano, γ -metacrililoioxipropiletoxidietilsilano, γ -metacrililoioxipropildietoximetilsilano, ζ -metacrililoioxibutildietoximetilsilanos o mezclas de estos.

Se emplea preferiblemente de 0 a 20 % en peso de agente de injerto, basado en el peso total del caucho de silicona.

- 20 Los componentes de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) adecuados de los cauchos de silicona/acrilato pueden prepararse a partir de ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico, un agente de reticulación (VI) y un agente de injerto (VII). Son ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílicos preferidos aquí a modo de ejemplo los ésteres alquílicos C1 a C8, por ejemplo ésteres de metilo, etilo, n-butilo, terc-butilo, n-propilo, n-hexilo, n-octilo, n-laurilo y 2-etilhexilo; ésteres de halogenoalquilo, preferiblemente ésteres de halogenoalquilo C1-C8, tales como acrilato de cloroetilo, y mezclas de estos monómeros. Se prefiere particularmente acrilato de n-butilo.

- 30 Los agentes de reticulación (VI) que pueden emplearse para el componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de silicona/acrilato son monómeros que tienen más de un doble enlace polimerizable. Son ejemplos preferidos de monómeros de reticulación los ésteres de ácidos monocarboxílicos insaturados que tienen de 3 a 8 átomos de C y alcoholes monofuncionales saturados que tienen de 3 a 12 átomos de C, o polioles saturados que tienen de 2 a 4 grupos OH y de 2 a 20 átomos de C tales como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de propilenglicol, dimetacrilato de 1,3-butilenglicol y dimetacrilato de 1,4-butilenglicol. Los agentes de reticulación pueden usarse por sí mismos o en mezclas de al menos dos agentes de reticulación.

- 35 Son agentes de injerto (VII) preferidos a modo de ejemplo metacrilato de alilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo o mezclas de los mismos. El metacrilato de alilo puede emplearse también como agente de reticulación (VI). Los agentes de injerto pueden usarse por sí mismos o en mezclas de al menos dos agentes de injerto

La cantidad de agente de reticulación (VI) y agente de injerto (VII) es de 0,1 a 20 % en peso, basada en el peso total del componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) del caucho de silicona/acrilato.

- 40 El caucho de silicona/acrilato se prepara preparando en primer lugar el caucho de silicona en forma de un látex acuoso. En este contexto, se prepara el caucho de silicona mediante polimerización en emulsión, como se describe por ejemplo en los documentos US 2891920 y US 3294725. Para esto, se mezcla una mezcla que contiene organosiloxano, agente de reticulación y opcionalmente agente de injerto con agua bajo la acción de fuerzas de cizalladura, por ejemplo con un homogeneizador, en presencia de un emulsionante, preferiblemente basado en un ácido sulfónico tal como, por ejemplo, ácido alquilbencenosulfónico o ácido alquilsulfónico, polimerizando la mezcla dando el látex de caucho de silicona. Es particularmente adecuado un ácido alquilbencenosulfónico, puesto que actúa no solo como emulsionante, sino también como iniciador de la polimerización. En este caso, es favorable una combinación del ácido sulfónico con una sal metálica de un ácido alquilbencenosulfónico o con una sal metálica de un ácido alquilsulfónico, porque el polímero se estabiliza así durante la polimerización de injerto posterior.

- 50 Después de la polimerización, se termina la reacción neutralizando la mezcla de reacción mediante la adición de una solución alcalina acuosa, por ejemplo mediante la adición de una solución acuosa de hidróxido de sodio, hidróxido

de potasio o carbonato de sodio.

5 Se enriquece entonces este látex con los ésteres alquílicos de ácido metacrílico y/o ésteres alquílicos de ácido acrílico para usar, el agente de reticulación (VI) y el agente de injerto (VII), y se lleva a cabo una polimerización. Se prefiere una polimerización en emulsión iniciada por radicales libres, por ejemplo por un iniciador peróxido, azoico o rédox. Se prefiere particularmente el uso de un sistema iniciador rédox, específicamente un sistema iniciador de sulfoxilato preparado mediante combinación de sulfato de hierro, etilendiaminotetraacetato de disodio, Rongalit e hidropéroxido.

10 El agente de injerto (V) usado en la preparación del caucho de silicona conduce en este contexto a que el contenido de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) se una covalentemente al contenido de caucho de silicona. Durante la polimerización, los dos componentes de caucho se interpenetran y de este modo forman el caucho compuesto, que ya no puede separarse en sus constituyentes de componente de caucho de silicona y componente de caucho de poli((met)acrilato de alquilo) después de la polimerización.

Para la preparación de cauchos de injerto de silicona/acrilato C, se injertan los monómeros C.1 en la base de caucho C.2.

15 En este contexto, pueden usarse los procedimientos de polimerización descritos, por ejemplo, en los documentos EP 249964, EP 430134 y US 4888388.

20 Por ejemplo, se lleva a cabo la polimerización de injerto mediante el siguiente procedimiento de polimerización: se polimerizan los monómeros de vinilo C.1 deseados en la base de injerto, que está en forma de un látex acuoso, en una polimerización en emulsión de una o varias etapas iniciada por radicales libres. La eficacia de injerto en este contexto debería ser lo más alta posible y es preferiblemente mayor o igual a 10 %. La eficacia de injerto depende decisivamente de los agentes de injerto (V) y (VII) usados. Después de que la polimerización dé el caucho de injerto de silicona/acrilato, se introduce el látex acuoso en agua caliente en la que se han disuelto previamente sales metálicas tales como, por ejemplo, cloruro de calcio o sulfato de magnesio. El caucho de injerto de silicona/acrilato coagula durante este procedimiento y puede entonces separarse.

25 **Componente D**

De acuerdo con la invención el poli(tereftalato de butileno) se usa preferiblemente como componente D. Los poli(tereftalatos de alquileno) usados tienen preferiblemente un índice de viscosidad de 0,4 a 1,5 dl/g, preferiblemente de 0,5 a 1,2 dl/g, medido en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a una concentración de 0,05 g/ml de acuerdo con la norma ISO 307 a 25 °C en un viscosímetro Ubbelohde.

30 Los poli(tereftalatos de alquileno) pueden prepararse mediante procedimientos conocidos (véase, por ejemplo, "Kunststoff-Handbuch", volumen VIII, pág. 695 y siguientes, Carl-Hanser-Verlag, Múnich 1973).

Componente E

De acuerdo con la invención se emplean cargas basadas en talco.

35 Son posibles cargas minerales basadas en talco en el contexto de la invención todas las cargas particuladas que el especialista en la materia asocia al talco. Son igualmente posibles todas las cargas particuladas que están comercialmente disponibles y de las que las descripciones de producto contienen el término talco como rasgo distintivo.

40 Se prefieren cargas minerales que tienen un contenido de talco de acuerdo con la norma DIN 55920 de más de 50 % en peso, preferiblemente de más de 80 % en peso, con particular preferencia de más de 95 % en peso y con especial preferencia de más de 98 % en peso, basado en el peso total de carga.

Por talco se entiende un talco de origen natural o preparado sintéticamente.

El talco puro tiene la composición química $3 \text{ MgO} \cdot 4 \text{ SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ y por lo tanto tiene un contenido de MgO de 31,9 % en peso, un contenido de SiO₂ de 63,4 % en peso y un contenido de agua unida químicamente de 4,8 % en peso. Es un silicato que tiene estructura laminar.

45 Los materiales de talco de origen natural no tienen en general la composición ideal anteriormente mencionada, puesto que están contaminados por el reemplazo de parte del magnesio por otros elementos, por el reemplazo de parte del silicio, por ejemplo, por aluminio y/o por intercrecimientos con otros minerales tales como, por ejemplo, dolomita, magnesita y clorita.

