

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 822 155**

51 Int. Cl.:

C08G 18/66 (2006.01)

C08G 18/73 (2006.01)

C08L 75/04 (2006.01)

C08L 33/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.10.2013 PCT/EP2013/071403**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.04.2014 WO14060342**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2013 E 13776490 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.07.2020 EP 2909247**

54 Título: **Mezclas de poliuretano termoplásticos y poli(met)acrilatos transparentes que pueden ser procesados de modo termoplástico**

30 Prioridad:

16.10.2012 EP 12188669

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.04.2021

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**HENZE, OLIVER STEFFEN;
UHLHORN, FRANK;
BERTELS, ALFONS;
OLTMANN, ANJA y
HANSEN, MARC**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 822 155 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

Mezclas de poliuretano termoplásticos y poli(met)acrilatos transparentes que pueden ser procesados de modo termoplástico

5 La presente invención se refiere a composiciones que contienen por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato, en las que el por lo menos un poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), por lo menos un diol y por lo menos un agente de alargamiento de cadena, elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol. Además, la presente invención se refiere a artículos moldeados que comprenden las composiciones de acuerdo con la invención, así como el uso de las composiciones de acuerdo con la invención, para la fabricación de una lámina y para el recubrimiento de un artículo moldeado.

10 Los poli(met)acrilatos, en particular polimetilmetacrilatos (PMMA), son plásticos con un perfil de propiedades sobresaliente. Sin embargo, es desventajosa la baja resiliencia de estos plásticos. Para el mejoramiento de esta propiedad se dota a los polimetilmetacrilatos con modificadores de resistencia al impacto, que así mismo, son de por sí conocidos. Estos polimetilmetacrilatos modificados con resistencia al impacto son divulgados entre otros en los documentos EP 0 113 924 A, EP 0 522 351 A, EP 0 465 049 A y EP 0 683 028 A . Sin embargo, muchas de estas composiciones muestran una fuerte tendencia a la formación del denominado blanqueamiento por tensión. El blanqueamiento por tensión representa una turbidez del plástico, que ocurre por carga debida a la flexión o por efecto del impacto. En el documento DE 38 42 796 se describe una masa plástica para moldeo resistente al impacto a base de metil(met)acrilato, con una baja formación del blanqueamiento por tensión.

20 Además, se conocen mezclas plásticas que comprenden poli(met)acrilatos y poliuretanos. Mediante esta mezcla se obtiene asimismo un plástico con buena resiliencia. Entre otros, en los documentos US 3,700,752, US 5,539,053 y EP 0 272 975 A se describen redes que interpenetran, a base de mezclas de poli(met)acrilatos y poliuretanos. Es desventajoso que frecuentemente estos plásticos no pueden ser procesados de modo termoplástico.

25 En el documento WO 2007/057242 A1 se describen mezclas plásticas transparentes resistentes al impacto en frío, de un poliuretano termoplástico (TPU) y un poli(met)acrilato modificado resistente al impacto. Estas mezclas plásticas exhiben, de acuerdo con el documento WO 2007/057242 A1, para buena resistencia al impacto, un elevado módulo de tracción y buena resistencia a las condiciones atmosféricas, como también aun una transparencia aceptable. Para las mezclas plásticas se usan poliuretanos termoplásticos con unidades alifáticas de enlace. El documento WO 2007/057242 A1 enseña que para mezclas de poli(met)acrilatos y poliuretano termoplásticos modificados con resistencia al impacto con unidades alifáticas de enlace, bajo las condiciones de medición allí indicada, pueden alcanzar transmitancias de 83%.

El documento WO 2010/099958 A2 se refiere a pastas aislantes así como procedimientos para la fabricación de las pastas aislantes, en las que las pastas aislantes contienen un poliuretano termoplástico dispersable y poli(acrilatos).

35 En el documento WO 2009/135702 A1 se describen mezclas plásticas de poliuretano termoplásticos y poli(met)acrilato modificado resistente al impacto, que de acuerdo con WO 2009/135702 A1 exhiben una particularmente baja formación de grietas, una baja tendencia al blanqueamiento por tensión, elevadas resiliencias a bajas temperaturas, una buena resistencia a UV, una elevada transparencia así como una buena facilidad para ser impresas. Ello es alcanzado mediante el uso de un poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto, con una fase dura con una temperatura vítrea de por lo menos 70°C y una fase viscosa con una temperatura vítrea de máximo -10°C, en la que la fase viscosa exhibe un promedio de tamaño de partícula de máximo 130 nm y por lo menos una parte de la fase viscosa está enlazada de manera covalente con la fase dura. Para la mezcla plástica se usan preferiblemente poliuretanos termoplásticos, que exhiben máximo 10 % en peso grupos aromáticos.

40 Sin embargo, se muestra que la transparencia sola no es un criterio suficiente para la evaluación de los plásticos, puesto que por un lado la transparencia recibe influencia de la permeabilidad a la luz o transmitancia, y por el otro también recibe influencia de la turbidez (HAZE) y la agudeza de imagen (claridad).

45 Una medida de la turbidez de muestras transparentes, por ejemplo discos o láminas plásticas, es el valor HAZE. El valor HAZE describe la fracción de luz transmitida, que es dispersada hacia adelante por la muestra irradiada (dispersión > 2,5°). Con ello, el valor HAZE cuantifica errores del material en la superficie o la estructura, que alteran la vista transparente clara. Las mezclas plásticas divulgadas en el estado de la técnica exhiben concretamente una elevada transmitancia, los valores HAZE de tales mezclas plásticas, por consiguiente la turbidez, son sin embargo insuficientes para muchas aplicaciones.

Otro criterio para la evaluación de las propiedades ópticas de plásticos es la agudeza de imagen o también claridad, que así mismo influye en la evaluación de la transparencia. Contrario a la medición del valor HAZE, el valor de claridad es capturado mediante la determinación de la dispersión en un intervalo de ángulo muy pequeño (dispersión

< 2,5°). Por esta dispersión se distorsionan las formas y parecen menos agudas. Las mezclas plásticas divulgadas en el estado de la técnica exhiben frecuentemente una insuficiente agudeza de imagen.

Partiendo de este estado de la técnica, un objetivo de la presente invención fue suministrar composiciones de poliuretano termoplásticos y poli(met)acrilatos, que fueran adecuados para la fabricación de láminas y recubrimientos, es decir que exhibieran una elevada transmitancia y simultáneamente una baja turbidez y una elevada agudeza de imagen.

Para ello, la composición debería poder ser fabricada de modo tan simple como fuera posible y poder ser procesada de modo termoplástico.

Además, puede verse otro objetivo de la presente invención, suministrar artículos moldeados, en particular láminas, con elevada transmitancia, alto brillo y baja turbidez.

De acuerdo con la invención, este objetivo es logrado mediante una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato, en la que el por lo menos un poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) como componente (a) constituyente, por lo menos un diol como componente (b) constituyente y por lo menos un agente de alargamiento de cadena como componente (c) constituyente, en el que el por lo menos un agente de alargamiento de cadena es elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol,

en la que la composición contiene el por lo menos un poliuretano termoplástico en una cantidad en el intervalo de 5 % en peso a 60 % en peso, y

en la que la composición contiene el por lo menos un poli(met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 40 % en peso a 95 % en peso, en la que la suma de todos los componentes de la composición es 100 % en peso,

en la que como diol se usa un polieterdiol o poliesterdiol o una mezcla de dos o más de ellos, y

en la que los componentes (a), (b) y (c) constituyentes son llevados a reacción en tales cantidades, que la relación equivalente de grupos NCO de los diisocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) constituyentes, es de 0,9 a 1,1:1.

