



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 689 518

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01) **B32B 27/40** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(%) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: 17.04.2014 PCT/EP2014/057858

(87) Fecha y número de publicación internacional: 06.11.2014 WO14177393

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 17.04.2014 E 14718108 (5)

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 25.07.2018 EP 2991830

(54) Título: Compuesto estratificado de PMMA elastómero con propiedades mejoradas

(30) Prioridad:

29.04.2013 DE 102013207813 07.03.2014 DE 102014204189

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 14.11.2018

(73) Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (50.0%) Kirschenallee 64293 Darmstadt , DE y BASF SE (50.0%)

(72) Inventor/es:

HÖSS, WERNER; SCHMIDT, ARNE y MANIS, ANTONIOS

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Compuesto estratificado de PMMA elastómero con propiedades mejoradas

Campo de la invención

Es objeto de la invención un compuesto estratificado de material sintético, en especial para el acristalamiento de vehículos. El compuesto está constituido por al menos tres capas, estando constituidas ambas capas externas por un (met)acrilato de polimetilo (PMMA) transparente y una capa situada en el interior, constituida por un poliuretano termoplástico (TPU). El compuesto estratificado de material sintético supera el ensayo de caída de bola según la norma ECE R43, y dispone de propiedades acústicas mejoradas frente a compuestos de material sintético de las mismas dimensiones según el estado de la técnica.

10 Estado de la técnica

5

15

20

35

40

45

50

Para aplicaciones en campos técnicos, como paredes separadoras, acristalamientos de edificios o acristalamientos en construcción de automóviles se requieren placas, o bien discos transparentes altamente resistentes a rotura. En este caso, los materiales sintéticos transparentes, como PMMA, representan una alternativa conveniente, y en especial ligera a discos de vidrio mineral. En el caso de (met)acrilato de polimetilo (PMMA), mediante adición de modificadores de la tenacidad al impacto se puede mejorar la tenacidad. Por regla general, esto conduce a que se reduzcan otras propiedades, como por ejemplo el módulo de elasticidad y la dureza superficial. Además, los productos modificados habitualmente con modificadores de la tenacidad al impacto a base de acrilato de butilo muestran una tenacidad al impacto en frío apenas reducida. Una alternativa que posibilita un aumento de la tenacidad al impacto bajo mantenimiento de la dureza superficial de (met)acrilato de polimetilo, así como del módulo de elasticidad, son discos compuestos estratificados de material sintético. Como campo de aplicación, estos compuestos se pueden emplear, por ejemplo, en el acristalamiento de automóviles, así como otras aplicaciones en las que se requiere la combinación de resistencia mecánica con módulo de elasticidad elevado de PMMA y dureza superficial elevada. Éstos pueden ser, por ejemplo, pantallas transparentes, cubiertas de máquinas, componentes de vehículos, como deflectores de viento y módulos de techo.

El documento EP 1577084 (KRD Coatings GmbH) describe un disco compuesto de material sintético para el acristalamiento de vehículos, estando constituido el lado interno por policarbonato (PC) y el lado externo por PMMA. La capa intermedia, concebida para la absorción de diferentes dilataciones térmicas de los materiales sintéticos PC y PMMA, está constituida por un poliuretano termoplástico (TPU). Faltan datos sobre la resistencia mecánica. Además, el policarbonato tiene el inconveniente de una estabilidad a la intemperie reducida, de modo que tales compuestos tienden a la decoloración en el caso de un empleo muy largo.

El documento WO 02/47908 (VTEC Technologies) da a conocer un elemento de acristalamiento constituido por tres capas de materiales sintéticos diferentes. En este caso, una capa está constituida por PMMA, la capa intermedia está constituida por un poliuretano (PU) o un polivinilbutiral (PVB), la capa adicional está constituida por PC. Los lados externos del elemento de acristalamiento presentan un revestimiento resistente a arañazos. Faltan datos sobre la resistencia mecánica u otras propiedades mecánicas del elemento de acristalamiento, aparte de datos sobre la resistencia a arañazos. Además, tal sistema tiene también los inconvenientes que resultan del policarbonato empleado.