50 Las variedades particularmente preferidas de talco empleadas como componente E se distinguen por una pureza particularmente alta, caracterizada por un contenido de MgO de 28 a 35 % en peso, preferiblemente de 30 a 33 % en peso, con particular preferencia de 30,5 a 32 % en peso, y un contenido de SiO₂ de 55 a 65 % en peso, preferiblemente de 58 a 64 % en peso, con particular preferencia de 60 a 62,5 % en peso. Los tipos de talco particularmente preferidos se distinguen además por un contenido de Al₂O₃ de menos de 5 % en peso, con

particular preferencia de menos de 1 % en peso, en particular de menos de 0,7 % en peso.

Es ventajoso el uso del talco según la invención en forma de tipos finamente molidos que tienen un tamaño medio de partícula d50 de 0,1 a 20 μm , preferiblemente de 0,2 a 10 μm , más preferiblemente de 0,5 a 5 μm , aún más preferiblemente de 0,7 a 2,5 μm , y con particular preferencia de 1,0 a 2,0 μm en particular, y a este respecto se prefieren.

Las cargas minerales basadas en talco que se van a emplear según la invención tienen preferiblemente un tamaño superior de partícula o grano d97 de menos de 50 μm , preferiblemente de menos de 10 μm , con particular preferencia de menos de 6 μm y con especial preferencia de menos de 2,5 μm . Los valores de d97 y d50 de las cargas se determinan mediante análisis de sedimentación con un SEDIGRAPH D 5.000 de acuerdo con la norma ISO 13317-3.

Las cargas minerales basadas en talco pueden tratarse opcionalmente en superficie para conseguir un mejor acoplamiento a la matriz polimérica. Pueden proporcionarse, por ejemplo, con un sistema promotor de la adhesión basado en silanos funcionalizados.

Debido al procesamiento hasta la composición de moldeo o artículos conformados, las cargas particuladas de la composición de moldeo o el artículo conformado pueden tener un valor d97 o d50 menor que las cargas empleadas originalmente.

Componente F

La composición contiene aditivos poliméricos comercialmente disponibles como componente F.

Son posibles aditivos poliméricos comercialmente disponibles según el componente F aditivos tales como, por ejemplo, agentes ignífugos (por ejemplo, compuestos de fósforo o compuestos de halógeno), sinergistas ignífugos (por ejemplo, óxidos de metales a nanoescala), aditivos supresores de humos (por ejemplo, ácido bórico o boratos), agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de poliolefinas fluoradas, siliconas y fibras de aramida), lubricantes internos y externos y agentes de desmoldeo (por ejemplo, tetraestearato de pentaeritritol, cera de Montana o cera de polietileno), agentes auxiliares de la fluidez, antiestáticos (por ejemplo, copolímeros de bloque de óxido de etileno y óxido de propileno, otros poliéteres o polihidroxiéteres, polieteramidas, poliesteramidas o sales de ácido sulfónico), aditivos de conductividad (por ejemplo, negro de carbono o nanotubos de carbono conductores), estabilizadores (por ejemplo, estabilizadores de luz UV/visible, termoestabilizadores, antioxidantes, inhibidores de transesterificación y agentes que evitan la hidrólisis), aditivos de acción antibacteriana (por ejemplo, plata o sales de plata), aditivos que mejoran la resistencia a arañazos (por ejemplo, aceites de silicona), absorbentes de IR, abrillantadores ópticos, aditivos fluorescentes y tintes y pigmentos (por ejemplo, negro de carbono, dióxido de titanio u óxido de hierro), o mezclas de varios de los aditivos mencionados.

Las composiciones según la invención contienen con particular preferencia al menos un agente de desmoldeo, preferiblemente tetraestearato de pentaeritritol, y al menos un estabilizador, preferiblemente un antioxidante fenólico, con particular preferencia 2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol.

Más preferiblemente, se emplea una combinación estabilizadora de al menos dos estabilizadores, conteniendo el segundo estabilizador un compuesto ácido de Brønsted. El segundo estabilizador es preferiblemente ácido fosfórico, solución acuosa de ácido fosfórico o una mezcla fluida de ácido fosfórico o una solución acuosa de ácido fosfórico con un gel de sílice hidrófilo finamente dividido.

La presente invención se refiere además a piezas conformadas producidas a partir de las composiciones anteriormente mencionadas, preferiblemente piezas conformadas planas tales como láminas y piezas de carrocería de vehículo tales como carcasas de retrovisores, guardabarros, alerones, capotas, etc. que tienen un recubrimiento con un sistema de poliuretano (sistema de PU) al menos sobre un lado de la base producida a partir de la composición según la invención.

En este contexto, la capa de poliuretano puede ser, por ejemplo, una laca de PU, una espuma de PU o una piel de PU compacta con un grosor de la capa de poliuretano de, por ejemplo, 1 μm hasta 20 cm.

En una realización preferida, la capa de poliuretano es una laca con un grosor de capa de 1-1.000 μm , preferiblemente de 5-100 μm , con particular preferencia de 10-60 μm .

En una realización preferida adicional, la capa de poliuretano es una piel compacta con un grosor de capa de 1 mm-10 mm.

En una realización preferida adicional, la capa de poliuretano es una espuma con un grosor de capa de 4 mm-20 cm.

Los componentes compuestos pueden producirse en principio a partir de la base (soporte de la composición termoplástica según la invención) y la capa de poliuretano de cualquier manera conocida.

Preferiblemente, la capa de poliuretano se produce mediante la polimerización completa de una mezcla de material

bruto de poliuretano reactivo que comprende

- al menos un componente de poliisocianato,
- al menos un compuesto polifuncional con H activo, y
- opcionalmente al menos un aditivo y/o una sustancia auxiliar de procesamiento de poliuretano en contacto directo con el soporte formado y solidificado previamente a partir de la composición termoplástica.

El componente de soporte puede prefabricarse, por ejemplo, a partir de la composición según la invención y puede aplicarse al mismo la mezcla de material bruto de poliuretano reactivo y hacerse reaccionar completamente. Dependiendo de la reactividad de los componentes de la reacción de poliuretano, estos pueden premezclarse o mezclarse ya de manera conocida durante la aplicación. La aplicación puede llevarse a cabo, entre otras cosas, por pulverización, recubrimiento con cuchilla o calandrado.

En una realización preferida, antes de la aplicación de la mezcla de poliuretano reactiva, se limpia la superficie de soporte, preferiblemente con isopropanol, y más preferiblemente se somete adicionalmente a un tratamiento de llama para la activación de la superficie.

Sin embargo, también es posible producir el material compuesto según la invención mediante coextrusión por procedimientos conocidos.

En el caso en que se vayan a producir materiales compuestos espumados, la mezcla de reacción puede introducirse de manera en sí conocida en un molde que contiene el componente de soporte previamente formado y solidificado. El molde puede contener opcionalmente también una capa decorativa adicional (a menudo llamada "piel") por ejemplo de poli(cloruro de vinilo) (PVC), poliolefinas termoplásticas (TPO), poliuretano termoplástico (TPU) o piel pulverizada de poliuretano. En el molde, la mezcla de reacción espumable espuma en contacto con el componente de soporte y opcionalmente la capa decorativa y forma el componente compuesto. En este contexto, el moldeo de la espuma puede llevarse a cabo de tal modo que el componente compuesto tenga una estructura celular sobre su superficie. Sin embargo, puede llevarse a cabo también de tal modo que el componente compuesto tenga una piel compacta y un núcleo celular (espumas integrales). Los componentes de poliuretano pueden introducirse en el molde con máquinas a alta presión o baja presión.

Las espumas de poliuretano pueden producirse también como espuma de bloque.

Los cuerpos compuestos de poliuretano pueden producirse también en una construcción en sándwich. En este contexto, el proceso puede equiparse como un proceso de construcción de depósito o envoltura. Tanto el procedimiento de construcción de depósito como el procedimiento de construcción de envoltura son en sí conocidos.