Se encontró de manera sorprendente que estas composiciones exhiben muy buenos valores HAZE, que son una medida de la turbidez, y poseen de por sí buen perfil de propiedades para la fabricación de láminas.

En el marco de la presente invención, en tanto no se indique de otro modo, los valores HAZE de una composición son medidos de acuerdo con ASTM D 1003, método A, en una placa moldeada por inyección fabricada a partir de la composición, de 2 mm de espesor

Se encontró de manera sorprendente que mediante la elección de acuerdo con la invención del poliuretano termoplástico usado, puede influirse en el valor HAZE de las composiciones. Se encontró que las composiciones que comprenden poliuretanos termoplásticos, que se basan en otros isocianatos, exhiben valores HAZE más malos, es decir una turbidez más elevada.

Las composiciones de acuerdo con la invención o artículos moldeados fabricados a partir de estas, exhiben también valores sorprendentemente buenos de claridad, es decir elevados. La claridad es determinada así mismo en placas moldeadas por inyección de 2 mm de espesor, de acuerdo con ASTM D 1003.

Por otro lado, se ha mostrado que las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser producidas de manera simple. Los poliuretanos termoplásticos que se basan en 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), por lo menos un diol y por lo menos un agente de alargamiento de cadena, elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, se dejan procesar sorprendentemente bien con poli(met)acrilatos.

Si en las composiciones se usan poliuretanos termoplásticos a base de otros isocianatos y otros agentes de alargamiento de cadena no de acuerdo con la invención, surgen como resultado propiedades no adecuadas para el procesamiento conjunto con poli(met)acrilatos, por ejemplo durante el procesamiento puede ocurrir descomposición o la miscibilidad de los componentes individuales puede no ser suficiente.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser procesadas en particular hasta artículos moldeados, que muestran una formación de rupturas particularmente baja y una baja tendencia a la formación de blanqueamiento por tensión. Además, los artículos moldeados que comprenden una composición de acuerdo con la invención exhiben propiedades mecánicas sobresalientes, por ejemplo un elevado módulo de tracción, una alta elongación de ruptura y una elevada resiliencia. De modo sorprendente, éstas propiedades permanecen también a bajas temperaturas.

La composición de acuerdo con la invención puede ser procesada de modo termoplástico y muestra una elevada estabilidad a la intemperie, en particular una elevada resistencia contra UV. De acuerdo con una forma preferida de

realización, una composición de acuerdo con la invención puede ser procesada hasta láminas u otros artículos moldeados, que exhiben una elevada transparencia, baja turbidez y preferiblemente un elevado brillo.

Las composiciones de acuerdo con la invención contienen por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato.

5 Los poliuretanos termoplásticos son conocidos básicamente a partir del estado de la técnica. Para las composiciones de acuerdo con la invención se usa por lo menos un poliuretano termoplástico, que se basa en 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), por lo menos un diol y por lo menos un agente de alargamiento de cadena, elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol, en los que como diol se usa un polieterdiol o poliesterdiol o una mezcla de dos o más de ellos.

10 La preparación de poliuretanos termoplásticos ocurre usualmente mediante reacción de los componentes (a) isocianatos y (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos y dado el caso (c) agentes de alargamiento de cadena, dado el caso en presencia de por lo menos un (d) catalizador y/o (e) sustancias auxiliares y/o aditivos usuales. Los componentes (a) isocianato, (b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, (c) agentes de alargamiento de cadena son mencionados individualmente o conjuntamente también como componentes constituyentes.

15 Como isocianato (a) orgánico se usa de acuerdo con la invención 1,6-hexametilendiisocianato (HDI). Al respecto, en el marco de la presente invención es posible que se use HDI puro. Así mismo, es posible que se use HDI con hasta 5 % en peso de contaminantes o aditivos.

20 Se ha mostrado que las composiciones de acuerdo con la invención que contienen por lo menos un poliuretano termoplástico a base de HDI, exhiben perfiles de propiedades particularmente ventajosos.

Como compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos se usa de acuerdo con la invención por lo menos un polieterdiol o poliesterdiol o una mezcla de dos o más de ellos.

25 Los polieterdioles adecuados de acuerdo con la invención son por ejemplo aquellos que se basan en óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de ellos, por ejemplo copolímeros como copolímeros de bloque. La relación de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno puede variar al respecto en intervalos amplios, por ejemplo la relación de unidades de óxido de etileno a óxido de propileno está en el intervalo de 50:50 a 95:5, preferiblemente en el intervalo de 60:40 a 90:10, más preferiblemente en el intervalo de 70:30 a 85:15, en particular preferiblemente en el intervalo de 75:25 a 80:20. El peso molecular de los polieterdioles usados en el marco de la presente invención está al respecto por ejemplo en el intervalo de 1000 a 4000 Dalton, preferiblemente en el intervalo de 1500 a 3000 Dalton, más preferiblemente en el intervalo de 2000 a 2500 Dalton.

30 En particular, de acuerdo con la invención como diol se usan poliesterdioles. Se ha mostrado que en el uso de poliuretanos termoplásticos a base de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI), por lo menos un poliesterdiol y por lo menos un agente de alargamiento de cadena, elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-dimetanolciclohexano y neopentilglicol, se obtienen composiciones con perfiles de propiedades particularmente ventajosos. Por ejemplo, son adecuadas las láminas, en particular para la fabricación de láminas con elevada transmitancia y baja turbidez.

35 De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que el diol es un poliesterdiol.

Básicamente, de acuerdo con la invención pueden usarse todos los poliesterdioles adecuados, en los que en el marco de la presente invención el concepto de poliesterdiol comprende también policarbonatodioles.

40 De modo particular, preferiblemente en el marco de la presente invención el diol es hasta por lo menos 90 % a 100% un poliesterdiol, más preferiblemente hasta por lo menos 95% a 100%, en particular hasta por lo menos 98% a 100%. En particular preferiblemente las fracciones de poliéteres en el diol son menores a 5%, más preferiblemente menores a 2%, de modo particular preferiblemente menores a 1%.

45 Los poliesterdioles adecuados pueden ser preparados por ejemplo a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos aromáticos con 8 a 12 átomos de carbono y alcoholes polivalentes, preferiblemente dioles, con 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente 2 a 6 átomos de carbono. Como ácidos dicarboxílicos entran en consideración por ejemplo: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico y ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico y los isómeros de ácidos naftalenodicarboxílicos. Los ácidos

dicarboxílicos pueden ser usados tanto individualmente, como también en mezcla mutua. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres pueden usarse también los correspondientes derivados de ácidos dicarboxílicos, como por ejemplo ésteres de ácidos dicarboxílicos con alcoholes con 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos de ácidos dicarboxílicos. Son ejemplos de alcoholes di- y polivalentes, en particular dioles, etanodiol, dietilenglicol, 1,2- o 1,3-
5 propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerina y trimetilolpropano, preferiblemente etilenglicol, propanodiol-1,3, metilpropanodiol-1,3, 1,4-butanodiol, 3-metilpentanodiol-1,5 o 1,6-hexanodiol. De acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo también poliesterdioles de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico y ácidos hidroxibenzoicos.

10 Las condiciones de reacción de ácido carboxílico y alcohol son elegidas usualmente de modo que los poliesteres resultantes no exhiben grupos ácido libres. Usualmente, los poliesteres resultantes exhiben una funcionalidad verdadera de 1,9 a 2,1, preferiblemente de 2,0.