El documento WO 96/13137 (Decoma International) describe un elemento de acristalamiento para vehículos en los que el elemento de calefacción está integrado, como por ejemplo en lunetas traseras de vehículos. En este caso, el disco presenta una capa delgada de policarbonato o poliéster y una capa gruesa de policarbonato o polimetacrilato. No obstante, tales combinaciones de materiales presentan solo una resistencia a la rotura insuficiente.

En la solicitud de patente DE 102006029613 se describe un compuesto constituido por TPU y dos capas de PMMA externas. En este caso se pueden emplear como TPU polímeros basados tanto en poliéster como también en poliéter. Los TPU descritos pueden ser lineales, u opcionalmente ramificados. No obstante, los TPU empleados presentan una estructura uniforme respecto a su composición, de modo que éstos son altamente cristalinos, o bien completamente amorfos. Los TPU cristalinos no son suficientemente transparentes para acristalamientos, mientras que los TPU amorfos no ocasionan una acción suficiente respecto a la resistencia a la rotura.

Tareas

Por lo tanto, en vista del estado de la técnica discutido era tarea de la presente invención poner a disposición un tipo novedoso de compuestos estratificados de material sintético altamente transparentes. En este caso, este nuevo disco estratificado de material sintético presentará una transparencia elevada, con una resistencia a la rotura simultáneamente conveniente.

Además, la presente invención tomaba como base la tarea de que el disco estratificado de material sintético a desarrollar no mostrara una decoloración, tampoco en el caso de un empleo de larga duración bajo condiciones climáticas, por ejemplo como acristalamiento de automóviles.

Además, era tarea de la presente invención desarrollar tal disco estratificado de material sintético, que fuera fácil de producir, presentara propiedades mecánicas generalmente buenas, y fuera sencillo de elaborar, o bien montar.

Además, las tareas que motivan la invención pueden resultar implícitamente de la descripción, las reivindicaciones o los ejemplos, sin que éstos se indiquen explícitamente en este punto.

Solución

5

10

20

25

35

40

El compuesto de material sintético según la invención está constituido por al menos tres capas de materiales sintéticos, estando constituidas ambas capas externas (1) y (2) por capas de poli(met)acrilato transparentes y la capa situada en el interior por un polímero termoplástico (TPU) (3).

Según la invención, se entiende por TPU un poliuretano no reticulado, que presenta segmentos duros y blandos. El TPU presenta en especial un 30 a un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 45 % en peso de segmentos duros, y un 40 a un 70 % en peso, preferentemente un 55 a un 70 % en peso de segmentos duros.

15 La proporción de fase dura se determina según la siguiente fórmula:

Proporción de fase dura
$$= \{ \sum_{x=1}^{k} [(m_{KVx} / M_{KVx}) * M_{Iso} + m_{KVx}] \} * 100 \% \text{ en peso/} m_{ges}$$

con los siguientes significados:

M_{KVx}: masa molar del prolongador de cadenas x en g/mol

m_{KVx}: masa empleada del prolongador de cadenas x en g

M_{iso}: masa molar del isocianato empleado en g/mol

m_{ges}: masa total de todas las sustancias de partida en g

k: número de prolongadores de cadenas.

Los grosores de capa de (1) y (2) se pueden situar en intervalos de 0,1 a 6 mm, preferentemente de 1 a 4 mm, los de (3) se pueden situar en el intervalo de 0,05 a 5 mm, preferentemente de 0,5 a 1,5 mm. los grosores de capa de (1) y (2) pueden ser iguales o diferentes, es decir, es posible una estructura simétrica de capas, así como una estructura asimétrica de capas. Preferentemente, una capa externa del compuesto estratificado de material sintético se puede realizar con mayor grosor, pudiendo presentar ambas capas externas (1) y (2) de PMMA transparente una proporción de grosores de 1 : 100, preferentemente 1 : 50, de modo especialmente preferente 1 : 10.

Sorprendentemente se pudo descubrir que, en función de la combinación de PMMA especial y TPU, se obtienen excelentes adherencias de unión y, por consiguiente, mejores propiedades mecánicas.

Además, una o ambas capas de PMMA pueden presentar pigmentos reflectantes en IR y/o filtros UV y/o estabilizadores UV. Se describen pigmentos reflectores en IR apropiados, por ejemplo, en el documento EP 1817375. Se encuentran filtros UV, o bien estabilizadores UV, en el documento EP 1963415, pudiéndose emplear éstos por separado o en mezclas, también diversos estabilizadores, o bien filtros UV.