En el proceso de depósito (procedimiento de construcción de relleno), se prefabrican dos semivainas (por ejemplo, capas superiores de plástico), se ponen en un molde y se rellena la cavidad hueca entre las vainas con la espuma de PU por espumación. En el procedimiento de construcción de envoltura, se introduce inicialmente un núcleo de espuma de PU en un molde y se rodea entonces con un material de envoltura adecuado, por ejemplo, por uno de los termoplásticos mencionados. Se prefiere el procedimiento de construcción de envoltura para la producción de cuerpos compuestos de tipo sándwich.

En una forma de realización específica de la invención, los componentes compuestos se producen mediante un proceso en que

- (i) en una primera etapa de proceso, se inyecta la masa fundida de la composición termoplástica en una primera cavidad de molde y se enfría posteriormente,
- (ii) en una segunda etapa de proceso, se aumenta el tamaño de la cavidad del molde de inyección y se genera así un huelgo,
- (iii) en la tercera etapa de proceso, se inyecta en el huelgo una mezcla de material bruto de poliuretano reactivo que comprende

- al menos un componente de poliisocianato,
- al menos un compuesto polifuncional de H activo, y
- opcionalmente al menos un aditivo y/o sustancia auxiliar de procesamiento de poliuretano,

dando como resultado de este modo que entre el componente termoplástico y la superficie del molde de la cavidad ensanchada polimerice la mezcla de material bruto de poliuretano completamente en contacto directo con la superficie del soporte termoplástico, dando una capa de poliuretano compacta o dando una capa de espuma de poliuretano, y en la cuarta etapa, se retira el componente compuesto de la cavidad del molde.

Poliuretanos

Se emplea preferiblemente como recubrimiento una espuma de poliuretano o capa compacta de poliuretano.

Los poliuretanos empleados según la invención se obtienen mediante reacción de poliisocianatos con compuestos polifuncionales de H activo, preferiblemente polioles.

En este contexto, el término "poliuretano" se entiende que significa también en el contexto de esta invención poliuretanoureas, en las que se emplean como compuestos polifuncionales de H activo aquellos compuestos con funcionalidad N-H, opcionalmente en mezcla con polioles.

5 Son poliisocianatos adecuados los poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos en sí conocidos por el especialista en la materia que tienen una funcionalidad NCO preferiblemente ≥ 2 , que pueden contener también estructuras de iminooxadiazindiona, isocianurato, uretdiona, uretano, alofanato, Biuret, urea, oxadiazintrona, oxazolidinona, acilurea y/o carbodiimida. Estos pueden emplearse individualmente o en cualquier mezcla deseada entre sí.

10 En este contexto, los poliisocianatos anteriormente mencionados están basados en diisocianatos o triisocianatos que son en sí conocidos por el especialista en la materia y tienen grupos isocianato unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente, siendo irrelevante si estos se han preparado usando fosgeno o por procesos exentos de fosgeno. Son ejemplos de dichos diisocianatos y triisocianatos 1,4-diisocianatobutano, 1,5-diisocianatopentano, 1,6-diisocianatohexano (HDI), 2-metil-1,5-diisocianatopentano, 1,5-diisocianato-2,2-dimetilpentano, 2,2,4- o 2,4,4-trimetil-1,6-diisocianatohexano, 1,10-diisocianatodecano, 1,3- y 1,4-diisocianatociclohexano, 1,3- y 1,4-bis-
15 (isocianatometil)ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano (Desmodur® W, Bayer AG, Leverkusen, Alemania), diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (triisocianatononano, TIN), ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H6XDI), 1-isocianato-1-metil-3-isocianatometilciclohexano, 1-isocianato-1-metil-4-isocianatometilciclohexano, bis(isocianatometil)norborno, diisocianato de 1,5-naftaleno, 1,3- y 1,4-bis-(2-isocianatoprop-2-il)benceno (TMXDI),
20 2,4- y 2,6-diisocianatotolueno (TDI), en particular el isómero 2,4 y 2,6 y mezclas de pureza técnica de los dos isómeros, 2,4'- y 4,4'-diisocianatodifenilmetano (MDI), MDI polimérico (pMDI), 1,5-diisocianatonaftaleno, 1,3-bis(isocianatometil)benceno (XDI) y cualquier mezcla deseada de los compuestos mencionados.

25 En este contexto, los poliisocianatos tienen preferiblemente una funcionalidad NCO media de 2,0 a 5,0, preferiblemente de 2,2 a 4,5, con particular preferencia de 2,2 a 2,7, y un contenido de grupos isocianato de 5,0 a 37,0 % en peso, preferiblemente de 14,0 a 34,0 % en peso.

En una realización preferida, se emplean poliisocianatos o mezclas de poliisocianato del tipo anteriormente mencionado con grupos isocianato unidos exclusivamente alifática y/o cicloalifáticamente.

30 Como muy particular preferencia, los poliisocianatos del tipo anteriormente mencionado están basados en diisocianato de hexametileno, diisocianato de isoforona, bis-(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y mezclas de los mismos.

Entre los poliisocianatos modificados de mayor peso molecular, son de particular interés los prepolímeros conocidos por la química del poliuretano que tienen grupos isocianato terminales de peso molecular en el intervalo de 400 a 15.000, preferiblemente de 600 a 12.000. Estos compuestos se preparan de manera en sí conocida mediante la
35 reacción de cantidades en exceso de poliisocianatos sencillos del tipo mencionado a modo de ejemplo con compuestos orgánicos que tienen al menos dos grupos que son reactivos frente a grupos isocianato, en particular compuestos polihidroxílicos orgánicos. Son dichos compuestos polihidroxílicos adecuados tanto alcoholes polifuncionales sencillos del intervalo de peso molecular de 62 a 599, preferiblemente de 62 a 200, tales como, por ejemplo, etilenglicol, trimetilolpropano, propano-1,2-diol o butano-2,3-diol, pero en particular polieterpolioles y/o poliesterpolioles de mayor peso molecular del tipo en sí conocido por la química del poliuretano con pesos
40 moleculares de 600 a 12.000, preferiblemente de 800 a 4.000, que tienen al menos 2, como norma 2 a 8, pero preferiblemente 2 a 6 grupos hidroxilo primarios y/o secundarios. Pueden emplearse también por supuesto aquellos prepolímeros de NCO que se han obtenido, por ejemplo, a partir de los poliisocianatos de bajo peso molecular del tipo mencionado a modo de ejemplo y compuestos menos preferidos que tienen grupos que son reactivos hacia grupos isocianato tales como, por ejemplo, polioeterpolioles, poliacetales que contienen grupos hidroxilo, polihidroxipolicarbonatos, poliesteramidas que contienen grupos hidroxilo o copolímeros que contienen grupos hidroxilo de compuestos insaturados olefínicos.

55 Son compuestos que tienen grupos que son reactivos frente a grupos isocianato, en particular hidroxilo, y son adecuados para la preparación de prepolímeros de NCO, por ejemplo, los compuestos dados a conocer en el documento US-A 4.218.543. En la preparación de los prepolímeros de NCO, se hacen reaccionar estos compuestos que tienen grupos que son reactivos frente a grupos isocianato con poliisocianatos sencillos del tipo mencionado anteriormente a modo de ejemplo, manteniendo un exceso de NCO. Los prepolímeros de NCO tienen en general un contenido de NCO de 10 a 26, preferiblemente de 15 a 26 % en peso. Resulta ya de esto que, en el contexto de la presente invención, ha de entenderse que "prepolímeros de NCO" o "prepolímeros que tienen grupos isocianato terminales" significan tanto los productos de reacción como tales como las mezclas con cantidades en exceso de poliisocianatos de partida no reaccionados, que a menudo se llaman también "semiprepolímeros".

Los posibles dioles alifáticos que tienen un índice de OH > 500 mg de KOH/g son alargadores de cadena usados convencionalmente en la química del poliuretano, tales como etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, butano-1,4-diol, propano-1,3-diol. Se prefieren dioles tales como 2-butano-1,4-diol, buteno-1,3-diol, butano-2,3-diol y/o 2-metilpropano-1,3-diol. Por supuesto, también es posible emplear los dioles alifáticos en una mezcla entre sí.