Para la preparación de los poliesteres puede realizarse la policondensación de mezclas de ácidos y alcoholes, sin uso de catalizador o preferiblemente en presencia de catalizadores de esterificación, de modo conveniente en una
15 atmósfera de gases inertes, como por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio o argón. La policondensación puede ocurrir a temperaturas de 150 a 250 °C, preferiblemente 180 a 220 °C, dado el caso bajo presión reducida. La policondensación es continuada usualmente hasta un número de ácido deseado, que es ventajosamente menor a 10, preferiblemente menor a 2. para la preparación de los poliesteres se realiza la policondensación de ácidos y alcoholes en la relación molar de 1:1 a 1,8, preferiblemente 1:1,05 a 1,2.

20 En particular en el marco de la presente invención, como poliesterdioles se usan preferiblemente poliesterdioles de ϵ -caprolactona y productos de condensación de ácido adípico o ácido sebácico con por lo menos un alcohol, elegido de entre el grupo consistente en etilenglicol, propanodiol-1,3, metilpropanodiol-1,3, 1,4-butanodiol, 3-metilpentanodiol-1,5 o 1,6-hexanodiol.

Preferiblemente, los poliesterdioles usados exhiben un promedio aritmético de peso molecular Mn en el intervalo de
25 500 a 4000, determinado mediante GPC, preferiblemente en el intervalo de 650 a 3500, determinado mediante GPC, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 800 a 3000, determinado mediante GPC. Las condiciones adecuadas para la determinación de peso molecular por medio de GPC son conocidas por los expertos.

Como agentes (c) de alargamiento de cadena se usa de acuerdo con la invención por lo menos un agente de
30 alargamiento de cadena elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol.

Los catalizadores (d) que en particular aceleran la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo del compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos y el agente (c) de alargamiento de cadena son, en una forma preferida de realización, aminas terciarias, en particular trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-
35 metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano, en otra forma preferida de realización, estos son compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro, preferiblemente acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, preferiblemente diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o las sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, preferiblemente dibutil estaño diacetato, dibutil estaño dilaurato o sales de bismuto en las cuales el bismuto está presente preferiblemente en los estados de oxidación 2 o 3, en particular 3. Se prefieren sales de ácidos
40 carboxílicos. Como ácidos carboxílicos se usan preferiblemente ácidos carboxílicos con 6 a 14 átomos de carbono, de modo particular preferiblemente con 8 a 12 átomos de carbono. Son ejemplos de sales adecuadas de bismuto neodecanoato de bismuto (III), etilhexanoato de bismuto y octanoato de bismuto. Los catalizadores (d) son usados preferiblemente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto (b) reactivo frente a los isocianatos. Preferiblemente se usan catalizadores de estaño, en particular dioctoato de estaño.

45 Aparte de los catalizadores (d), a los componentes (a) a (c) constituyentes también pueden añadirse agentes (e) auxiliares comunes. Se mencionan por ejemplo sustancias con actividad de superficie, materiales de relleno, otros agentes ignífugos, agentes de formación de núcleo, estabilizantes contra la oxidación, lubricantes y ayudas para el desmolde, colorantes y pigmentos, dado el caso estabilizantes, por ejemplo contra la hidrólisis, la luz, el calor o la decoloración, materiales de relleno orgánicos y/o inorgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes. Los agentes
50 auxiliares y aditivos adecuados pueden ser tomados por ejemplo del Kunststoffhandbuch, volumen VII, editado por Vieweg y Höchtlen, editorial Carl Hanser, Múnich 1966 (pp 103-113).

Por ejemplo en los documentos EP 0922552 A1, DE 10103424 A1 o WO 2006/072461 A1 se divulgan los procedimientos adecuados de preparación para poliuretanos termoplásticos. La preparación ocurre usualmente sobre una banda transportadora o un extrusor de reacción, pero también puede ocurrir a escala de laboratorio, por
55 ejemplo en el procedimiento de vertido manual. En función de las propiedades materiales de los componentes, estos son mezclados mutuamente de inmediato, o se mezclan previamente y/o reaccionan previamente los componentes

individuales, por ejemplo hasta prepolímeros, y justo entonces se llevan hasta la poliadición. En otra forma de realización, primero se prepara un poliuretano termoplástico a partir de los componentes constituyentes, dado el caso con catalizador, en el cual dado el caso pueden estar incorporadas aún sustancias auxiliares. Para el ajuste de la dureza de los TPU, las cantidades usadas de los componentes (b) y (c) constituyentes pueden variar en relaciones molares relativamente amplias, en lo cual usualmente la dureza aumenta con el contenido creciente de agente (c) de alargamiento de cadena.

Para la preparación de poliuretano termoplásticos, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A menor a 95, preferiblemente de 95 a 75 Shore A, de modo particular preferiblemente aproximadamente 85 A, pueden usarse por ejemplo los compuestos (b) de polihidroxilo esencialmente difuncionales y agente (c) de alargamiento de cadena, ventajosamente en relaciones molares de 1:1 a 1:5, preferiblemente 1:1,5 a 1:4,5, de modo que las mezclas resultantes de los componentes (b) y (c) constituyentes poseen un peso equivalente de hidroxilo mayor a 200, y en particular de 230 a 450, mientras para la preparación de TPU más duros, por ejemplo aquellos con una dureza Shore A mayor a 98, preferiblemente de 55 a 75 Shore D, las relaciones molares de (b):(c) están en el intervalo de 1:5,5 a 1:15, preferiblemente de 1:6 a 1:12, de modo que las mezclas obtenidas de (b) y (c) exhiben un peso equivalente de hidroxilo de 110 a 200, preferiblemente de 120 a 180.

Para la preparación de los poliuretanos termoplásticos de acuerdo con la invención se llevan a reacción los componentes (a), (b) y (c) constituyentes preferiblemente en presencia de catalizadores (d) y dado el caso agentes auxiliares y/ o aditivos (e) en tales cantidades, que la relación de equivalencia de grupos NCO de los diisocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) constituyentes es 0,9 a 1,1:1, preferiblemente 0,95 a 1,05:1 y en particular aproximadamente 0,96 a 1,0:1.

De acuerdo con la invención, el poliuretano termoplástico presente en las composiciones exhibe preferiblemente una dureza Shore (Shore A) en el intervalo de 70 a 100. Preferiblemente el poliuretano termoplástico exhibe una dureza Shore (Shore A) en el intervalo de 80 a 95, más preferiblemente en el intervalo de 85 a 90.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que el poliuretano termoplástico exhibe una dureza Shore (Shore A) en el intervalo de 70 a 100.

Al respecto, la dureza Shore es determinada de acuerdo con DIN 53505.

Además, el poliuretano termoplástico presente en las composiciones exhibe preferiblemente una tasa de flujo de volumen de producto fundido (MVR) en el intervalo de 5 a 200 g/10min, medida de acuerdo con DIN EN ISO 1133, en el cual se mide a temperatura de muestra de 200°C y carga de 5kg, en tanto no se indique de otro modo. La tasa de flujo de volumen de producto fundido es una medida del peso molecular del poliuretano termoplástico.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que el por lo menos un poliuretano termoplástico exhibe una tasa de flujo de volumen de producto fundido (MVR) en el intervalo de 5 a 200 g/10min, medida de acuerdo con DIN EN ISO 1133.