Para la consecución de un efecto de profundidad vítreo, una capa, preferentemente la capa interna respecto a la aplicación, puede estar parcial o completamente teñida. En este caso se puede emplear una coloración transparente, como por ejemplo tonos grises, hasta coloraciones no transparentes, como por ejemplo negro.

De manera opcional y no obligatoria, al menos una de ambas capas de PMMA contiene adicionalmente un modificador de la tenacidad al impacto. Sorprendentemente se descubrió que los discos estratificados de material compuesto según la invención pueden presentar una buena tenacidad al impacto también sin modificador de la tenacidad al impacto. Sin embargo, éstos se pueden añadir opcionalmente. Los modificadores de la tenacidad al

impacto apropiados – también para acristalamientos transparentes – son conocidos generalmente por el especialista, y se pueden encontrar igualmente, a modo de ejemplo, en el documento EP 1963415.

Se pueden producir correspondientes discos estratificados de material compuesto por medio de moldeo por inyección de una primera capa con las otras dos capas, o bien de un compuesto de dos capas con la tercera capa. Alternativamente, también son concebibles procedimientos de coextrusión o laminación. El disco estratificado de material sintético según la invención se produce por medio de prensado. A tal efecto se superponen las capas (1), (3) y (2), se calientan éstas a una temperatura entre 80 y 140°C y se prensan con una fuerza entre 10 y 100 kN durante un intervalo de tiempo entre 20 y 60 s.

Descripción detallada de los TPU

5

20

25

30

35

45

Como ya se ha indicado, según la invención se entiende por el TPU un poliuretano no reticulado, elaborable como termoplástico, alifático, que presenta segmentos duros y blandos. El TPU presenta en especial un 30 a un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 45 % en peso de segmentos duros. Los TPU empleados según la invención se distinguen por que los segmentos duros cristalizan en la capa, mientras que los segmentos blandos se presentan predominantemente en forma amorfa en esta capa. Para que no se interfiera en la apariencia óptica del acristalamiento, los segmentos duros no deben ser demasiado grandes. De este modo se evitan cristalitas en la matriz, que conducirían a una refracción lumínica en la zona visible ópticamente y, de este modo, a una opacidad del acristalamiento.

En otra forma de realización preferente, la fase dura se ajusta de modo que solo una pequeña parte del segmento duro, de modo más preferente el segmento duro, no se presente prácticamente en forma cristalina. Esto tiene la ventaja de que los poliuretanos termoplásticos producidos de este modo presentan una transparencia mejorada.

En el caso de los segmentos blandos del TPU se trata de segmentos constituidos por poliésteres predominantemente alifáticos, por poliéteres o por polímeros mixtos con grupos éster y éter.

En otra forma de realización según la invención, el segmento blando está constituido por policarbonatos, que se basan preferentemente en alcanodioles. Los dioles de policarbonato apropiados poseen grupos OH funcionales, y además son preferentemente difuncionales.

Los segmentos blandos se llaman también polioles. La proporción de componentes aromáticos de estos segmentos son menores que un 20 % en peso, de modo especialmente preferente menores que un 10 % en peso, y los segmentos blandos no presentan ningún compuesto aromático de modo muy especialmente preferente.

Para la producción de los TPU, los componentes para los segmentos blandos en forma de dioles se hacen reaccionar con los demás para la producción de componentes requeridos, como, en especial, los diisocianatos descritos más abajo. Son preferentes diisocianatos alifáticos.

Debido a la tenacidad al impacto especialmente buena, y a una mejor estabilidad en UV de los TPU resultantes, en especial son preferentes TPU a base de poliesterdioles alifáticos.

Los polioles, preferentemente los dioles de poliéster alifáticos tienen preferentemente un peso molecular promedio en número de 0,500 x 10³ g/mol a 8 x 10³ g/mol, preferentemente 0,6 x 10³ g/mol a 4 x 10³ g/mol, en especial 0,7 x 10³ g/mol a 2,6 x 10³ g/mol, y preferentemente una funcionalidad media de 1,8 a 2,6, preferentemente 1,9 a 2,2, en especial 2.

Bajo la expresión "funcionalidad" se debe entender en especial el número de átomos de hidrógeno activos, en especial aquellos en grupos hidroxilo.