5 Son componentes de H activo adecuados polioles que tienen un índice medio de OH de 5 a 600 mg de KOH/g y una funcionalidad media de 2 a 6. Se prefieren los polioles que tienen un índice medio de OH de 10 a 50 mg de KOH/g. Son polioles que son adecuados según la invención, por ejemplo, polihidroxipoliéteres, que son accesibles por alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas tales como etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-dihidroxiбутano, 1,6-dihidroxihexano, dimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, sorbitol o sacarosa. Pueden funcionar igualmente como iniciadores amonio o aminas tales como etilendiamina, hexametilendiamina, 2,4-diaminotolueno, anilina o aminoalcoholes, o fenoles tales como bisfenol A. La alcoxilación se lleva a cabo usando óxido de propileno y/u óxido de etileno en cualquier secuencia deseada o como mezcla.

10 Además de polioles, puede estar adicionalmente presente al menos un agente de reticulación y/o alargador de cadena adicional elegido del grupo que contiene aminas y aminoalcoholes, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, etilendiamina, trietanolamina, isoforondiamina, N,N'-dimetil(dietil)etilendiamina, 2-amino-2-metil(o etil)-1-propanol, 2-amino-1-butanol, 3-amino-1,2-propanodiol, 2-amino-2-metil(etil)-1,3-propanodiol y alcoholes, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, 1,4-dihidroxiбутano, 1,6-dihidroxihexano, dimetilolpropano, glicerol y pentaeritritol y sorbitol y sacarosa, o mezclas de estos compuestos.

15 Los poliesterpolioles tales como son accesibles de manera en sí conocida mediante la reacción de alcoholes de bajo peso molecular con ácidos carboxílicos polifuncionales tales como ácido adípico, ácido ftálico, ácido hexahidroftálico, ácido tetrahidroftálico o anhídridos de estos ácidos, son además adecuados siempre que la viscosidad del componente de H activo no se vuelva demasiado alta. Es un poliol preferido que contiene grupos éster el aceite de ricino. Además, son también adecuadas formulaciones con aceite de ricino tales como pueden obtenerse disolviendo resinas, por ejemplo, resinas de aldehído-cetona, y modificaciones de aceite de ricino y polioles basados en otros aceites naturales.

20 Son igualmente adecuados aquellos polihidroxipoliéteres de mayor peso molecular en los que están presentes poliaductos o policondensados o polímeros de alto peso molecular en forma finamente dispersada, disuelta o injertada. Dichos compuestos polihidroxílicos modificados se obtienen de manera en sí conocida, por ejemplo, cuando se dejan proseguir reacciones de poliadición (por ejemplo, reacciones entre poliisocianatos y compuestos aminofuncionales) o reacciones de policondensación (por ejemplo, entre formaldehído y fenoles y/o aminas) in situ en los compuestos que contienen grupos hidroxilo. Sin embargo, también es posible mezclar una dispersión polimérica acuosa recién preparada con un compuesto polihidroxílico y retirar entonces el agua de la mezcla.

25 Son también adecuados para la preparación de poliuretanos compuestos polihidroxílicos modificados con polímeros de vinilo tales como se obtienen, por ejemplo, mediante la polimerización de estireno y acrilonitrilo en presencia de poliéteres o policarbonatopolioles. Si se usan polieterpolioles que se han modificado de acuerdo con los documentos DE-A 2.442.101, DE-A 2.844.922 y DE-A 2.646.141 mediante polimerización de injerto con ésteres de ácido vinilfosfónico y opcionalmente (met)acrilonitrilo, (met)acrilamida o ésteres de ácido (met)acrílico OH-funcionales, se obtienen plásticos de una resistencia a la combustión particular.

30 Se describen representantes de los compuestos mencionados que se van a usar como compuestos de H activo, por ejemplo, en "High Polymers", vol. XVI, "Polyurethanes Chemistry and Technology", Saunders-Frisch (ed.) Interscience Publishers, Nueva York, Londres, vol. 1, pág. 32-42, 44, 54 y vol. II, 1984, pág. 5-6 y pág. 198-199.

Pueden emplearse también mezclas de los compuestos enumerados.

35 El límite del número medio de OH y la funcionalidad media de componente de H activo es el resultado particular del aumento de la fragilidad del poliuretano resultante. Sin embargo, las posibilidades de influir en las propiedades físicas del polímero de poliuretano son conocidas en principio para el especialista en la materia, de modo que el componente de NCO, diol alifático y poliol pueden coordinarse entre sí de manera favorable.

La capa de poliuretano (b) puede ser espumada o sólida, tal como por ejemplo como laca o recubrimiento.

40 Todas las sustancias auxiliares y aditivos en sí conocidos, tales como por ejemplo agentes de desmoldeo, agentes de soplado, cargas, catalizadores y agentes ignífugos, pueden emplearse para la producción de los mismos.

En este contexto, las sustancias auxiliares y aditivos que se van a usar opcionalmente son:

45 a) Agua y/o sustancias inorgánicas u orgánicas fácilmente volátiles como agentes de soplado. Son posibles agentes de soplado orgánicos, por ejemplo, acetona, acetato de etilo, alcanos sustituidos con halógeno tales como cloruro de metileno, cloroformo, cloruro de etilideno, cloruro de vinilideno, monofluorotriclorometano, clorodifluorometano, diclorodifluorometano, además butano, hexano, heptano o dietiléter; son posibles agentes de soplado inorgánicos aire, CO₂ o N₂O. Puede conseguirse también una acción de soplado por la adición de compuestos que se descomponen a temperatura por encima de la temperatura ambiente con separación de gases, por ejemplo nitrógeno, como compuestos azoicos tales como azodicarboxamida o nitrilo del ácido azoisobutírico.

50 b) Catalizadores
Los catalizadores son, por ejemplo, aminas terciarias (tales como trietilamina, tributilamina, N-metilmorfolina, N-

5 etilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, pentametildietilentriammina 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, adipato bis-(N,N-dietilaminoetilo),
 10 N,N,N',N'-tetrametil-1,3-butanodiamina, N,N-dimetil-β-feniletilamina, 1,2-dimetilimidazol, 2-metilimidazol),
 15 amidas monocíclicas y bicíclicas, bis-(dialquilamino)alquiléteres,
 aminas terciarias que contienen grupos amida (preferiblemente grupos formamida),
 bases de Mannich de aminas secundarias (tales como dimetilamina) y aldehídos (preferiblemente formaldehído o
 cetonas tales como acetona, metiletilcetona o ciclohexanona) y fenoles (tales como fenol, nonilfenol o bisfenol),
 aminas terciarias que contienen átomos de hidrógeno que son activos frente a grupos isocianato (por ejemplo,
 20 trietanolamina, triisopropanolamina, N-metildietanolamina, N-etildietanolamina, N,N-dimetiletanolamina) y
 productos de reacción de los mismos con óxidos de alquileo tales como óxido de propileno y/u óxido de etileno,
 aminas secundarias-terciarias, silaminas con enlaces de carbono-silicio (2,2,4-trimetil-2-silamorfolina y 1,3-
 dietilaminometiltetrametildisiloxano),
 25 bases que contienen nitrógeno (tales como hidróxidos de tetraalquilamonio),
 hidróxidos de metal alcalino (tales como hidróxido de sodio y fenolatos de metal alcalino tales como fenolato de
 sodio),
 alcoholatos de metal alcalino (tales como metilato de sodio) y/o
 hexahidrotiazinas.

20 La reacción entre grupos NCO y átomos de hidrógeno activos de Zerewitinoff se acelera también en gran medida de
 manera en sí conocida por lactamas y azalactamas, un asociado entre la lactama y el compuesto con hidrógeno
 ácido que se forma inicialmente.