La composición de acuerdo con la invención contiene el por lo menos un poliuretano termoplástico en una cantidad en el intervalo de 5 % en peso a 60 % en peso, referida a la totalidad de la composición, preferiblemente en el intervalo de 10 % en peso a 50 % en peso, más preferiblemente en el intervalo de 15 % en peso a 45 % en peso y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 25 % en peso a 40 % en peso, referida en cada caso a la totalidad de la composición.

De acuerdo con la invención, la composición comprende por lo menos un poli(met)acrilato. Bajo el concepto de poli(met)acrilato se entiende en el marco de la presente invención un polímero que es obtenido mediante polimerización de (met)acrilatos por radicales. Los poli(met)acrilatos preferidos son poli(met)acrilatos modificados con resistencia al impacto. De acuerdo con la invención, también es posible que la composición contenga una mezcla de diferentes poli(met)acrilatos, en particular una mezcla de un poli(met)acrilato y un poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto.

Al respecto, en el marco de la presente invención se entiende por modificado con resistencia al impacto, que las propiedades del poli(met)acrilato fueron modificadas mediante adición de un agente de modificación con resistencia al impacto, de modo que surgen como resultado propiedades mejoradas para la prueba no instrumentada de resistencia al impacto, de acuerdo con ISO 179-1:2010.

En particular son poli(met)acrilatos adecuados de acuerdo con la invención, los que comprenden por lo menos 40 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 60 % en peso y de modo muy particular preferiblemente

por lo menos 80 % en peso de unidades de repetición que se derivan de (met)acrilatos. Los poli(met)acrilatos pueden ser obtenidos preferiblemente mediante polimerización por radicales. de acuerdo con ello, la fracción en peso de unidades de repetición resulta de las fracciones en peso de los correspondientes monómeros, usados para la preparación de los polímeros.

5 La expresión (met)acrilatos comprende metacrilatos y acrilatos así como mezclas de los dos. Estos monómeros son ampliamente conocidos. A estos pertenecen entre otros (met)acrilatos que se derivan de alcoholes saturados, como por ejemplo metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, tert.-butil(met)acrilato, pentil(met)acrilato y 2-etilhexil(met)acrilato; (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, como por ejemplo oleil(met)acrilato, 2-propinil(met)acrilato, alil(met)acrilato, vinil(met)acrilato; aril(met)acrilatos, como
10 bencil(met)acrilato o fenil(met)acrilato, en los que en cada caso los radicales arilo pueden estar no sustituidos o sustituidos hasta cuatro veces; cicloalquil(met)acrilatos, como 3-vinilciclohexil(met)acrilato, bornil(met)acrilato; hidroxilalquil(met)acrilatos, como 3-hidroxipropil(met)acrilato, 3,4-dihidroxibutil(met)acrilato, 2-hidroxietil(met)acrilato, 2-hidroxipropil(met)acrilato; glicoldi(met)acrilatos, como 1,4-butanodiol(met)acrilato, (met)acrilatos de eteralcoholes, como tetrahidrofurfuril(met)acrilato, viniloxietoxietil(met)acrilato; amidas y nitrilos del ácido (met)acrílico, como N-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, N-(dietilfosfono)(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; (met)acrilatos que contienen azufre, como etilsulfinitil(met)acrilato, 4-tiocianatobutil(met)acrilato, etilsulfonil(met)acrilato, tiocianatometil(met)acrilato, metilsulfinitil(met)acrilato, bis((met)acriloiloxietil)sulfuro; (met)acrilatos polivalentes, como trimetiloilpropanotri(met)acrilato.

Aparte de los (met)acrilatos, un poli(met)acrilato utilizable de acuerdo con la invención puede exhibir unidades de repetición, que se derivan de comonómeros.

A ellos pertenecen entre otros 1-alquenos, como hexeno-1, hepteno-1; alquenos ramificados, como por ejemplo vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-diisobutileno, 4-metilpenteno-1; acrilonitrilo; vinilésteres, como vinilacetato; estireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en la cadena lateral, como por ejemplo alpha-metilestireno y alpha-etilestireno, estirenos sustituidos con un sustituyente alquilo en el anillo, como viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como por ejemplo monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos heterocíclicos de vinilo, como 2-vinilpiridina, 3- vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil- 5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, N-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, N-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, N-vinilcaprolactama, N-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados; vinil- e isopreniléteres; derivados de ácido maleico, como por ejemplo anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida; y dienos, como por ejemplo divinilbenceno.

En general, se usan estos comonómeros para la preparación de los poli(met)acrilatos en una cantidad de 0 a 60 % en peso, preferiblemente 0,1 a 40 % en peso y de modo particular preferiblemente 1 a 20 % en peso, referida al peso de los monómeros, en los que los compuestos pueden ser usados individualmente o como mezcla.

De modo muy particular preferiblemente, como poli(met)acrilato se usa polimetilmetacrilato (PMMA). Estos polímeros contienen una elevada fracción de unidades de repetición, que se derivan de metilmetacrilato. En general, las mezclas para la preparación de polimetilmetacrilato contienen por lo menos 50 % en peso y máximo 100 % en peso, preferiblemente por lo menos 80 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 95 % en peso, referido al peso de los monómeros, de metilmetacrilato.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere por ello también a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un polimetil(met)acrilato, como se describió anteriormente.

El promedio ponderado de peso molecular Mw de poli(met)acrilatos preferidos, en particular polimetilmetacrilatos preferidos, está en el intervalo entre 20 000 y 1 000 000 g/mol, preferiblemente 50 000 a 500 000 g/mol y de modo particular preferiblemente 80 000 a 300 000 g/mol, determinado por medio de GPC.

Básicamente, en el marco de la presente invención pueden usarse todos los poli(met)-acrilatos adecuados, en los que se usan preferiblemente mezclas de dos o varios poli(met)acrilatos, de modo particular preferiblemente mezclas de dos o varios poli(met)acrilatos que contienen poli(met)acrilatos modificados con resistencia frente al impacto.

50 De acuerdo con un aspecto particular de la presente invención, la relación en peso de poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto, a otro poli(met)acrilato puede estar en el intervalo de 1:10 a 10:1.

De acuerdo con la invención, la relación en peso del por lo menos un poliuretano termoplástico al por lo menos un poli(met)acrilato puede estar en el intervalo de 1:10 a 1:1.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que la relación en peso del por lo menos un poliuretano termoplástico al por lo menos un poli(met)acrilato está en el intervalo de 1:5 a 1:1, de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1:4 a 1:1,5, más preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:2.

De acuerdo con otra forma preferida de realización, la presente invención se refiere además a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que el por lo menos un poli(met)acrilato es un poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto.

Básicamente, en el marco de la presente invención pueden usarse todos los poli(met)acrilatos adecuados modificados con resistencia al impacto, en la que preferiblemente se usa un agente de modificación con resistencia al impacto a base poli(met)acrilatos entrecruzados.

Un poli(met)acrilato de acuerdo con la invención modificado con resistencia al impacto particularmente preferido exhibe una fase dura con una temperatura de transición vítrea de por lo menos 70°C y una fase viscosa con una temperatura de transición vítrea de máximo -10°C, en el que la fase viscosa exhibe un promedio de tamaño de partícula de máximo 130 nm y por lo menos una parte de la fase viscosa está enlazada de manera covalente con la fase dura. En consecuencia, la fase viscosa está presente en forma de partículas en la mezcla plástica, en la cual la fase continua que rodea estas partículas, entre otras la fase dura, puede comprender otro poli(met)acrilato y/o poliuretano termoplástico. con ello, el diámetro de las partículas es inferior o igual a 130nm, en lo cual las mezclas plásticas preferidas exhiben una fase viscosa con un tamaño de partícula menor que o igual a 70 nm, en el cual el tamaño de partícula se refiere al diámetro del promedio ponderado. La uniformidad de la fase viscosa presente en la mezcla plástica, es preferiblemente 0,5 o menor. De modo particular preferiblemente la uniformidad es inferior o igual a 0,2. Una elevada uniformidad de las partículas de fase viscosa conduce, entre otros, a plásticos particularmente transparentes.

