(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 272 571**

(51) Int. Cl.:
C08J 3/21 (2006.01)
B29B 9/00 (2006.01)
B32B 5/16 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **01996576 .3**
(86) Fecha de presentación : **15.11.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1352013**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **15.10.2003**

(54) Título: **Preparaciones de pigmentos.**

(30) Prioridad: **16.11.2000 DE 100 57 165**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.05.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.05.2007

(73) Titular/es: **BASF Coatings AG.**
Glasuritstrasse 1
48165 Münster, DE

(72) Inventor/es: **Etzrodt, Günter;**
Grefenstein, Achim;
Jenet, Wieland;
Bayer, Robert y
Rieger, Reinhold

(74) Agente: **Gil Vega, Víctor**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Preparaciones de pigmentos.

La presente invención se refiere a nuevos preparados de pigmento en forma de granulado que se pueden obtener mediante

a) dispersión de como mínimo dos pigmentos (A) diferentes entre sí en una solución de un polímero termoplástico (B) en un disolvente orgánico, en presencia o ausencia de un agente dispersante (C) y

b) aplicación de la dispersión producida en el paso a) en forma de una capa sobre un granulado de un polímero termoplástico (B'), el cual corresponde al polímero (B) o es diferente del mismo, eliminando al mismo tiempo el disolvente.

Además, la invención se refiere a los procedimientos para producir estos preparados de pigmento y para el teñido de materiales plásticos utilizando los preparados de pigmento, y también a los materiales de plástico, láminas de laminado mixto y piezas moldeadas de plástico teñidos con estos preparados de pigmento.

Durante el teñido de los plásticos se pueden producir diversos problemas que se atribuyen a la deficiente incorporación de los pigmentos utilizados como colorantes. Por ejemplo, los plásticos teñidos con pigmentos transparentes o de brillo con frecuencia no presentan el aspecto deseado.

Los teñidos de plásticos con pigmentos son transparentes cuando las partículas de pigmento, normalmente de un tamaño < 15 nm, se distribuyen finamente. Sin embargo, estas pequeñas partículas primarias de pigmento presentan una fuerte tendencia a la aglomeración. En la producción de lacas, estos aglomerados se trituran en molinos especiales, lo que supone un gran gasto. Sin embargo, cuando se incorporan en plásticos generalmente no es posible producir teñidos transparentes sin que aparezcan motas de los pigmentos, difícilmente dispersables, por ejemplo pigmentos de óxido de hierro transparentes, pigmentos hollín y pigmentos perileno, sin que se deteriore excesivamente el plástico, ni siquiera utilizando extrusoras de doble husillo sincrónicas.

En el caso de los pigmentos de brillo basados en partículas de pigmento en copos, durante su incorporación al plástico con frecuencia se observan modificaciones en el tamaño y la forma de las partículas de pigmento. En este caso, los teñidos obtenidos son menos atractivos en lo que respecta al color de los lacados producidos con ellos, y además se echa muy en falta una luminosidad y el típico brillo sedoso.

Las mayores dificultades se producen cuando el plástico se ha de teñir al mismo tiempo con un pigmento de brillo que no permite un esfuerzo mecánico y con un pigmento transparente y quizá, además, difícilmente dispersable. Sin embargo, estas combinaciones de pigmentos producen efectos de color especialmente interesantes.

Estas desventajas repercuten de forma especialmente negativa en la fabricación de los componentes plásticos externos de las carrocerías y hacen que el color de los componentes del metal lacado difiera claramente del de las piezas moldeadas de plástico teñidas con los mismos pigmentos. Sin embargo, debido a su poco peso, las piezas moldeadas de plástico resultan especialmente interesantes para la industria del automóvil en comparación con los componentes metálicos.

El documento DD-A-226 571 da a conocer concentrados de pigmento/material termoplástico para el revestimiento termoplástico de papel de soporte fotográfico, los cuales se producen por secado de una dispersión de pigmento en una solución de polímero termoplástico.