25 Pueden usarse también como catalizadores compuestos organometálicos, en particular compuestos de
 organoestaño y/u organobismuto. Son posibles compuestos de organoestaño, además de compuestos que
 contienen azufre tales como mercapturo de di-n-octilestaño, preferiblemente sales de estaño (II) de ácidos
 30 carboxílicos tales 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. Se describen
 catalizadores de bismuto orgánicos, por ejemplo, en la solicitud de patente WO 2004/000905.

30 Todos los catalizadores anteriormente mencionados pueden emplearse, por ejemplo, como mezclas. En este
 contexto, son de particular interés combinaciones de compuestos organometálicos y amidinas, aminopiridinas o
 hidrazinopiridinas.

Los catalizadores se emplean por norma en una cantidad de aproximadamente 0,001 a 10 % en peso basada en la
 cantidad total de compuestos con al menos dos átomos de hidrógeno que son reactivos frente a isocianatos.

35 c) Aditivos tensioactivos tales como emulsionantes y estabilizadores de espuma. Son posibles emulsionantes,
 por ejemplo, las sales de sodio de sulfonatos de aceite de ricino o sales de ácidos grasos con aminas tales como
 oleato de dietilamina o estearato de dietanolamina. Pueden usarse conjuntamente también como aditivos
 tensioactivos sales de metal alcalino o amonio de ácidos sulfónicos tales como, por ejemplo, ácido
 40 dodecibencenosulfónico o ácido dinaftilmetanodisulfónico, o de ácidos grasos tales como ácido ricinoleico, o de
 ácidos grasos poliméricos.

40 Son posibles estabilizadores de espuma, sobre todo, polietersiloxanos, específicamente los representantes
 hidrosolubles. Estos compuestos están configurados en general de tal modo que se une un copolímero de óxido de
 etileno y óxido de propileno a un radical de polidimetilsiloxano. Son de particular interés los copolímeros de
 polisiloxano/polioxialquileo ramificados varias veces por grupos alofanato.

45 d) Retardantes de la reacción
 Son posibles retardantes de la reacción, por ejemplo, sustancias de reacción ácida (tales como ácido clorhídrico
 u haluros de ácido orgánico).

50 e) Aditivos
 Son posibles aditivos de PU, por ejemplo, reguladores celulares de tipo en sí conocido (tales como parafinas o
 alcoholes grasos) o dimetilpolisiloxanos y pigmentos o tintes y agentes ignífugos de tipo en sí conocido (por
 ejemplo, fosfato de tricloroetilo, fosfato de tricresilo o fosfato y polifosfato de amonio), además estabilizadores
 55 contra las influencias del envejecimiento y la intemperie, plastificantes y sustancias de acción fungistática y
 bacteriostática, así como cargas (tales como sulfato de bario, tierra de diatomeas, negro de carbono o creta
 preparada).

55 Son conocidos por el especialista en la materia, y se describen en la bibliografía, ejemplos adicionales de aditivos
 tensioactivos y estabilizadores de espuma, así como reguladores celulares, retardantes de reacción, estabilizadores,
 sustancias retardantes de la combustión, plastificantes, tintes y cargas y sustancias activas fungistáticas y
 bacteriostáticas para usar conjuntamente de forma opcional según la invención.

Las lacas para usar según la invención incluyen sistemas de laca 1C y 2C, preferiblemente lacas basadas en agua.

Una laca de dos componentes (2C) en el contexto de la invención contiene también un endurecedor además de la laca basada en agua según la invención.

Según una realización, la laca basada en agua según la invención es una laca de un componente.

5 En una realización alternativa, el recubrimiento sobre al menos un lado es una laca de poliuretano de 2 componentes basada en agua.

El recubrimiento tiene al menos una capa de laca (laca base) y preferiblemente una capa protectora (laca superior). La laca base tiene con particular preferencia dos capas.

Las lacas de poliuretano de 2 componentes para usar según la invención se caracterizan por que contienen esencialmente:

- 10 (a) Poliisocianatos que están opcionalmente hidrofiliados, opcionalmente en presencia de disolventes orgánicos o mezclas de disolventes,
- (b) compuestos que son reactivos frente a isocianatos y están opcionalmente hidrofiliados en agua, y opcionalmente en presencia de disolventes orgánicos o mezclas de disolventes,
- (c) opcionalmente aditivos y sustancias auxiliares adicionales,

15 en las que las cantidades de (a) + (b) son de 20 a 100 partes en peso, la cantidad de (c) es de 0 a 80 partes en peso, con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (c) sea 100.

Se entiende que los sistemas de dos componentes en el contexto de la presente invención significan lacas en que los componentes (a) y (b) deben almacenarse en recipientes separados debido a su reactividad. Los dos componentes se mezclan solo poco antes de la aplicación y entonces reaccionan en general sin activación adicional.

20 El componente (poli)isocianato (a) es cualquier poliisocianato orgánico deseado que tenga grupos isocianato libres unidos alifática, cicloalifática, aralifática y/o aromáticamente y sea líquido a temperatura ambiente o se diluya con disolventes con este fin. El componente poliisocianato (a) tiene una viscosidad a 23 °C de 10 a 15.000, preferiblemente de 10 a 5.000 mPa·s. El componente poliisocianato (a) es con particular preferencia poliisocianatos o mezclas de poliisocianatos con grupos isocianatos unidos exclusivamente de forma alifática y/o cicloalifática que

25 tienen una funcionalidad (media) NCO de entre 2,0 y 5,0 y una viscosidad a 23 °C de 10 a 2.000 mPa·s.

Preferiblemente, los poliisocianatos que tienen grupos NCO libres se emplean como agentes de reticulación para obtener un nivel particularmente alto de tecnología de laca a partir de las lacas de poliuretano de dos componentes basadas en agua. Son dichas resinas reticulantes adecuadas, por ejemplo, poliisocianatos basados en diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-diisocianatociclohexano, bis-(4-

30 isocianatociclohexil)metano, 1,3-diisocianatobenceno, 2,4- y/o 2,6-diisocianatotolueno (TDI), diisocianodifenilmetano (MDI) y ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI). Se prefieren los poliisocianatos basados en diisocianato de isoforona, diisocianato de hexametileno, bis-(4-isocianatociclohexil)metano y ω,ω' -diisocianato-1,3-dimetilciclohexano (H₆XDI).

35 Los diisocianatos mencionados pueden usarse opcionalmente como tales, pero como norma se usan derivados de los diisocianatos. Son derivados adecuados poliisocianatos que contienen grupos Biuret, isocianurato, uretdiona, uretano, iminoxadiazindiona, oxadiazintrona, carbodiimida, acilurea y alofanato.

Son derivados preferidos aquellos con estructuras de isocianurato, iminoxadiazindiona y uretdiona. Se prefieren particularmente poliisocianatos de laca pobres en monómeros con estos elementos estructurales de diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de hexametileno (HDI), 1,4-diisocianatociclohexano y bis-(4-

40 isocianatociclohexil)metano.

Son también adecuados triisocianatos tales como, por ejemplo, TIN (triisocianatononano).

El componente (poli)isocianato (a) puede estar opcionalmente modificado hidrofílicamente. Los poliisocianatos hidrosolubles o hidrodispersables son obtenibles, por ejemplo, mediante la modificación con grupos carboxilato, sulfonato y/o poli(óxido de etileno) y/o poli(óxido de etileno)/poli(óxido de propileno).

45 La hidrofiliación de los poliisocianatos es posible, por ejemplo, mediante reacción con cantidades deficientes de polieteralcoholes monofuncionales hidrófilos. La preparación de dichos poliisocianatos hidrofiliados se describe, por ejemplo, en los documentos EP-A 0.540.985, pág. 3, l. 55-pág. 4, l. 5. Los poliisocianatos descritos en el documento EP-A-0.959.087, pág. 3, l. 39-51 que contienen grupos alofanato y se preparan mediante la reacción de poliisocianatos pobres en monómeros con poli(óxido de etileno)polieteralcoholes en condiciones de alofanación son

50 también particularmente adecuados. Las mezclas de poliisocianato hidrodispersable basado en triisocianatononano que se describen en los documentos DE-A 10.007.821, pág. 2, l. 66-pág. 3, l. 5 son también adecuadas, así como los poliisocianatos hidrofiliados con grupos iónicos (grupos sulfonato, fosfonato) tales como se describen, por ejemplo, en el documento DE-A 10.024.624, pág. 3, l. 13-33 o también en el documento WO 01/88006. Es

igualmente posible la hidrofiliación externa por adición de emulsionantes.