La fase viscosa del poli(met)acrilato de acuerdo con la invención preferido de modo particular exhibe preferiblemente una temperatura de transición vítrea de máximo -10°C. Preferiblemente, la temperatura de transición vítrea de la fase viscosa es inferior o igual a -20°C.

La temperatura de transición vítrea puede ser influenciada por el tipo de la fracción de los monómeros usados para la preparación de la fase viscosa. Al respecto, la temperatura Tg de transición vítrea del polimerizado puede ser determinada de manera conocida por medio de Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC).

Por ejemplo, la fase viscosa de un poli(met)acrilato preferido de modo particular puede exhibir por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso de unidades de repetición, que se derivan de un alquilacrilato con 1 a 6 átomos de carbono, referido al peso de la fase viscosa del poli(met)acrilato. A estos monómeros que van a ser usados preferiblemente pertenecen en particular metilacrilato, etilacrilato, propilacrilato, n-butilacrilato, tert.-butilacrilato, pentilacrilato y hexilacrilato, en los que se prefiere de modo particular butilacrilato.

De acuerdo con la invención, preferiblemente por lo menos una parte de la fase viscosa está enlazada de manera covalente con la fase dura. De manera conveniente, por lo menos 5 % en peso, preferiblemente por lo menos 15 % en peso y de modo particular preferiblemente por lo menos 20 % en peso de la fase dura está enlazada de manera covalente con la fase viscosa. Un enlace covalente de la fase viscosa con la fase dura puede ser alcanzado en particular mediante el uso de monómeros que entrecruzan en la preparación de la fase viscosa de los poli(met)acrilatos modificados con resistencia al impacto. Los monómeros que entrecruzan son compuestos que exhiben dos, tres o más grupos polimerizables por radicales.

A estos pertenecen en particular (met)acrilatos con dos enlaces dobles, como por ejemplo (met)acrilatos, que se derivan de alcoholes insaturados, como por ejemplo 2-propinil(met)acrilato, alil(met)acrilato, vinil(met)acrilato, así como (met)acrilatos, que se derivan de dioles o alcoholes polivalentes, como por ejemplo glicoldi(met)acrilatos, como etilenglicoldi(met)acrilato, dietilenglicoldi(met)acrilato, trietilenglicoldi(met)acrilato, tetra- y polietilenglicoldi(met)acrilato, 1,3- butanodiol(met)acrilato, 1,4-butanodiol(met)acrilato, 1,6- hexanodiol(met)acrilato, glicerindi(met)acrilato y diuretandimetacrilato; (met)acrilatos con tres o más enlaces dobles, como por ejemplo glicerintrí(met)acrilato, trimetilolpropantri-(met)acrilato, pentaeritritoltetra(met)acrilato y dipentaeritritolpenta(met)acrilato. Frecuentemente se diferencia entre los denominados agentes de entrecruzamiento y agentes de cruzamiento con injerto. Al grupo de los agentes de entrecruzamiento pertenecen monómeros que contienen al menos dos radicales acrílo- o metacrilo. Se denominan agentes de cruzamiento con injerto los monómeros que, aparte de un radical acrílo- o metacrilo, contienen aun un grupo con insaturación etilénica con tendencia claramente menor a la polimerización, por regla general un grupo alilo.

Preferiblemente la fase viscosa comprende por lo menos 0,5 % en peso, preferiblemente por lo menos 1 % en peso,

referido al peso de la fase viscosa, de unidades de repetición que se derivan de monómeros que cruzan. Para ello se prefieren agentes de cruzamiento con injerto o monómeros que contienen tres o más grupos acrílico- o metacrilo en la molécula. La fracción de unidades de repetición, que se derivan de agentes de cruzamiento con injerto o de monómeros que contienen tres o más grupos acrílico- o metacrilo en la molécula, está de modo particular preferiblemente en el intervalo de 1 a 4 % en peso, referido al peso de la fase viscosa. Los monómeros que contienen dos grupos (met)acrilo en la molécula, pueden estar presentes de manera ventajosa en la fase viscosa con una fracción de 0,05 a 2 % en peso en forma de unidades de repetición.

Puesto que las unidades de repetición, mediante las cuales está enlazada de manera covalente la fase viscosa con la fase dura, se derivan de monómeros que se usan durante la preparación de la fase viscosa, el peso de estas unidades de repetición es atribuido a la fase viscosa. Aparte de las unidades de repetición presentadas previamente, que se derivan de alquilacrilato con 1 a 6 átomos de carbono o de monómeros que entrecruzan, las fases viscosas preferidas pueden comprender también unidades de repetición que se derivan de otros monómeros. Entre estos monómeros se cuentan en particular los (met)acrilatos presentados anteriormente, que se diferencian de los alquilacrilatos con 1 a 6 átomos de carbono o de los monómeros que entrecruzan. Aparte de la fase viscosa, el poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto comprende por lo menos una fase dura enlazada de manera covalente con la fase viscosa. La fase dura exhibe una temperatura de transición vítrea de por lo menos 70°C, preferiblemente por lo menos 80°C. Como ya se presentó, la temperatura de transición vítrea puede ser ajustada mediante la elección de los monómeros para la preparación de la fase dura.

Preferiblemente, la fase dura de un poli(met)acrilato preferido modificado con resistencia al impacto comprende por lo menos 80 % en peso, de modo particular preferiblemente por lo menos 90 % en peso de unidades de repetición que se derivan de metilmetacrilato, referido al peso de la fase dura del poli(met)acrilato. La fase dura de poli(met)acrilatos preferidos puede comprender, aparte de metilmetacrilato, hasta 20 % en peso de comonómeros.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la relación en peso de la fase dura enlazada de manera covalente a la fase viscosa, a la fase viscosa del poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto puede ser de por lo menos 1 :10, de modo particular preferiblemente por lo menos 1:5 y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 1 :1.

Por ejemplo el poli(met)acrilato, en particular el poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto, exhibe máximo 0,1 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 0,05 % en peso de componentes solubles en agua, referido al peso de poli(met)acrilato. Puede alcanzarse una pequeña fracción de componentes solubles en agua, en particular mediante el procedimiento de reprocesamiento en la preparación del poli(met)acrilato. Mediante estas medidas puede disminuirse en particular la sensibilidad frente a la turbidez por efecto de la humedad.

Los poli(met)acrilatos adecuados de modo particular exhiben una baja fracción de grupos aromáticos, en particular de estireno. Son convenientes en particular poli(met)acrilatos modificados con resistencia al impacto que exhiben máximo 10 % en peso, de modo particular preferiblemente máximo 2 % en peso y de modo muy particular preferiblemente máximo 0,5 % en peso de unidades de repetición, que se derivan de monómeros con grupos aromáticos, en particular monómeros de estireno.

La composición de acuerdo con la invención contiene el por lo menos un poli(met)acrilato en una cantidad de 40 a 95 % en peso. En particular 50 a 90 % en peso, de modo particular preferiblemente 60 a 85 % en peso, por ejemplo 70 a 80 % en peso.