Por consiguiente, en general la invención tenía por objetivo facilitar el teñido con pigmentos de plásticos y, con ello, también permitir la producción de teñidos de plásticos de colores atractivos con combinaciones de pigmentos.

En consecuencia se descubrieron los preparados de pigmento arriba definidos.

También se descubrió un procedimiento para la producción de estos preparados de pigmento, caracterizado porque

a) los pigmentos (A) se dispersan en una solución del polímero (B) en un disolvente orgánico en presencia o ausencia de un agente dispersante (C) y

b) la dispersión producida en el paso a) se aplica en forma de una capa sobre un granulado del polímero (B') eliminando al mismo tiempo el disolvente.

También se descubrió un procedimiento para el teñido de materiales de plástico, caracterizado porque los preparados de pigmento según la invención se incorporan en los materiales de plástico.

El componente colorante (A) de los preparados de pigmento según la invención se obtiene mediante como mínimo dos pigmentos diferentes entre sí y pertenecientes al grupo de los pigmentos orgánicos cromáticos, blancos y negros

(pigmentos de color), pigmentos de cristal líquido, pigmentos de color inorgánicos, pigmentos de brillo y los pigmentos inorgánicos utilizados habitualmente como materiales de carga.

Los pigmentos se pueden combinar entre sí de cualquier modo. Por ejemplo, son adecuadas las combinaciones de:

- como mínimo dos pigmentos de color orgánicos, combinaciones de como mínimo dos pigmentos de color inorgánicos;
- combinaciones de como mínimo un pigmento de color orgánico con como mínimo un pigmento de color inorgánico;
- combinaciones de como mínimo dos pigmentos de brillo;
- combinaciones de como mínimo un pigmento de color orgánico transparente (en particular un pigmento cromático y/o negro) con como mínimo un pigmento de brillo;
- combinaciones de como mínimo un pigmento de color inorgánico transparente (en particular un pigmento cromático y/o negro) con como mínimo un pigmento de brillo;
- combinaciones de como mínimo un pigmento de color orgánico transparente (en particular un pigmento cromático y/o negro) y como mínimo un pigmento de color inorgánico transparente (en particular un pigmento cromático y/o negro) con como mínimo un pigmento de brillo.

En lo sucesivo y como ejemplos de pigmentos de color orgánicos adecuados se mencionan en particular:

- Pigmentos monoazoicos:	C.I. Pigment Brown 25;
	C.I. Pigment Orange 5, 36 y 67;
	C.I. Pigment Red 3, 48:2, 48:3, 48:4, 52:2, 63, 112 y 170;
	C.I. Pigment Yellow 3, 74, 151 y 183;
- Pigmentos diazoicos:	C.I. Pigment Red 144, 166, 214 y 242;
	C.I. Pigment Yellow 83;
- Pigmentos antraquinona:	C.I. Pigment Yellow 147 y 177;
	C.I. Pigment Violet 31;
- Pigmentos benzimidazol:	C.I. Pigment Orange 64;
- Pigmentos quinacridona:	C.I. Pigment Orange 48 y 49;
	C.I. Pigment Red 122, 202 y 206;
	C.I. Pigment Violet 19;
- Pigmentos quinoftalona:	C.I. Pigment Yellow 138;
- Pigmentos dicetopirrolopirrol:	C.I. Pigment Orange 71 y 73;
	C.I. Pigment Red 254, 255, 264 y 270;
- Pigmentos dioxazina:	C.I. Pigment Violet 23 y 37;
- Pigmentos indantrona:	C.I. Pigment Blue 60;
- Pigmentos isoindolina:	C.I. Pigment Yellow 139 y 185;
- Pigmentos isoindolinona:	C.I. Pigment Orange 61;
	C.I. Pigment Yellow 109 y 110;
- Pigmentos de complejos metálicos:	C.I. Pigment Yellow 153;
- Pigmentos perinona:	C.I. Pigment Orange 43;