El contenido de NCO del componente poliisocianato (a) usado, por ejemplo en el caso de los llamados polieteralofanatos (hidrofiliación mediante un poliéter) puede oscilar de 5-25 % en peso. En el caso de hidrofiliación con grupos ácido sulfónico, pueden conseguirse contenidos de NCO de 4-26 % en peso, entendiéndose que estas cifras son solo a modo de ejemplo.

Los componentes isocianato empleados pueden bloquearse parcialmente también, por ejemplo, en hasta un tercio de los grupos isocianato presentes por componentes que sean reactivos frente a isocianatos. En este caso, la reacción del componente isocianato bloqueado con polioli adicional puede ocurrir en una etapa posterior, para causar una reticulación adicional.

Son agentes de bloqueo adecuados para estos poliisocianatos, por ejemplo, alcoholes monofuncionales tales como oximas, tales como acetoxima, metiletilcetoxima, ciclohexanonoxima, lactamas tales como ϵ -caprolactama, fenoles, aminas tales como diisopropilamina o dibutilamina, dimetilpirazol o triazol, y éster dimetílico de ácido malónico, éster dietílico de ácido malónico o éster dibutílico de ácido malónico.

Se prefiere el uso de poliisocianatos hidrófobos o hidrofiliados de baja viscosidad que tienen grupos isocianato libres basados en isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, con particular preferencia isocianatos alifáticos o cicloalifáticos, puesto que puede conseguirse de este modo un nivel particularmente alto de propiedades de la película de laca. Las ventajas de las dispersiones aglutinantes según la invención surgen más claramente en combinación con estos agentes de reticulación. Estos poliisocianatos tienen en general una viscosidad de 10 a 3.500 mPa·s a 23 °C. Si es necesario, los poliisocianatos pueden emplearse en una mezcla con cantidades pequeñas de disolventes inertes para reducir la viscosidad a un valor dentro del intervalo indicado. Puede emplearse también triisocianatononano como componente de reticulación solo o en mezclas.

Es también posible en principio por supuesto el uso de mezclas de diversos poliisocianatos.

Son compuestos (b) adecuados que tienen grupos que son reactivos frente a isocianatos, por ejemplo, polímeros que contienen grupos hidroxilo, grupos sulfonato y/o carboxilato, preferiblemente grupos carboxilato y opcionalmente grupos ácido sulfónico y/o carboxilo, preferiblemente grupos carboxilo, de monómeros olefinicamente insaturados (llamados poliacrilatopoliolos), de combinaciones de dioles y ácidos dicarboxílicos (llamados poliesterpoliolos), de combinaciones de dioles, ácidos dicarboxílicos y diisocianatos (llamados poliuretanopoliolos) y/o de sistemas híbridos de las clases de polioli mencionadas, por ejemplo, poliacrilato-poliesterpoliolos, poliacrilato-poliuretanopoliolos, poliéster-poliuretanopoliolos o poliéster-poliuretanopoliolos, que tienen preferiblemente un peso molecular M_n (media numérica) que puede determinarse mediante cromatografía de permeación en gel, de 500 a 50.000, en particular de 1.000 a 10.000, un índice de hidroxilo de 16,5 a 264, preferiblemente de 33 a 165 mg de KOH/g de resina sólida, un índice de ácido (basado en los grupos ácido sulfónico y/o carboxilo no neutralizados) de 0 a 150, preferiblemente de 0 a 100 mg de KOH/g de resina sólida, y un contenido de grupos sulfonato y/o carboxilo de 5 a 417, preferiblemente de 24 a 278 miliequivalentes por 100 g de sólido.

Estos grupos aniónicos son con particular preferencia grupos carboxilato. Se da una revisión de diversos aglutinantes, por ejemplo, en el documento EP-A 0.959.115, pág. 3, l. 26-54. Sin embargo, pueden usarse también componentes de diol sencillos. Todos los aglutinantes que se disuelven o dispersan en agua y tienen grupos que son reactivos frente a isocianatos son adecuados en principio como componente aglutinante (b). Estos incluyen también, por ejemplo, poliuretanos o poliureas que se dispersan en agua y pueden reticularse con poliisocianatos debido a los átomos de hidrógeno activos presentes en los grupos uretano o urea. Sin embargo, se prefieren poliolos, es decir, compuestos con grupos OH libres.

Los componentes aglutinantes (b) se emplean en general en la preparación de composiciones de recubrimiento en forma de soluciones y/o dispersiones acuosas de 10 a 60, preferiblemente de 20 a 50 % en peso de concentración, que tienen en general una viscosidad de 10 a 10^5 , preferiblemente de 100 a 10.000 mPa·s/23 °C y valores de pH de 5 a 10, preferiblemente de 6 a 9. Pueden usarse opcionalmente disolventes auxiliares.

Dependiendo del peso molecular del componente aglutinante (b) y de su contenido de grupos aniónicos o grupos ácido libre, en particular grupos carboxilo, los sistemas acuosos que contienen polímeros son dispersiones verdaderas, dispersiones dispersadas coloidalmente o dispersadas molecularmente, pero en general son las llamadas "dispersiones parciales", concretamente sistemas acuosos que están parcialmente dispersados molecularmente y parcialmente dispersados coloidalmente.

La relación de grupos isocianato del componente (a) a grupos reactivos con isocianato, tales como grupos hidroxilo (relación NCO-OH), del componente (b) puede extenderse un amplio intervalo. Puede usarse por tanto una relación de 0,2:1,0 a 4,0:1,0 para usos de tecnología de laca. Se prefiere un intervalo de 0,35:1 a 2,0:1,0, con particular preferencia de 1,0:1,0 a 1,5:1,0.

Pueden añadirse opcionalmente a la composición de 1 a 10.000 ppm de catalizadores comercialmente disponibles.

Las sustancias auxiliares y aditivos (d) convencionales de tecnología de lacas tales como, por ejemplo, agentes

antiespumantes, agentes espesantes, pigmentos, auxiliares de dispersión, catalizadores adicionales que difieren de (c), agentes de prevención de película, agentes antisedimentación o emulsionantes, pueden añadirse antes, durante o después de la preparación de la dispersión acuosa de aglutinante según la invención y también en el caso de preparación de las composiciones de recubrimiento mediante la adición de al menos un agente de reticulación.

- 5 Los sistemas de poliuretano de dos componentes según la invención contienen agua y opcionalmente disolventes orgánicos o mezclas de los mismos como disolventes.

Los disolventes orgánicos que pueden usarse son todos los disolventes conocidos. Se prefieren los disolventes usados en la industria de las lacas tales como xileno, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de butilglicol, butoxilo, acetato de metoxipropilo, hidrocarburos tales como Solvesso® 100 (Exxon Mobil Chemicals) (puede usarse también nafta disolvente como alternativa) o N-metilpirrolidona.

10

Los disolventes orgánicos se emplean como norma, si acaso, solo en las cantidades exactamente necesarias. Por tanto, por ejemplo, para la predilución de los poliisocianatos (a) empleados o exactamente en la cantidad requerida para la preparación del componente aglutinante (b) disuelto o dispersado en agua.

Ejemplos

15 Componente A

Policarbonato lineal basado en bisfenol A que tiene una viscosidad relativa en solución (η_{rel}) (medida en soluciones de 0,5 g de policarbonato en 100 ml de cloruro de metileno a 25 °C) de 1,28.

Componente B.1

Copolímero exento de caucho preparado en un proceso de polimerización en masa, de 76 % en peso de estireno y 24 % en peso de acrilonitrilo, que tiene un peso molecular medio ponderado M_w de 130 kg/mol (determinado por GPC con poliestireno como patrón).