Los poli(met)acrilatos adecuados de acuerdo con la invención pueden ser obtenidos, entre otros, mediante procedimientos conocidos de polimerización en emulsión, que se presentan entre otros en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, quinta edición. En general, para ello se prepara una fase acuosa que, aparte de agua, puede comprender aditivos comunes, en particular emulsificantes y coloides protectores para la estabilización de la emulsión.

En los documentos WO 2009/135702 A1 o DE 38 42 796 A se describen procedimientos adecuados de preparación.

Para la preparación de las composiciones de acuerdo con la invención, puede realizarse la composición de por lo menos un poliuretano termoplástico con el por lo menos un poli(met)acrilato, de manera de por sí conocida. Esto puede ocurrir por ejemplo en un extrusor. Al respecto, las condiciones de reacción pueden variar en intervalos amplios. Preferiblemente la realización de la composición ocurre en el marco de la presente invención a una temperatura en el intervalo de 200 a 260°C.

En consecuencia, la presente invención se refiere también a un procedimiento para la preparación de una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en el que la composición del por lo menos un poliuretano termoplástico con el por lo menos un poli(met)acrilato, es realizada a una temperatura en el intervalo de 200 a 260°C.

La relación en peso del por lo menos un poliuretano termoplástico a la suma de los poli(met)acrilatos usados puede estar preferiblemente en el intervalo de 1:5 a 1:1, de modo particular preferiblemente 1:4 a 1:1,5.

5 Aparte del por lo menos un poliuretano termoplástico y el por lo menos un poli(met)acrilato, la composición de acuerdo con la invención puede contener otros compuestos. La composición puede contener por ejemplo 0 a 30 % en peso, en particular 0,01 a 30 % en peso de otros compuestos.

En tanto no se indique de otro modo, la suma de todos los componentes de la composición de acuerdo con la invención es 100 % en peso.

10 Aparte de un poliuretano termoplástico y un poli(met)acrilato, la composición de acuerdo con la invención puede exhibir por ejemplo otros polímeros. A ellos pertenecen en particular poliestirenos, polímeros que contienen acrilonitrilo o anhídrido maleico, poliacrilonitrilos, poliéteres, poliésteres, policarbonatos así como cloruros de polivinilo, en los que de modo particular se prefieren poli(met)acrilatos.

15 El promedio ponderado del peso molecular M_w de los homo- y/o copolímeros que, aparte del por lo menos un poliuretano termoplástico y el por lo menos un poli(met)acrilato, pueden estar presentes opcionalmente en la composición de acuerdo con la invención, puede fluctuar en intervalos amplios, en los que usualmente el peso molecular es compaginado con el propósito de aplicación y el modo de procesamiento de la composición. Sin embargo, en general está en el intervalo entre 20 000 y 1 000 000 g/mol, preferiblemente 50 000 a 500 000 g/mol y de modo particular preferiblemente 80 000 a 300 000 g/mol, determinado por medio de GPC.

20 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden comprender aditivos y sustancias accesorias usuales. Entre ellos se cuentan por ejemplo colorantes, pigmentos, materiales de relleno, fibras de refuerzo, lubricantes. Las sustancias que absorben UV polimerizables pueden ser usadas así mismo, para modificar las propiedades de la composición de acuerdo con la invención. Estas pueden ser copolimerizadas por ejemplo junto con los otros monómeros, en la polimerización de los monómeros de la fase dura en el polimerizado en emulsión. Además, estos compuestos pueden ser usados también en la preparación del poli(met)acrilato.

25 En particular las composiciones que comprenden por lo menos una sustancia que absorbe UV, exhiben de manera sorprendente ventajas.

De acuerdo con la invención, se prefieren composiciones en las que una placa moldeada por inyección de 2 mm de espesor fabricada a partir de la composición exhibe un valor HAZE < 25, medido de acuerdo con ASTM D 1003, procedimiento A para cuerpos de prueba de 2 mm. De modo particular se prefiere un valor HAZE menor que 20, en particular menor que 15.

30 De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere de acuerdo con ello a una composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, en la que una placa moldeada por inyección de 2 mm de espesor fabricada a partir de la composición exhibe un valor HAZE menor que 25, medido de acuerdo con ASTM D 1003, procedimiento A para cuerpos de prueba de 2 mm.

35 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser procesadas hasta artículos moldeados, por ejemplo láminas con elevada transmitancia. Preferiblemente, las composiciones de acuerdo con la invención o los artículos moldeados obtenibles a partir de ellas exhiben una transmitancia de por lo menos 60%, preferiblemente por lo menos 70% y de modo muy particular preferiblemente por lo menos 80%, más preferiblemente por lo menos 85%, en particular por lo menos 90%. La medición de la transmitancia ocurre en el marco de la presente invención de acuerdo con ASTM D 1003.

40 De acuerdo con ello, la presente invención se refiere también a artículos moldeados que comprenden una composición de acuerdo con la invención que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, o artículos moldeados que comprenden una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención.

45 De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere también a artículos moldeados que comprenden una composición de acuerdo con la invención, que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, o que comprende una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención, en la que el artículo moldeado es una lámina.

50 Los artículos moldeados de acuerdo con la invención, en particular láminas, muestran una tendencia particularmente baja a la formación de fisuras y una elevada estabilidad contra la formación de rupturas.

Las composiciones de acuerdo con la invención pueden ser usadas para la fabricación de artículos moldeados con propiedades sobresalientes. Son artículos moldeados preferidos en particular láminas. Tales láminas se distinguen por claridad duradera, insensibilidad contra el calor y el frío, resistencia frente a la intemperie, bajos amarillamiento y carácter quebradizo y por bajo blanqueamiento por tensión debidos a dobleces o arrugas, y por ello son adecuados por ejemplo como ventanas en lonas, capotas para autos o velas. Además, estas láminas pueden ser usadas para coberturas de teclados, en particular de ordenadores portátiles o teclados de ordenador, para proteger estos contra la influencia del ambiente, por ejemplo humedad. Tales láminas tienen frecuentemente un espesor menor a 1 mm, por ejemplo 0,05 a 0,5 mm.

Además, los artículos moldeados se dejan recubrir con las composiciones de acuerdo con la invención. Un ámbito importante de aplicación está en la formación de recubrimientos superficiales delgados de por ejemplo 0,05 a 0,5 mm de espesor sobre cuerpos base rígidos, dimensionalmente estables, como chapas, cartones, aglomerados, placas plásticas y artículos moldeados similares. En este caso, la fracción de la fase viscosa puede ser esencialmente menor y en consecuencia la masa para moldeo, más dura. Para la fabricación de tales recubrimientos están disponibles diferentes procedimientos. De este modo, las masas para moldeo pueden ser extrudidas hasta una lámina, alisadas y montadas sobre el sustrato. Mediante la técnica del recubrimiento por extrusión puede aplicarse una cuerda extrudida sobre la superficie del sustrato y alisarse de por medio de un rodillo. Cuando como sustrato sirve en sí mismo un plástico termoplástico, existe la posibilidad de la coextrusión de ambas masas con formación de una capa superficial sobre la masa para moldear clara de la invención. Además, puede usarse el plástico en el procedimiento de moldeo tridimensional (prensas de moldeo de membrana; moldeo de inserto). Con ello pueden moldearse también formas geométricas complejas a muy bajas temperaturas, sin perjudicar de manera inapropiada las propiedades del plástico. En particular los artículos moldeados que son usados en deportes de invierno, representan un campo especial de aplicación. De este modo, pueden recubrirse en particular esquíes o tablas para esquiar con los plásticos de la presente invención, en lo cual para ello pueden usarse también láminas. Además, con las mezclas plásticas de la presente invención pueden recubrirse escudos de todo tipo, en particular señales informativas, señales de tráfico y placas de matrícula para automotores, en lo cual para ello pueden usarse también láminas que son aplicadas sobre estos objetos. Además, las placas plásticas transparentes recubiertas que pueden ser usadas como componentes de edificios, por ejemplo invernaderos, representan un campo interesante de aplicación de la presente invención.