40 En una forma de realización preferente se emplea solo un poliol, en otra forma de realización preferente se emplean mezclas de polioles, que cumplen los requisitos citados anteriormente en la mezcla.

Como dioles se emplean preferentemente dioles de poliéster alifáticos. Son preferentes dioles de poliéster basados en ácido adípico y mezclas de 1,2-etanodiol y 1,4-butanodiol, poliesteroles basados en ácido adípico y mezclas de 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, poliesteroles basados en ácido adípico y 3-metil-1,5-pentanodiol y/o politetrametilenglicol (politetrahidrofurano, PTHF), y/o policaprolactona. Un poliesterdiol muy especialmente preferente es policaprolactona, que además tiene preferentemente un peso molecular promedio en número de 0,500 x 10³ g/mol a 5 x 10³ g/mol, preferentemente 0,8 x 10³ g/mol a 2,5 x 10³ g/mol, en especial 0,8 x 10³ g/mol a 2,2 x 10³ g/mol, y de modo muy especialmente preferente 2 x 10³ g/mol.

ES 2 689 518 T3

En el caso de los segmentos duros se trata a su vez de segmentos que se pueden obtener mediante la cocondensación de isocianatos bifuncionales con dioles de peso molecular relativamente reducido, que presentan 10 o menos, preferentemente entre 2 y 6 átomos de carbono. Estos dioles, denominados también prolongadores de cadenas, tienen preferentemente un peso molecular entre 50 g/mol y 499 g/mol.

- En el caso de los isocianatos bifuncionales se puede tratar de diisocianatos aromáticos, cicloalifáticos, así como también diisocianatos alifáticos. Son especialmente preferentes los diisocianatos, que son conocidos generalmente por la química de poliuretanos. En este caso se trata, a modo de ejemplo, de un MDI (diisocianato de difenilmetano) como ejemplo de diisocianatos aromáticos, o de HDI (diisocianato de hexametileno), o bien de un H12MDI (diisocianato de diciclohexilmetano) como ejemplos de diisocianatos alifáticos.
- Son isocianatos preferentes diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, 1,5-diisocianato de 2-metilpentametileno, 1,4-diisocianato de 2-etilbutileno, 1,5-diisocianato de pentametileno, 1,4-diisocianato de butileno, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (diisocianato de isoforona) (IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano, diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y/o 2,2'-diciclohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), y/o 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI).

Además, de éstos son preferentes los diisocianatos cicloalifáticos y/o alifáticos, es muy especialmente preferente 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI), que además se emplea preferentemente como isocianato único.

Debido a la mayor estabilidad en UV, los TPU a base de diisocianatos alifáticos son preferentes frente a aquellos a base de diisocianatos aromáticos. Como variante son también empleables mezclas de diversos diisocianatos en TPU.

Ya que los diisocianatos mencionados, relativamente reducidos, no son aún apropiados por sí mismos para formar segmentos suficientemente largos y, de este modo, desarrollar cristalitas deseadas, los segmentos duros se hacen reaccionar para dar segmentos más largos con diferentes grupos poliuretano por medio de una concentración más elevada de diisocianatos y la adición complementaria de dioles, como por ejemplo butanodiol o hidroquinona. Estos dioles se llaman también prolongadores de cadenas. Como tales prolongadores de cadenas se emplean compuestos alifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos generalmente. Son preferentes prolongadores de cadenas alifáticos. El peso molecular de los prolongadores de cadenas se sitúa preferentemente entre 50 g/mol y 499 g/mol. Además, los prolongadores de cadenas tienen preferentemente 2 grupos funcionales. Los prolongadores de cadenas son preferentemente diaminas y/o alcanodioles con 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo.

25

30

35

Son alcanodioles preferentes 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y/o 1,4-di- $(\beta$ -hidroxietil)-hidroquinona. Es especialmente preferente 1,2-etanodiol, 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol. Es muy especialmente preferente 1,4-butanodiol.

Son diaminas preferentes las diaminas alifáticas, en especial etilendiamina o propilendiamina, o mezclas que contienen etilendiamina y propilendiamina.