- Pigmentos perileno:	C.I. Pigment Black 32;
	C.I. Pigment Red 149, 178 y 179;
	C.I. Pigment Violet 29;
- Pigmentos ftalocianina:	C.I. Pigment Blue 15, 15:1, 15:2, 15:3, 15:4, 15:6 y 16;
	C.I. Pigment Green 7 y 36;
	C.I. Pigment Black 1 (negro de anilina);

Pigmentos de color inorgánicos adecuados son, por ejemplo:

- Pigmentos blancos:	dióxido de titanio (C.I. Pigment White 6), blanco zinc, colorante óxido de cinc, sulfuro de cinc, litopona;
- Pigmentos negros:	negro óxido de hierro (C.I. Pigment Black 11), negro hierro-manganeso, negro espinela (C.I. Pigment Black 27); hollín (C.I. Pigment Black 7);
- Pigmentos cromáticos:	óxido de cromo, verde hidrato de óxido de cromo; verde cromo (C.I. Pigment Green 48); verde cobalto (C.I. Pigment Green 50); verde ultramar;
	azul cobalto (C.I. Pigment Blue 28 y 36); azul ultramar; azul de manganeso;
	violeta ultramar; violeta cobalto y violeta de manganeso;
	rojo óxido de hierro (C.I. Pigment Red 101); sulfoseleniuro de cadmio (C.I. Pigment Red 108); rojo molibdato (C.I. Pigment Red 104); rojo ultramar;
	marrón óxido de hierro, marrón mixto, fases de espinela y corindón (C.I. Pigment Brown 24, 29 y 31), naranja cromo;
	amarillo óxido de hierro (C.I. Pigment Yellow 42); amarillo titanio-níquel (C.I. Pigment Yellow 53; C.I. Pigment Yellow 157 y 164); amarillo cromo-titanio; sulfuro de cadmio y sulfuro de cadmio-cinc (C.I. Pigment Yellow 37 y 35); amarillo cromo (C.I. Pigment Yellow 34); vanadato de bismuto (C.I. Pigment Yellow 184).

Como ejemplos de pigmentos inorgánicos normalmente utilizados como materiales de carga se mencionan: dióxido de silicio transparente, polvo de cuarzo, óxido de aluminio, hidróxido de aluminio, mica natural, creta natural y precipitada y sulfato de bario.

Los pigmentos de brillo o de efecto decorativo, junto con los pigmentos orgánicos de cristal líquido, constituyen un tipo de pigmentos especialmente interesante.

El efecto óptico de los pigmentos de brillo se basa en la reflexión dirigida de la luz sobre las partículas de pigmento metálicas o muy refractivas, configuradas de forma básicamente plana y orientadas paralelas entre sí. En función de la composición de los copos de pigmento, los fenómenos de interferencia, reflexión y absorción producen efectos de color y luminosidad.

Los pigmentos de brillo pueden estar estructurados tanto en una como en varias fases.

Los pigmentos metálicos en forma de copos, por ejemplo los copos de aluminio comerciales, son pigmentos de brillo en una fase especialmente interesantes.

Los pigmentos de brillo estructurados en varias fases pueden estar basados en partículas de sustrato en forma de copos que se revisten una o varias veces, o en partículas también estructuradas a capas producidas mediante la aplicación sucesiva de películas de los materiales de capa deseados sobre una lámina soporte, separación subsiguiente de la lámina soporte y de la película de varias capas, y trituración de ésta al tamaño de partícula de pigmento.

En la variante mencionada en primer lugar, los pigmentos metálicos en forma de copos ya mencionados, en particular de copos de aluminio, y los copos de oxídos, por ejemplo copos de óxido de hierro (III), preferentemente dotados de aluminio y manganeso, y copos de mica, constituyen materiales de sustrato preferentes. En la variante mencionada en

segundo lugar, como materiales para la capa central se utilizan preferentemente metales como aluminio y óxidos como dióxido de silicio. En ambas variantes, como materiales de revestimiento se utilizan habitualmente óxidos metálicos y metales.