20

Componente B.2

Polímero de ABS preparado por polimerización en masa de 88 % en peso, basado en el polímero de ABS, de una mezcla de 24 % en peso de acrilonitrilo y 76 % en peso de estireno en presencia de 12 % en peso, basado en polímero de ABS, de un caucho de polibutadieno lineal. El polímero de ABS tiene un contenido de gel, determinado en tolueno, de 25 % en peso.

25

Componente C

Polímero de injerto preparado en un proceso de polimerización en emulsión y que tiene un contenido de gel, determinado en tolueno, de 95 % en peso, consistente en 28 % en peso de copolímero de estireno/acrilonitrilo como cubierta con una relación en peso de estireno a acrilonitrilo de 71:29, en 72 % en peso de una base de injerto particulada como núcleo, consistente en 46 % en peso de caucho de silicona y 54 % en peso de caucho de acrilato de butilo.

30

Componente D-1

Poli(tereftalatos de butileno) (por ejemplo, Pohan B1300, Lanxess AG, Colonia, Alemania) que tienen un índice de viscosidad de 1,05 dl/g, medido en fenol/o-diclorobenceno (1:1 partes en peso) a una concentración de 0,05 g/ml de acuerdo con la norma ISO 307 a 25 °C en un viscosímetro Ubbelohde.

35

Componente D-2

Poli(tereftalato de etileno) (por ejemplo, RT6020, Invista, Gersthofen, Alemania) que tiene una viscosidad intrínseca de 0,664 dl/g, medida en ácido dicloroacético a una concentración de 1 % en peso a 25 °C.

40 Componente E-1

Talco con un diámetro medio de partícula D_{50} de 1,2 μm , medido mediante un Sedigraph, y que tiene un contenido de Al_2O_3 de 0,5 % en peso.

Componente E-2

Wollastonita con un diámetro medio de partícula D_{50} de 7 μm y urérea superficial de 2,9 m^2/g medida mediante análisis de partícula Microtrac.

45

Componente E-3

Fibra de vidrio de boro-aluminio con un diámetro de 13 μm y una longitud de corte de 2,5-3,5 mm.

Componente F-1

Tetraestearato de pentaeritrol como lubricante/agente de desmoldeo.

Componente F-2

- 5 Termostabilizador Irganox® B900 (mezcla de 80 % de Irgafos® 168 y 20 % de Irganox® 1076; BASF AG; Ludwigshafen / Irgafos® 168 (fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo)/Irganox® 1076 (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol) (BASF AG, Ludwigshafen, Alemania).

Componente F-3

Mezcla fluida de 75 % en peso de ácido fosfórico concentrado y 25 % en peso de gel de sílice hidrófilo.

Componente F-4

- 10 Negro de carbono.

Preparación de las composiciones de moldeo

Se preparan las composiciones de moldeo según la invención que contienen los componentes A a F en un extrusor de doble husillo ZSK25 de Coperion, Werner und Pfleiderer (Alemania) a temperaturas de fundido de 270 a 300 °C.

Producción de los especímenes de ensayo y ensayo

- 15 Se procesaron los gránulos resultantes del mezclado extensivo particular en una máquina de moldeo por inyección (Arburg) a una temperatura de fundido de 260 °C y una temperatura de molde de 80 °C, dando especímenes de ensayo.

- 20 Se llevó a cabo el recubrimiento de los especímenes de ensayo, después de limpiar los cuerpos moldeados por inyección con isopropanol y tratamiento con llama, mediante aplicación de la laca (laca base) a la superficie con una pistola de lacado. Se secó entonces la laca a 80 °C durante 15 min.

Después de ello, se aplicó una capa protectora (laca transparente) de la misma manera y se secó a 80 °C durante 30 min.

El grosor de la capa de la acumulación de laca resultante era de 45 µm (laca base 15 µm, capa protectora 30 µm).

Laca base:

- 25 Laca basada en agua estándar de Wörwag "Schwarz" 113161.

Capa protectora:

Laca transparente de alto brillo de Wöropur 108728 con endurecedor de Wöropur 60738 (ambos de Wörwag).

Se evalúa la **fluidez en estado fundido** (MVR) con la ayuda del índice de fluidez volumétrica (MVR) medido de acuerdo con la norma ISO 1133 a una temperatura de 260 °C y con una carga de émbolo de 5 kg.

- 30 Se midió la **temperatura de termodistorsión** de acuerdo con la norma DIN ISO 306 (temperatura de reblandecimiento Vicat, procedimiento B con una carga de 50 N y una velocidad de calentamiento de 120 K/h) en una barra de ensayo de dimensiones 80 x 10 x 4 mm moldeada por inyección por un lado.

Se determinó la **viscosidad del fundido** de acuerdo con la norma ISO 11443 a una temperatura de 260 °C y una velocidad de cizalladura de 1.000 s⁻¹.

- 35 Se lleva a cabo la determinación de la resistencia al impacto con entalla (a_k) y la **resistencia al impacto** (a_n) de acuerdo con la norma ISO 180/1A y, respectivamente, ISO 180/1U a temperatura ambiente (23 °C) mediante una determinación de 10 veces en barras de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm.

Se determinan el **alargamiento de rotura** y el **módulo de tracción E** a temperatura ambiente (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 527-1,-2 en barras con reborde de dimensiones 170 mm x 10 mm x 4 mm.

- 40 Se determina la **resistencia a la fisuración** por tensión bajo la influencia de los medios (fisuración por tensión ambiental= ESC) a temperatura ambiente (23 °C) de acuerdo con la norma ISO 4599 en barras de ensayo de dimensiones 80 mm x 10 mm x 4 mm. En este contexto, el tiempo hasta fallo por fractura de los especímenes de ensayo, que se cargaron con un alargamiento de fibra del lado externo de 2,4 % mediante una plantilla de fijación y se sumergieron completamente en aceite de colza como medio, sirve como medida de la resistencia a la fisuración por tensión.

45

ES 2 637 641 T3

Se determina el **coeficiente de expansión lineal térmica (CLTE)** de acuerdo con la norma DIN 53752 en el intervalo de temperatura de -20 a 80 °C en un espécimen de ensayo de dimensiones 60 mm x 60 mm x 2 mm, en cada caso paralelo y perpendicular a la dirección del flujo de masa fundida durante la producción de los especímenes de ensayo.

- 5 Se determina la adhesión de laca con el ensayo de trama cruzada de acuerdo con la norma DIN ISO 2409 y con el ensayo de resistencia frente a un chorro de agua a presión (ensayo de chorro de vapor) de acuerdo con la norma DIN 55662 8.1/8.2.

Las piezas conformadas según la invención tienen preferiblemente una calificación de adhesión de la laca a la base según el ensayo de trama cruzada menor o igual a 1, preferiblemente igual a 0, y una calificación de adhesión según el ensayo de chorro de vapor igual a 0.

10

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención adicionalmente.