Una cadena de los TPU empleadose según la invención presenta en suma varios segmentos duros y varios segmentos blandos. La longitud y el número de segmentos aislados se pueden ajustar por el especialista fácilmente mediante selección apropiada de dioles para los segmentos blandos, los equivalentes de los componentes aislados y las condiciones de reacción de policondensación para la formación de enlaces de poliuretano.

Un poliuretano termoplástico (TPU) muy especialmente preferente se basa en 4,4'-diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI) y poliol de policaprolactona preferentemente con el prolongador de cadenas 1,4-butanodiol. Este TPU tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso de 40 x 10³ Dalton a 0,3 x 10⁶ Dalton, preferentemente 50 x 10³ a 0,15 x 10⁶ Dalton, y además preferentemente un 30 a un 60 % en peso, preferentemente un 30 a un 45 % en peso de segmentos duros y un 40 a un 70 % en peso, preferentemente un 55 a un 70 % en peso de segmentos blandos. La proporción porcentual de segmentos blandos en el poliuretano termoplástico es la diferencia del 100 % en peso menos el % en peso de fase dura, calculándose los porcentajes ponderales en la fase dura según la fórmula anterior.

A los poliuretanos termoplásticos se pueden añadir aditivos habituales, que se pueden extraer, a modo de ejemplo, del Polyurethane Handbook, 2ª edición, Günter Oertel, Hanser Publisher, Múnich 1993, páginas 98-119.

Como aditivos también son preferentes estabilizadores UV, agentes protectores hidrolíticos y/o antioxidantes, con lo cual se conserva más tiempo la transparencia del poliuretano termoplástico. Son estabilizadores hidrolíticos preferentes carbodiimidas, epóxidos o cianatos. Las carbodiimidas se encuentran disponibles comercialmente bajo nombres comerciales como, por ejemplo, Elastostab™ o Stabaxol™.

ES 2 689 518 T3

Son antioxidantes preferentes fenoles con impedimento estérico y otras sustancias reductoras. Son estabilizadores UV preferentes piperidinas, benzofenonas o benzotriazoles. Son ejemplos de benzotriazoles especialmente apropiados Tinuvin® 213, Tinuvin® 234, Tinuvin® 571, así como Tinuvin® 384 y Eversorb®82. Los filtros UV se añaden con dosificación habitualmente en cantidades de un 0,01 % en peso a un 5 % en peso, referido a la masa total de TPU, preferentemente un 0,1 % en peso – un 2,0 % en peso, en especial un 0,2 % en peso – un 0,5 % en peso.

En una forma de realización especialmente preferente no se añaden estabilizadores UV al poliuretano termoplástico, aunque en este caso también se añaden preferentemente agentes protectores hidrolíticos y/o antioxidantes.

Descripción detallada de las capas de PMMA

Las capas externas de los discos estratificados de material sintético están constituidas por PMMA. En general se obtiene PMMA mediante polimerización radicalaria de mezclas que contienen (met)acrilatos. La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos, así como mezclas de ambos. En este caso, el PMMA está constituido en una parte predominante por unidades recurrentes, que se obtienen mediante polimerización de metacrilato de metilo (MMA). Según un aspecto preferente de la presente invención, las mezclas de monómeros empleadas para la producción del PMMA contienen al menos un 60 % en peso, preferentemente al menos un 80 % en peso, y de modo especialmente preferente al menos un 90 % en peso, referido al peso de los monómeros, de metacrilato de metilo.

No obstante, el PMMA empleado según la invención puede presentar también otros comonómeros, en especial metacrilatos o acrilatos. En especial mediante copolimerización ya de cantidades reducidas de acrilatos, se puede aumentar claramente la estabilidad térmica de los metacrilatos de polimetilo reivindicados.

Los productos de PMMA apropiados para la producción de acristalamientos son generalmente conocidos por el especialista, y se pueden encontrar, por ejemplo, en el documento DE 102006029613. Los polímeros también se pueden emplear por separado o como mezcla. Las masas de moldeo empleables a modo de ejemplo, que comprenden poli(met)acrilatos, se encuentran disponibles comercialmente bajo el nombre registrado PLEXIGLAS® XT o PLEXIGLAS® 8N de Evonik Ind.