Los copos de pigmento revestidos de forma simple son, por ejemplo, copos de mica y aluminio revestidos de dióxido de titanio, óxido de hierro (III) u óxidos de titanio inferiores y/o oxinitruros de titanio. Los pigmentos de brillo goniocromáticos, que presentan cambios de color especialmente marcados en función del ángulo, se pueden obtener cubriendo los copos de sustrato (por ejemplo copos de aluminio, copos de óxido de hierro o copos de mica ya revestidos con dióxido de titanio) con capas alternadas de materiales poco refractivos, tales como dióxido de silicio y fluoruro de magnesio, y materiales muy refractivos, por ejemplo óxido de hierro (III), dióxido de titanio y los otros compuestos de titanio ya mencionados.

Son bien conocidos pigmentos de brillo en varias fases de este tipo y se pueden obtener en el mercado, por ejemplo bajo los nombres Paliocrom® y Variocrom® (BASF), Iriodin®, Xirallic® y Colorstream® (Merck) y también Chromaflair® (Flex Products).

Los preparados de pigmento según la invención contienen como componente (B) uno o más polímeros termoplásticos.

Como ejemplos de polímeros (B) preferentes se mencionan resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliamidas, poliésteres, poliuetanos termoplásticos, poliéter-sulfonas, polisulfonas, polímeros vinílicos o mezclas de los mismos, siendo especialmente adecuadas las resinas acrílicas, los polímeros de estireno y los poliuretanos termoplásticos.

Como resinas acrílicas adecuadas se mencionan los polialquil y/o poliaril ésteres de ácido (met)acrílico, poli(met) acrilamidas y poli(met)acrilonitrilos. Algunas resinas acrílicas preferentes consisten en metacrilatos de polialquilo, también en su forma modificada con resistencia a los golpes, siendo especialmente preferentes el metacrilato de polimetilo (PMMA) y el metacrilato de polimetilo modificado con resistencia a los golpes (HI (*High Impact*) - PMMA). Preferentemente, el PMMA contiene una proporción en general no superior al 20% en peso de comonómeros de (met)acrilato, tales como (met)acrilato de n-butilo o acrilato de metilo. El HI-PMMA presenta resistencia a los golpes gracias a los aditivos adecuados. Como modificadores de resistencia a los golpes entran en consideración, por ejemplo, cauchos de EPDM, acrilatos de polibutilo, polibutadieno, polisiloxanos o copolímeros de metacrilato/butadieno/estireno (MBS) y de metacrilato/acrilonitrilo/butadieno/estireno. Por ejemplo, M. Stickler, T. Rhein, en Ullmann's Encyclopedian of Industrial Chemistry, vol. A21, páginas 473-486, VCH Publishers Weinheim, 1992, y H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag Düsseldorf, 1992, describen PMMAs adecuados modificados con resistencia a los golpes. Por lo demás, los especialistas conocen metacrilatos de polimetilo adecuados, que se pueden obtener por ejemplo bajo la marca comercial Lucryl® (BASF) y Plexiglas® (Röhm GmbH).