Las composiciones de acuerdo con la invención son adecuadas también para la fabricación de artículos moldeados con un espesor de pared superior a 1 mm; por ejemplo de pistas extrudidas con un espesor de 1 a 10 mm, que se dejan estampar bien y son adecuadas por ejemplo para la fabricación de mezclas que pueden ser impresas, para aparatos eléctricos, o para la fabricación de artículos moldeados inyectados de alta calidad, por ejemplo paneles para automotores.

De acuerdo con otra forma de realización, la presente invención se refiere también al uso de una composición de acuerdo con la invención, que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención, para la fabricación de una lámina.

De acuerdo con una forma preferida de realización, la presente invención se refiere también al uso de una composición de acuerdo con la invención, que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente, o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención para el recubrimiento de un artículo moldeado.

De modo particular, en el marco de la presente invención se prefiere el uso de una composición de acuerdo con la invención que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato como se describió anteriormente o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la invención, para el recubrimiento de madera, por ejemplo puertas, mesas, bancos, fachadas o paneles de madera, para el recubrimiento de partes exteriores de automóviles, para el recubrimiento de pisos, por ejemplo para laminados, para el recubrimiento de esquíes y esquíes acuáticos, tablas para navegación, y superficies de muebles.

De las reivindicaciones y los ejemplos pueden tomarse otras formas de realización de la presente invención. Se entiende que los rasgos de los objetos/procedimientos/aplicaciones de acuerdo con la invención mencionados anteriormente y los aclarados a continuación, son aplicables no sólo en la respectiva combinación indicada, sino también en otras combinaciones, sin abandonar el marco de la invención. Así, por ejemplo también la combinación de un rasgo preferido con un rasgo preferido de modo particular, o un rasgo no caracterizado en detalle con un rasgo preferido de modo particular, etc. está incluida de manera implícita también cuando esta combinación no es mencionada expresamente.

Los siguientes ejemplos sirven para la ilustración de la invención, pero de ninguna manera son limitantes respecto al objetivo de la presente invención.

Ejemplos

1. Materiales de carga

1.1 Se usaron los tipos estándar de poli(met)acrilato:

PMMA LG EG Calidad de extrusión MFR aproximadamente 1,4 g/10min (ASTM D 1238 - 230°C, 3,8kg) de la compañía LG

PMMA LG EH Calidad de extrusión MFR aproximadamente 0,9 g/10min (ASTM D 1238 - 230°C, 3,8kg) de la compañía LG

PMMA IF Bienes estándar MFR aproximadamente 20 g/10min (ASTM D 1238 - 230°C, 3,8kg) de la compañía LG

PMMA IG 840 Bienes estándar MFR aproximadamente 5 g/10min (ASTM D 1238 - 230°C, 3,8kg) de la compañía LG

Tipos modificados con resistencia al impacto:

PMMA HI MFR aproximadamente 2,6 g/10min (ASTM D 1238 - 230°C, 3,8kg) de la compañía LG

Plexiglas zk MVR 0,1 cm³/10min (DIN EN ISO 1133 - 230°C, 3,8kg) de la compañía Röhm 50

1.2 Además se usaron los materiales TPU Elastollan A a G.

En la tabla 1 se compilan las recetas de los TPU usados.

Tabla 1: Recetas de los TPU usados. Informaciones en partes en peso.

Elastollan	A	B	C	D	E	F	G
Poliol 1	1000						
Poliol 2		1000					
Poliol 3							1000
Poliol 4			1000	1000		1000	
Poliol 5					1000		
Hexametilendiisocianato-1,6	247	273	319				
4,4'-diisocianatodihexilmetano				1203	1213		
4,4'-difenilmetandiisocianato						1665	1630
Hexanodiol-1,6		111	106				
Butanodiol-1,4	93			323	324	504	540
Elastostab H01	14	8			31		8

Las composiciones de los polioles usados provienen de la tabla 2. Al respecto, el número de ácido de los polioles es en cada caso < 0,8 mg KOH/g, la fracción de agua en el polioliol es en cada caso < 0,03% y la funcionalidad del polioliol es en cada caso 2.

- 5 El polioliol 5 es distribuido bajo el nombre comercial Capa^{MR}2100 de la compañía Perstorp. El polioliol 4 es distribuido bajo el nombre PolyTHF® 1000 de la compañía BASF.

Tabla 2: composición de los polioles usados

	Número de OH [mg de KOH/g]	Monómeros
Polioliol 1	45	Acido adípico - butanodiol-1,4
Polioliol 2	56	Acido adípico - butanodiol-1,4 - hexanodiol-1,6 relación hexanodiol-1,6 a butanodiol-1,4 como 1:1
Polioliol 3	56	Acido adípico - butanodiol-1,4 - etilenglicol-1,2 relación etilenglicol-1,2 a butanodiol 1,4 como 1:1
Polioliol 4	112	Tetrahidrofurano
Polioliol 5	112	Monómero de caprolactona

2. Ejemplos de preparación

2.1 Preparación de los materiales TPU en el procedimiento de vertido manual

- 10 En la cápsula de hojalata se pesa la cantidad del polioliol y del agente de alargamiento de cadena establecida en la receta subyacente y se purga brevemente con nitrógeno. La cápsula es cerrada con una tapa y calentada en la cámara caliente a aproximadamente 90°C.

Se calienta previamente a 80 °C otra cámara caliente para atemperar las cortezas. Se colocan los platillos de teflón sobre la placa caliente y se ajusta ésta a 125°C.

- 15 La cantidad calculada de isocianato líquido es determinada mediante determinación volumétrica. Para ello se pesa el isocianato líquido (capacidad volumétrica de MDI determinada con una temperatura de aproximadamente 48 °C) en un vaso de PE y en un periodo de 10s se vacía en un vaso de PE. A continuación se tara el vaso así vaciado y se llena con la cantidad calculada de isocianato. En el caso de MDI, éste es almacenado a aproximadamente 48°C en la cámara caliente.

- 20 Se pesan directamente las adiciones como protector contra la hidrólisis, antioxidante, etc. que a temperatura ambiente están presentes como sólidos.

El polioliol calentado previamente es colocado en una plataforma elevadora bajo el agitador en reposo. A continuación con la plataforma elevadora se eleva el recipiente de reacción hasta que la hoja del agitador esté completamente sumergida en el polioliol.

- 25 Antes de conectar el motor del agitador, observar imperativamente que el regulador de número de revoluciones se encuentre en la posición cero. A continuación se regula hacia arriba lentamente el número de revoluciones, de manera que se garantice una mezcla completa, sin incorporar aire por la agitación.

A continuación se añaden al polioliol aditivos como por ejemplo antioxidantes.

- 30 Con un secador de cabello con aire caliente se ajusta cuidadosamente a 80°C la temperatura de la mezcla de reacción.