Las placas de material sintético según la invención se pueden producir, a modo de ejemplo, a partir de masas de moldeo de los polímeros citados anteriormente. En este caso se emplean en general procedimientos de conformación termoplásticos, como extrusión o moldeo por inyección. Por lo demás, las placas de material sintético se pueden generar mediante procedimientos de moldeado en cámara. En este caso se introducen en un molde y se polimerizan, a modo de ejemplo, mezclas de resinas acrílicas apropiadas. Las placas producidas de tal manera se encuentran disponibles comercialmente bajo la denominación comercial PLEXIGLAS® GS de Evonik Ind. Del mismo modo se pueden emplear placas obtenidas a partir de procedimientos de moldeado continuos.

Aditivos

5

20

25

30

35

45

50

Por lo demás, las masas de moldeo a emplear para la producción de las placas de material sintético, así como las resinas acrílicas, pueden contener aditivos habituales de todo tipo. A éstos pertenecen, entre otros, antiestáticos, antioxidantes, agentes desmoldeantes, agentes ignífugos, agentes lubricantes, colorantes, agentes rectificadores de fluidez, cargas, estabilizadores lumínicos y compuestos de fósforo orgánicos, como fosfitos o fosfonatos, pigmentos, agentes protectores frente a la exposición a la intemperie y plastificantes. La cantidad de aditivos se debe adaptar respectivamente al fin de aplicación.

Las placas que se produjeron según uno de los procedimientos citados anteriormente pueden ser transparentes o estar teñidas. A modo de ejemplo, se puede conseguir una coloración de las placas mediante colorantes o pigmentos.

Por consiguiente, se pueden combinar entre sí cualquier tipo de placas de material sintético según el procedimiento de la presente invención. A modo de ejemplo, se pueden combinar placas de PLEXIGLAS® XT con placas de PLEXIGLAS® GS y/o placas de PLEXIGLAS® GS con placas PLEXIGLAS® SZ y/o placas de PLEXIGLAS® LSW con placas de PLEXIGLAS ® XT, pudiéndose unir entre sí una placa incolora con una placa teñida, o dos placas incoloras o dos placas teñidas.

Empleo

Los discos estratificados de material sintético se emplean preferentemente como acristalamiento en un automóvil, un vehículo ferroviario, un avión, un invernadero, una valla publicitaria o un edificio.

Ejemplos

PLEXIGLAS® 6N es una masa de moldeo de PMMA de Evonik Ind. En este caso se trata de un copolímero de metacrilato de metilo y acrilato de metilo con un peso molecular de aproximadamente 120 000 g/mol. Se pueden extraer datos detallados de la ficha técnica de la firma Evonik Ind para PLEXIGLAS® 6N, o de los bancos de datos de material, como por ejemplo CAMPUS.

ELASTOLLAN® L785A10 es un poliesteruretano alifático de la firma BASF Polyurethanes GmbH con una proporción de segmentos duros de un 38 %, una dureza Shore A de un 85, así como un alargamiento de rotura de un 520 % y una MVR (190°C / 10 kg) de 38 cm³/10 min. Este poliesteruretano alifático se basa en policaprolactona con un peso molecular promedio en número de 2,0 x 10³ g/mol como poliol, 1,4-butanodiol como prolongador de cadenas y diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI) con antioxidantes, agentes protectores hidrolíticos y estabilizadores UV apropiados.

ELASTOLLAN® L1154D10 es un TPU basado en un poliéter alifático de la firma BASF Polyurethanes GmbH con una proporción de segmentos duros de un 50 %, una dureza Shore D de 63, así como un alargamiento de rotura de un 310 % y una MVR (200°C / 21,6 kg) de 19,6 cm³/10 min. Este polieteruretano alifático se basa en politetrahidrofurano (PTHF) con un peso molecular promedio en número de 1,0 x 10³ g/mol como poliol, 1,4-butanodiol como prolongador de cadenas y diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI) con antioxidantes, agentes protectores hidrolíticos y estabilizadores UV apropiados.

ELASTOLLAN® L1185A10(3) es un TPU basado en un poliéter alifático de la firma BASF Polyurethanes GmbH con una proporción de segmentos duros de un 38 %, una dureza Shore D de 42, así como un alargamiento de rotura de un 380 % y una MVR (200°C / 21,6 kg) de 25,1 cm³/10 min. Este polieteruretano alifático se basa en politetrahidrofurano (PTHF) con un peso molecular promedio en número de 1,0 x 10³ g/mol como poliol, 1,4-butanodiol como prolongador de cadenas y diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI) con antioxidantes, agentes protectores hidrolíticos y estabilizadores UV apropiados.