Como polímeros de estireno entran en consideración todos los (co)polímeros formados total o parcialmente por compuestos vinilaromáticos. Compuestos vinilaromáticos adecuados son, por ejemplo, estireno y sus derivados tales como estireno sustituido de forma simple o múltiple con alquilo y/o halógeno, y también los compuestos naftilo correspondientes. Preferentemente se utilizan copolímeros de estireno. A este grupo pertenecen por ejemplo los copolímeros de injerto de acrilonitrilo y estireno en cauchos de butadieno, también conocidos como polímeros ABS (por ejemplo el producto comercial Terluran® de BASF), copolímeros de injerto de estireno y acrilonitrilo en cauchos de acrilato de polialquilo, también conocidos como polímeros ASA (por ejemplo el producto comercial Luran® S de BASF), o copolímeros de estireno-acrilonitrilo, también denominados copolímeros SAN (por ejemplo el producto comercial Luran® de BASF). Posteriormente se describen también en detallade polímeros de estireno adecuados en relación con los materiales de plástico que entran en consideración para su posterior inyección. Los polímeros de estireno especialmente preferentes como polímeros (B) son los polímeros ASA.

También se conocen policarbonatos adecuados. En el sentido de la invención, el término "policarbonatos" también incluye copolicarbonatos. Los (co)policarbonatos tienen preferentemente un peso molecular (valor promedio en peso M_w, determinado mediante cromatografía de filtración en gel en tetrahidrofurano contra patrón de poliestireno) de entre 10.000 y 200.000 g/mol. Preferentemente, el M_w oscila entre 15.000 y 100.000 g/mol. Esto corresponde a viscosidades en solución relativas de entre 1,1 y 1,5, medidas en solución al 0,5% en diclorometano a 25ºC, preferentemente de 1,15 a 1,33.

Los policarbonatos se pueden obtener, por ejemplo, por policondensación interfacial de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-C-1 300 266, o por reacción de carbonato de difenilo con bisfenoles de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-A-14 95 730. El bisfenol preferente es el 2,2-di(4-hidroxifenil) propano, denominado habitualmente bisfenol A.

En lugar de bisfenol A, también se pueden utilizar otros compuestos dihidroxi aromáticos, en particular 2,2-di(4-hidroxifenil)pentano, 2,6-dihidroxinaftaleno, 4,4'-dihidroxidifenilsulfano, 4,4'-dihidroxidifenil éter, 4,4'-dihidroxidifenilsulfuro, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 1,1-di(4-hidroxifenil)etano, 4,4-dihidroxidifenilo o dihidroxidifenilcicloalcanos, preferentemente dihidroxidifenilciclohexanos o dihidroxiciclopentanos, en particular 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, y también mezclas de los compuestos dihidroxi arriba mencionados.

Algunos policarbonatos especialmente preferentes son aquellos basados en bisfenol A o bisfenol A junto con hasta un 80%, en moles, de los compuestos dihidroxi aromáticos arriba mencionados.

También se pueden utilizar copolicarbonatos de acuerdo con el documento US-A-3 737 409. Son especialmente interesantes los copolicarbonatos basados en bisfenol A y bis (3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona y/o 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexilo, que se caracterizan por una alta resistencia a la deformación térmica.

También se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, los policarbonatos Makrolon® (Bayer) y Lexan® (GE Plastics).

Las poliamidas (PA) adecuadas pueden ser productos de policondensación de diaminas y ácidos dicarboxílicos, por ejemplo ácido adípico y hexametilendiamina, o de aminoácidos, por ejemplo ácido aminoundecanoico, o se pueden preparar mediante polimerización de apertura de anillos lactama, por ejemplo caprolactama o laurillactama. Como ejemplos se mencionan Ultramid® (BASF AG), Zytel® y Minlon® (Du Pont), Sniamid®, Technyl® y Amodel® (Nyltech), Durethan® (Bayer), Akulon® y Stanyl® (DSM), Grilon®, Grilamid® y Grivory® (EMS), Orgamid® y Rilsan® (Atochem) y Nivionplast® (Enichem).

Como poliamidas también se pueden utilizar mezclas de poliamidas e ionómeros de polietileno, por ejemplo copolímeros de eteno/ácido metacrílico, que contienen por, ejemplo, contraiones de sodio, cinc y/o litio (entre otros, Surlyn® (DuPont)).