Tabla 1:

| Composición | V1 | V2 | 3 | 4 | 5 | V6 | V7 |
|--|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| A | 49 | 49 | 49 | 49 | 49 | 49 | 49 |
| B.1 | 16 | 14 | 12 | 10 | 8 | 4 | 0 |
| B.2 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| C | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| D-1 | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 | 12 | 16 |
| E-1 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 | 20 |
| F-1 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| F-2 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| F-3 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| F-4 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Parámetros auxiliares calculados | | | | | | | |
| B (total) | 24,00 | 22,00 | 20,00 | 18,00 | 16,00 | 12,00 | 8,00 |
| D/(A+D) | 0,0% | 3,9% | 7,5% | 10,9% | 14,0% | 19,7% | 24,6% |
| Y | - | 10,4 | 4,7 | 2,8 | 1,9 | 0,9 | 0,4 |
| Propiedades | | | | | | | |
| MVR [ml/10 min] | 12,7 | 15,6 | 12,9 | 12,63 | 12,35 | 14,7 | 14,8 |
| Viscosidad del fundido [Pa·s] | 225 | 339 | 245 | 254 | 262 | 291 | 306 |
| Vicat B120 [°C] | 130,7 | 123,1 | 127,1 | 125,1 | 124,3 | 122,7 | 123,4 |
| Resistencia al impacto con entalla Izod (a_k) [kJ/m ²] | 12,3 | 6,1 | 9,9 | 9,6 | 9,4 | 6,6 | 6,8 |
| Resistencia al impacto Izod (a_n) [kJ/m ²] | 68,3 | 43,5 | 76,5 | 79,5 | 78,5 | 51,9 | 53 |
| Módulo de tracción E [MPa] | 4,991 | 4,990 | 4,926 | 4,865 | 4,828 | 4,834 | 4,725 |
| Alargamiento de rotura [%] | 9,27 | 6,98 | 9,21 | 11,37 | 9,94 | 8,94 | 8,82 |
| ESC (tiempo hasta fractura) [h] | 02:50 | 02:20 | 02:40 | 03:00 | 03:00 | 03:30 | 07:00 |
| CLTE (paralelo) [ppm/K] | 41 | 41 | 41 | 41 | 43 | 42 | 44 |
| CLTE (perpendicular) [ppm/K] | 41 | 41 | 42 | 42 | 42 | 42 | 44 |

ES 2 637 641 T3

(continuación)

| Composición | V1 | V2 | 3 | 4 | 5 | V6 | V7 |
|--|-----------|-----------|----------|----------|------------|-----------|-----------|
| Evaluación de la adhesión de laca (ensayo de trama cruzada) | 5 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| A | | 55,9 | 43,63 | 49 | 64,08 | 49 | 49 |
| B.1 | | 2,3 | 16 | 10 | 13,08 | 10 | 10 |
| B.2 | | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 | 8 |
| C | | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 | 6 |
| D-1 | | 6,8 | 5,34 | | 7,85 | 6 | 6 |
| D-2 | | | | 6 | | | |
| E-1 | | 20 | 20 | 20 | | | |
| E-2 | | | | | | | 20 |
| E-3 | | | | | | 20 | |
| F-1 | | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 | 0,7 |
| F-2 | | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| F-3 | | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| F-4 | | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 | 0,6 |
| Parámetros auxiliares calculados | | | | | | | |
| B (total) | | 10,28 | 24,00 | 18,00 | 21,08 | 18,00 | 18,00 |
| D/(A+D) | | 10,9 % | 10,9 % | 10,9 % | 10,9% | 10,9% | 10,9% |
| Y | | 1,3 | 4,3 | 2,8 | 2,5 | 2,8 | 2,8 |
| Propiedades | | | | | | | |
| MVR [ml/10 min] | | 11,4 | 15,2 | 8,7 | 28,7 | 11,9 | 16,1 |
| Viscosidad del fundido [Pas] | | 335 | 227 | 285 | 204 | 240 | 251 |
| Vicat B120 [°C] | | 126,8 | 121,1 | 132,3 | 116,6 | 122,4 | 119,6 |
| Resistencia al impacto con entalla Izod (a_k) [kJ/m ²] | | 8,5 | 6,4 | 5,3 | 35 | 8,4 | 7,2 |
| Resistencia al impacto Izod (a_n) [kJ/m ²] | | 62,5 | 39,4 | 35,4 | Sin rotura | 26,8 | 99,8 |
| Módulo de tracción E [MPa] | | 4,685 | 4,936 | 4,779 | 2,439 | 6,260 | 3,893 |
| Alargamiento de rotura [%] | | 9,64 | 6,79 | 4,69 | 107,3 | 2,14 | 17,34 |
| ESC (tiempo hasta fractura) [h] | | 04:30 | 02:50 | 02:15 | 02:15 | 02:15 | 15:00 |
| CLTE (paralelo) [ppm/K] | | 41 | 41 | 40 | 70 | 37 | 50 |
| CLTE (perpendicular) [ppm/K] | | 43 | 42 | 42 | 73 | 49 | 55 |
| Evaluación de la adhesión de laca (ensayo de trama cruzada) | | 0 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 |

ES 2 637 641 T3

(continuación)

| Composición | V1 | V2 | 3 | 4 | 5 | V6 | V7 |
|---|-----------|-----------|----------|----------|----------|-----------|-----------|
| Evaluación de la adhesión de alca (ensayo de chorro de vapor) | 1 | 0 | 0 | 2 | 1 | 0 | 0 |

REIVINDICACIONES

1. Composiciones poliméricas con adherencia de barniz mejorada que contienen
- 5 A) de 40 a 62 partes en peso de al menos un polímero elegido del grupo de policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos,
 B) de 14 a 20 partes en peso de al menos un (co)polímero de vinilo exento de caucho y/o modificado con caucho, preparándose los (co)polímeros de vinilo modificados con caucho en un proceso de polimerización en masa, en solución o en suspensión,
 C) de 4 a 10 partes en peso de al menos un (co)polímero de vinilo modificado con caucho preparado en el
 10 proceso de polimerización en emulsión,
 D) de 4 a 10 partes en peso de poli(tereftalato de butileno),
 E) de 15 a 25 partes en peso de talco,
 F) de 0,3 a 5,0 partes en peso de al menos un aditivo polimérico,
- en las que la suma de las partes en peso de los componentes A+B+C+D+E+F en la composición es de 100.
- 15 2. Composición según la reivindicación 1, **caracterizada porque** la base de injerto del componente C) es un caucho compuesto de acrilato de silicona.
3. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** se emplea como componente B una mezcla de un (co)polímero de vinilo exento de caucho y un (co)polímero de vinilo que contiene caucho.
- 20 4. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la relación en peso y de (co)polímero de vinilo libre de los componentes B y C a poliéster aromático según el componente D está en el intervalo de 0,5 a 6.
5. Composición según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** contiene componente D a una concentración del 5 al 25 % en peso, basada en la suma de los componentes A y D.
- 25 6. Pieza conformada fabricada a partir de una composición según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** al menos un lado de la pieza moldeada está recubierto con un sistema de poliuretano elegido del grupo que incluye barniz de PU, espuma de PU y piel de PU, en donde el sistema de poliuretano está en contacto directo con la base y el grosor de la capa de poliuretano es de 1 µm a 20 cm.
7. Pieza conformada según la reivindicación 6, **caracterizada porque** el sistema de poliuretano en contacto directo con la base es un barniz que tiene un grosor de capa de 5-100 µm.
- 30 8. Pieza conformada según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada porque** el sistema de poliuretano en contacto directo con la base es un barniz de poliuretano de un componente.
9. Pieza conformada según las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizada porque** el sistema de poliuretano en contacto directo con la base es un barniz de poliuretano de dos componentes, que contiene esencialmente:
- 35 (a) poliisocianatos,
 (b) compuestos que tienen grupos que son reactivos frente a isocianatos,
 (c) dado el caso aditivos y sustancias auxiliares adicionales,
- en la que las cantidades (a) + (b) son de 20 a 100 partes en peso y la cantidad de (c) es de 0 a 80 partes en peso, con la condición de que la suma de las partes en peso de los componentes individuales (a) a (c) sea 100.
- 40 10. Pieza conformada según una de las reivindicaciones 6-9, **caracterizada porque** tiene una capa de barniza en contacto directo con la base (barniz base) y al menos una capa protectora (barniz superior).
11. Pieza conformada según una de las reivindicaciones 6-10, **caracterizada porque** la clasificación de la adherencia del barniz a la base según el ensayo de trama cruzada es menor o igual a 1 y la clasificación de la adherencia según el ensayo de chorro de vapor es igual a 0.
- 45 12. Uso de las composiciones según una de las reivindicaciones 1 - 5 para la producción de componentes compuestos que se recubren con un sistema de poliuretano sin un imprimador y que tienen una adherencia mejorada del sistema de poliuretano a la base.