Ejemplo 1

15

20

25

30

35

Por medio de una instalación de coextrusión Dr.Collin, equipada con una tobera de extrusión de varias capas con una anchura de 240 mm. una extrusora monohusillo (45 mm de diámetro de husillo v longidud de husillo 40 D), así como dos coextrusoras (20 mm de diámetro de husillo y longidud de husillo 40 D), se extrusionaron compuestos de material sintético constituidos por tres capas, estando constituidas ambas capas externas (1) y (2) por PLEXIGLAS® 6N, y estando constituida la capa interna por un TPU (3) ELASTOLLAN® L785A10. Ambas capas externas (1) y (2) de PLEXIGLAS® 6N presentan respectivamente un grosor de 2 mm. La capa interna de TPU (3) ELASTOLLAN® L785A10 muestra un grosor de capa de 500 µm. A partir de las placas extrusionadas se cortaron cuerpos de ensayo con una anchura y una longitud de 90 mm respectivamente por medio de láser. En estos cuerpos de ensayo se llevaron a cabo ensayos de perforación para la determinación de propiedades mecánicas en ajuste a la norma DIN EN ISO 6603-2. Los ensayos de perforación se llevaron a cabo en un Zwick/Roell Amsler HTM 5020 con una fuerza de perforación máxima de 50 N y una velocidad de ensayo de 1 m/s a 23°C. Se analizaron 3 muestras respectivamente. Los valores de medición indicados representan los valores medios de las 3 mediciones individuales. En este contexto, en ajuste a la norma DIN EN ISO 6603-2 significa que se llevaron a cabo las siguientes prescripciones de medición en discrepancia con la norma: en la norma se indican dimensiones de cuerpo de ensayo con un diámetro de 60 mm y un grosor de 2 mm. Se midió en cuerpos de ensayo con las correspondientes dimensiones D = 89 mm y t = 4 mm.

40 Los ensayos de perforación llevados a cabo para la determinación de propiedades mecánicas dieron por resultado un trabajo de perforación de 11 500 Nmm para compuestos de TPU alifático basado en poliéster ELASTOLLAN® L785A10 en combinación con PLEXIGLAS® 6N.

Eiemplo 2

Como se describe en el Ejemplo 1, se extrusionó un compuesto de material sintético constituido por tres capas en una instalación de coextrusión Dr. Collin. En este caso, ambas capas externas (1) y (2) se componen de PLEXIGLAS® 6N y la capa interna se compone de un TPU ELASTOLLAN® L1154D10(3), un TPU alifático basado en poliéter. Ambas capas externas (1) y (2) de PLEXIGLAS® 6N presentan, como en el Ej. 1, un grosor de 2 mm. La capa interna de TPU ELASTOLLAN® L1154D10 (3) muestra un grosor de capa de 500 µm. A partir de las placas extrusionadas se cortaron cuerpos de ensayo con longitudes de canto de 90 mm por medio de láser como en el Ej. 1. En los cuerpos de ensayo se llevaron a cabo ensayos de perforación para la determinación de propiedades mecánicas en ajuste a la norma DIN EN ISO 6603-2.

En comparación con los compuestos de TPU alifático basado en poliéster ELASTOLLAN® L785A10 en combinación con PLEXIGLAS® 6N empleados en el Ej. 1, el compuesto con TPU ELASTOLLAN® L1154D10 (3) con PLEXIGLAS® 6N muestra un trabajo de perforación de 3500 Nmm.

Ejemplo 3

Como se describe en el Ejemplo 1, se produjeron placas compuestas de material sintético constituidas por tres capas en una instalación de coextrusión Dr. Collin, estando constituidas ambas capas externas (1) y (2) por PLEXIGLAS® 6N, y estando constituida la capa interna por un TPU ELASTOLLAN® L1185A10(3), un TPU alifático basado en poliéter.

En los cuerpos de ensayo elaborados a partir de las placas se llevaron a cabo ensayos de perforación para la determinación de propiedades mecánicas en ajuste a la norma DIN EN ISO 6603-2.

El compuesto de TPU ELASTOLLAN® L1185A10 (3), un TPU alifático basado en poliéter en combinación con PLEXIGLAS® 6N muestra un trabajo de perforación de 6000 Nmm.