Como poliésteres son adecuados los productos de esterificación de mayor peso molecular o de alto peso molecular de ácidos bivalentes, en particular de ácido tereftálico, con alcoholes bivalentes, en especial etilenglicol. Entre los tereftalatos de polialquileno, el tereftalato de polietileno (PET; Arnite® (Akzo), Grilpet® (EMS-Chemie), Valox® (GEP)) es especialmente adecuado.

Los poliuretanos termoplásticos (TPU) son, básicamente, productos de reacción de diisocianatos con dioles de cadena larga. En comparación con las espumas de poliuretano producidas a partir de poliisocianatos (que contienen como mínimo tres grupos hidroxilo), en particular con poliéterpolioles y poliésterpolioles, los poliuretanos termoplásticos no presentan ninguna reticulación o sólo lo hacen de forma poco significativa y, en consecuencia, tienen una estructura lineal. Los poliuretanos termoplásticos son bien conocidos por los especialistas y están descritos, por ejemplo, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, edit. G. Oertel, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1983, en particular páginas 428-473. En este contexto, como producto comercial se menciona, por ejemplo, Elastolan® (Elastogran).

Los polímeros de tipo poliéter-sulfonas y polisulfonas también son conocidos por los especialistas y se pueden obtener comercialmente bajo los nombres Ultrason® E y Ultrason® S.

Finalmente, como ejemplo de polímero vinílico adecuado se menciona cloruro de polivinilo (PVC).

Preferentemente se utiliza entre un 0,1 y un 60% en peso, en particular entre un 5 y un 20% en peso, de la mezcla de pigmentos (A), porcentaje con respecto al polímero (B).

El polímero (B) rodea las partículas de pigmento e impide su aglomeración, incluso de aquellas partículas de pigmento más finas. El polímero (B) también "pasiva" pigmentos metálicos de partículas finas, por ejemplo copos de aluminio, y hace que éstos estén accesibles para el teñido de plásticos, lo que hasta ahora no era posible debido al peligro de explosión de polvo o de incendio que éstos representaban por su contenido en disolventes orgánicos combustibles. Por último, protege los pigmentos, incluso los pigmentos que no pueden someterse a esfuerzos mecánicos, durante la incorporación en el medio de aplicación.

Eventualmente puede resultar ventajoso que la producción de los preparados de pigmento según la invención se lleve a cabo en presencia de un agente dispersante (C) que se incorpora en la envoltura polimérica. Este es el caso, por ejemplo, cuando se han de obtener teñidos especialmente transparentes o cuando en el plástico se han de incorporar pigmentos especialmente difíciles de dispersar, por ejemplo hollín. Otro efecto ventajoso e inesperado consiste en que la presencia de un agente dispersante (C) reduce claramente la viscosidad de la dispersión de pigmento en el plástico disuelto, con lo que también se reduce el trabajo de dispersión.

Como agentes dispersantes (C) son especialmente adecuados los compuestos poliméricos que se pueden obtener por reacción de (co)polímeros de alquil(C_1-C_{25}) ésteres de ácidos carboxílicos α,β-insaturados que presentan un grupo hidroxilo terminal con isocianatos polivalentes, y reacción posterior de los productos obtenidos con amoníaco o con aminas polifuncionales.

Los (co)polímeros consisten preferentemente en (met)acrilatos de polialquilo, siendo especialmente preferentes los (met)acrilatos de polialquilo(C_1-C_8) y en particular metacrilato de polimetilo y metacrilato de polibutilo, específicamente copolímeros de metacrilato de metilo y metacrilato de butilo. El peso molecular de estos (co)polímeros en general oscila entre 200 y 50.000, preferentemente entre 1.000 y 10.000 g/mol.

Para la incorporación del grupo hidroxilo terminal, los (co)polímeros se pueden someter a reacción con iniciadores que, al descomponerse, proporcionen un grupo hidroxilo, por ejemplo hidroperóxidos como hidroperóxido de tetrahidrofurano, o con reguladores que contengan una función hidroxilo, por ejemplo tioalcoholes como 2-hidroxietanotiol.