En caso de ser necesario, antes de la adición de isocianato se dosifica catalizador a la mezcla de reacción con la jeringa de microlitros. La adición de isocianato ocurre ahora a 80 °C, en la cual en un periodo de 10s se incorpora en la mezcla de reacción la cantidad determinada previamente. El control de peso ocurre mediante retropesaje. Se

documentan desviaciones mayores/menores a 0,2 g de la cantidad de la receta. El cronómetro es activado con la adición del isocianato. Al alcanzar 110°C se vierte la mezcla de reacción en los patillos de teflón, que han sido calentados previamente a 125°C.

5 10 min después de la activación de cronómetro se retiran las cortezas de la placa caliente y a continuación se almacenan por 15h en la cámara caliente a 80°C. En el molino se desmenuzan las cortezas enfriadas. Ahora se seca y almacena seco el granulado por 3h a 110°C.

Básicamente, este procedimiento puede ser transferido al extrusor de reacción o al procedimiento de banda.

En la tabla 3 se compilan las durezas Shore y el índice de flujo volumétrico, como medida del peso molecular de los Elastollane A a G obtenidos.

10

Tabla 3: Propiedades de los TPU usados

Elastollan	Dureza Shore A	Dureza Shore D	Valor MVR [cm ³ /10min] (200°C/5kg)
A	90		15
B	85		40
C	85		150
D		60	30
E		65	20
F		74	0
G		74	0

2.2 Preparación de las mezclas TPU-PMMA

15 Las mezclas de TPU-PMMA fueron preparadas en cada caso con un extrusor de doble huso del tipo ZE 40 A de la compañía Berstorff con una longitud parcial de procesamiento de 35 D dividida en 10 carcasas y a continuación se moldearon por inyección en un Arburg 520S con un diámetro de huso de 30 mm. Las placas moldeadas por inyección tenían un espesor de 2mm.

3. Estudio de las mezclas

20 La transmitancia total, el valor HAZE (turbidez) y el valor de claridad fueron determinados de acuerdo con el procedimiento ASTM D 1003 (método A). Todos los valores (transmitancia total, HAZE y claridad) fueron determinados con un aparato haze gard plus, fabricante: BYK Gardner.

En la tabla 4 se compilan la composición de las mezclas 1 a 7 obtenidas, así como la transmitancia, el valor HAZE y el valor de claridad determinados en cada caso. Las mezclas 1 a 3 son de acuerdo con la invención, las mezclas 4 a 7 son ejemplos (VB) comparativos.

Tabla 4

Mezcla		1	2	3	4 (VB)	5 (VB)	6 (VB)	7 (VB)
Elastollan A	[GT]	25						
Elastollan B	[GT]		25					
Elastollan C	[GT]			25				

ES 2 822 155 T3

Mezcla		1	2	3	4 (VB)	5 (VB)	6 (VB)	7 (VB)
Elastollan D	[GT]				25			
Elastollan E	[GT]					25		
Elastollan F	[GT]						25	
Elastollan G	[GT]							25
PMMA HI 835 HS	[GT]	75	75	75	75	75	75	75
Transmitancia		91,5	89,5	87,2	74,9	70,7	26,5	35,2
Turbidez		18,6	16,2	53,1	79,4	60,2	102,0	101,7
Claridad		85,4	91,4	66,4	69,3	93,6	1,3	3,3

En la tabla 5 se compilan las composiciones de las mezclas 1 a 7 obtenidas así como la transmitancia, el valor HAZE y el valor de claridad determinados en cada caso. Las mezclas 8 a 10 son de acuerdo con la invención, la mezcla 11 es un ejemplo (VB) comparativo.

Tabla 5

Mezcla		8	9	10	11 (VB)
Elastollan A	[GT]	25			
Elastollan B	[GT]		25		
Elastollan C	[GT]			25	
Elastollan D	[GT]				25
Plexiglas ZK 50	[GT]	75	75	75	75
Transmitancia		90,5	89,4	88,4	73,1
Turbidez		16,5	14,2	52,7	99,5
Claridad		87,1	87,9	76,0	15,7

En la tabla 6 se compilan la composición de las mezclas 12 a 14 obtenidas así como la transmitancia, el valor HAZE y el valor de claridad determinados en cada caso. Las mezclas 12 a 14 son de acuerdo con la invención.

Tabla 6

Mezcla		12	13	14
Elastollan B	[GT]	15	25	35

ES 2 822 155 T3

Mezcla		12	13	14
PMMA HI 835 HS	[GT]	85	75	65
Transmitancia		90,9	88,8	88,5
HAZE		14,2	20,0	28,5
Claridad		94,7	91,6	89,7

En la tabla 7 se compilan la composición de las mezclas 15 a 18 obtenidas así como la transmitancia, el valor HAZE y el valor de claridad determinados en cada caso. Las mezclas 15 a 18 son de acuerdo con la invención.

Tabla 7

Mezcla		15	16	17	18
Elastollan B	[GT]	25	25	25	25
PMMA LG EG 920	[GT]	75			
PMMA LG EFH 910	[GT]		75		
PMMA LG IF 870S	[GT]			75	
PMMA LG IG 840	[GT]				75
Transmitancia		90,3	89,9	89,9	90,2
HAZE		13,5	13,5	11,4	13,8
Claridad		94,5	93,3	92,5	95,4

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición que contiene por lo menos un poliuretano termoplástico y por lo menos un poli(met)acrilato, en la que el por lo menos un poliuretano termoplástico es un poliuretano a base de 1,6-hexametilendiisocianato (HDI) como componente (a) constituyente, por lo menos un diol como componente (b) constituyente y por lo menos un agente de alargamiento de cadena como componente (c) constituyente,
- en el que el por lo menos un agente de alargamiento de cadena es elegido de entre el grupo consistente en 1,2-etilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol,
- en la que la composición contiene el por lo menos un poliuretano termoplástico en una cantidad en el intervalo de 5 % en peso a 60 % en peso, y
- 10 en la que la composición contiene el por lo menos un poli(met)acrilato en una cantidad en el intervalo de 40 % en peso a 95 % en peso, en la que la suma de todos los componentes de la composición es 100 % en peso, en la que como diol se usa un polieterdiol o poliesterdiol o una mezcla de dos o más de ellos, y en la que los componentes (a), (b) y (c) constituyentes son llevados a reacción en tales cantidades, que la relación equivalente de grupos NCO de los diisocianatos (a) a la suma de los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c)
- 15 constituyentes, es de 0,9 a 1,1:1.
2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el poliesterdiol es un policarbonatodiol.
3. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el poliuretano termoplástico exhibe una dureza Shore (Shore A) en el intervalo de 70 a 100, determinada de acuerdo con DIN 53505.
- 20 4. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el por lo menos un poli(met)acrilato es un poli(met)acrilato modificado con resistencia al impacto.
5. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la relación en peso del por lo menos un poliuretano termoplástico al por lo menos un poli(met)acrilato, está en el intervalo de 1:5 a 1:1.
- 25 6. Composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, en la que una placa moldeada por inyección con espesor de 2 mm fabricada a partir de la composición, exhibe un valor HAZE menor a 25, medido de acuerdo con ASTM D 1003, procedimiento A para cuerpos de prueba de 2 mm.
7. Procedimiento para la preparación de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el por lo menos un poliuretano termoplástico forma un material compuesto con el por lo menos un poli(met)acrilato, a una temperatura en el intervalo de 200 a 260°C.
- 30 8. Artículo moldeado que comprende una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7.
9. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el artículo moldeado es una lámina.
10. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, para la fabricación de una lámina.
- 35 11. Uso de una composición de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 o una composición obtenible según un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, para el recubrimiento de un artículo moldeado.