10 Ejemplo 4

5

15

En una prensa de calefacción-refrigeración se inserta una placa de PLEXIGLAS® XT, extrusionada con 2 mm de grosor, en una herramienta de prensado con una ranura de 193 mm x 120 mm. En la placa se coloca una lámina de TPU, extrusionada a partir de ELASTOLLAN® L785A10, con un grosor de 500 µm, y a continuación se inserta de nuevo una placa de PLEXIGLAS® XT extrusionada con 2 mm de grosor. Una vez cerrada la herramienta se calienta el molde a 130°C y se prensa con una fuerza de 70 kN durante un intervalo de tiempo de 40 s.

Tras enfriamiento del molde se desmoldea el compuesto estratificado de material sintético obtenido, y a partir de éste se elaboran cuerpos de ensayo con longitudes de canto de 90 mm respectivamente. En los cuerpos de ensayo se llevaron a cabo ensayos de perforación para la determinación de propiedades mecánicas en ajuste a la norma DIN EN ISO 6603-2.

Los ensayos de perforación llevados a cabo dieron por resultado un trabajo de perforación de 11.300 Nmm para el compuesto de TPU alifático basado en poliéster ELASTOLLAN® L785A10 en combinación con PLEXIGLAS® XT.

Tabla 1: propiedades de diversos compuestos de material sintético extrusionados, constituidos por PLEXIGLAS® 6N, o bien XT, y diferentes TPU en comparación

	PMMA	TPU	TPU	Trabajo de perforación [Nmm]
Ensayo 1	PLEXIGLAS 6N	ELASTOLLAN L785A10	alifático basado en poliéster	11 500
Ensayo 2	PLEXIGLAS 6N	ELASTOLLAN L1154D10	alifático basado en poliéter	3500
Ensayo 3	PLEXIGLAS 6N	ELASTOLLAN L1185A10	alifático basado en poliéter	6000
Ensayo 4	PLEXIGLAS XT	ELASTOLLAN L785A10	alifático basado en poliéster	11 400

REIVINDICACIONES

- 1.- Compuesto estratificado de material sintético constituido al menos por dos capas de poli(met)acrilato (1) y (2) y una capa intermedia constituida por un poliuretano termoplástico (3), caracterizado por que el poliuretano termoplástico presenta entre un 30 y un 60 % en peso de segmentos duros y entre un 40 y un 70 % en peso de segmentos blandos.
- 2.- Compuesto estratificado de material sintético según la reivindicación 1, caracterizado por que el poliuretano termoplástico presenta entre un 30 y un 45 % en peso de segmentos duros y entre un 55 y un 70 % en peso de segmentos blandos.
- 3.- Compuesto estratificado de material sintético según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que los segmentos blandos del poliuretano termoplástico se formaron a partir de poliesterdioles y diisocianatos alifáticos.

5

25

- 4.- Compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado pro que los segmentos duros se formaron a partir de diisocianatos y alquildioles, que presentan como máximo 10 átomos de carbono.
- 5.- Compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 3 y 4, caracterizado
 por que, en el caso de los diisocianatos según la reivindicación 3 y la reivindicación 4, se trata de diisocianato de hexametileno (HDI) o de un diisocianato de diciclohexilmetano (H12MDI).
 - 6.- Compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que las capas de poli(met)acrilato (1) y (2) se formaron a partir de una mezcla de monómeros que contenía al menos un 90 % en peso de MMA.
- 7.- Compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que una o ambas capas de poli(met)acrilato presentan pigmentos reflectantes en IR y/o filtros UV y/o estabilizadores UV.
 - 8.- Compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que al menos una de ambas capas de poli(met)acrilato presentan adicionalmente modificadores de la tenacidad al impacto.
 - 9.- Procedimiento para la producción de un compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que las capas (1), (3) y (2) se superponen, se calientan a una temperatura entre 80 y 140°C, y se prensan con una fuerza entre 10 y 100 kN durante un intervalo de tiempo entre 20 y 60 s.
- 10.- Empleo de un compuesto estratificado de material sintético según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8
 30 como acristalamiento en un automóvil, un vehículo ferroviario, un avión, un invernadero, una valla publicitaria o un edificio.