Como isocianatos polivalentes se utilizan preferentemente mezclas de poliisocianatos alifáticos con una funcionalidad media de 3 a 6, preferentemente de 3,5 a 5, grupos isocianato por mol. La cantidad de isocianato se elige preferentemente de tal modo que reaccionen de 1,2 a 3, en particular de 1,5 a 2,5, grupos isocianato por grupo hidroxilo del (co)polímero. Los grupos isocianato restantes se transforman en grupos urea por reacción con aminas.

Mezclas de isocianatos especialmente adecuadas son, por ejemplo, mezclas de un 0,1 a un 10% en peso, en particular de un 0,3 a un 8% en peso, de un diisocianato (por ejemplo diisocianato de hexametileno), de un 30 a un 80% en peso, en particular de un 42 a un 79% en peso, de un triisocianato (por ejemplo un biuret trifuncional de diisocianato de hexametileno) y de un 20 a un 60% en peso, en particular de un 22 a un 50% en peso, de un isocianato con una funcionalidad de 4 a 10 (por ejemplo un biuret de diisocianato de hexametileno con la funcionalidad superior correspondiente).

Aminas polifuncionales adecuadas son, por ejemplo, alquilaminas y alquilenaminas polivalentes tales como propilamina, butilamina, etilendiamina, dietilentriamina, trietilentetramina y polietilenaminas y polietileniminas superiores y, preferentemente, también N,N'-bis(aminopropil)etilendiamina.

Normalmente, los (met)acrilatos de poliuretano-urea preferentes como dispersantes (C) tienen un peso molecular promedio M_w de 1.000 a 15.000 g/mol, preferentemente de 8.000 a 14.000 g/mol.

En el documento DE-A-44 46 383 se describen estos (met)acrilatos de poliuretano-urea y su producción.

Si se utiliza un agente dispersante (C), las cantidades preferentes del mismo oscilan entre el 1 y el 20% en peso con respecto a la cantidad total de pigmentos (A).

En consecuencia, los preparados de pigmento según la invención en general contienen entre un 0,1 y un 40% en peso, en particular entre un 1 y un 10% en peso, de componente (A); entre un 60 y un 99,9% en peso, en particular entre un 90 y un 99% en peso, de los componentes (B) y (B'); y entre un 0 y un 8% en peso, en particular entre un 0 y un 2% en peso, del componente (C).

Para las propiedades de aplicación ventajosas de los preparados de pigmento según la invención es esencial envolver uniformemente las partículas de pigmento (A) con el polímero (B) por el procedimiento de producción según la invención mediante el paso a), en el que los pigmentos (A) se dispersan homogéneamente de forma sencilla en una solución del polímero (B) en un disolvente orgánico en presencia o ausencia de un agente dispersante (C), y el paso b), en el que esta distribución homogénea se solidifica mediante la aplicación de la dispersión producida en el paso a) en forma de una capa sobre un granulado de un polímero termoplástico (B'), que corresponde al polímero (B) o que es diferente de éste pero compatible con él, eliminando al mismo tiempo el disolvente.

Para el procedimiento de producción según la invención entran en consideración todos los disolventes en los que el polímero (B) sea soluble y que se evaporen bajo las condiciones de secado a una velocidad tal que los granulados formados no se aglutinen. Por ejemplo, en el caso del metacrilato de polimetilo son preferentes aquellos disolventes con un punto de ebullición inferior a 80ºC.

Como ejemplos se mencionan los siguientes tipos de disolventes adecuados: cetonas alifáticas y alicíclicas, éteres, alcoholes alifáticos, ésteres alifáticos de ácidos carboxílicos, lactonas, hidrocarburos aromáticos y derivados halogenados de estos disolventes, y también hidrocarburos alifáticos clorados. Ejemplos preferentes son, en particular, acetona, hexafluoroacetona, isobutanol, hexafluoro-2-propanol, acetato de etilo, N-metilpirrolidona, tolueno, xileno, cloruro de metileno y cloroformo. La acetona es especialmente preferente. Evidentemente también se pueden utilizar mezclas de disolventes.

La cantidad de disolvente no es crítica en sí. No obstante, convenientemente no se utilizará más disolvente del necesario para la disolución completa del polímero (B) y para ajustar una viscosidad adecuada para el proceso de dispersión, con el fin de mantener lo más bajo posible el gasto de separar el disolvente en el paso b).

Desde el punto de vista técnico de procedimiento, en el paso a) del procedimiento para la producción de los preparados de pigmento según la invención, selectivamente en relación con la resistencia de los pigmentos (A) frente a esfuerzos mecánicos, convenientemente se procede de la siguiente manera: si se trata de pigmentos (A) que se pueden someter a esfuerzos mecánicos y que han de producir un teñido transparente, se mezclan entre sí los pigmentos (A), el polímero (B) en forma de granulado o en polvo, si así se desea un agente dispersante (C) disuelto o en estado sólido, y el disolvente, y esta mezcla se somete a molienda bajo alto esfuerzo de cizalla, mezcla en la que al mismo tiempo se disuelve el polímero (B) en el disolvente. También se puede preparar primeramente una solución del polímero (B) y dispersar después los pigmentos (A) en la misma. También es posible dispersar los pigmentos (A) primero sólo en una parte de la solución del polímero (B) y diluir a continuación la dispersión obtenida con el resto de la solución del polímero. La molienda se puede realizar con un molino agitador utilizando elementos de molienda, por ejemplo bolas

de vidrio o de óxido de circonio, generalmente con un diámetro de 1 a 4 mm. A escala de laboratorio, como equipo de dispersión también es adecuado, por ejemplo, una máquina agitadora Skandex.

En caso de pigmentos (A) que apenas soportan esfuerzos mecánicos, por ejemplo los pigmentos de brillo, se elige convenientemente un tipo de dispersión menos agresivo, por ejemplo incorporación por agitación en la solución del polímero (B) con un aparato agitador, por ejemplo un agitador de palas o de paletas. A escala de laboratorio también es adecuada la dispersión en un recipiente cerrado sobre un asiento de rodillos a bajo número de revoluciones, en el que pueden estar presentes los elementos de molienda arriba mencionados.

Estos dos procedimientos se pueden combinar ventajosamente entre sí cuando se deban producir preparados de pigmento según la invención que contengan pigmentos de color y pigmentos de brillo. En este caso, en primer lugar se incorporan los pigmentos de color de forma intensa en la solución del polímero (B) y a continuación los pigmentos de brillo se dispersan cuidadosamente en la dispersión de los pigmentos de color en el polímero disuelto (B).

En general, los preparados de pigmento según la invención se pueden producir fácilmente mediante un proceso por etapas de este tipo, dispersando los pigmentos (A) en la solución de polímero, dado el caso uno tras otro, en función de su estabilidad mecánica.

En principio, como polímeros (B') para el paso b) son adecuados los polímeros termoplásticos anteriormente mencionados.

La dispersión producida en el paso a) se aplica en forma de una capa sobre este granulado de soporte (B'), ajustándose preferentemente la relación cuantitativa entre el soporte y la dispersión de tal modo que después del secado se obtengan espesores de capa generales de entre 0,01 y 2 mm, en particular de 0,1 a 0,5 mm, y donde, en consecuencia, los pigmentos (A) constituyen entre un 0,1 y un 40% en peso, preferentemente entre un 1 y un 10% en peso del preparado de pigmento obtenido.

En este procedimiento, la forma de los granulados de pigmento formados se puede ajustar sin problemas a la forma de los granulados de plástico que se utilizan como material de partida en el teñido de plásticos y que normalmente presentan tamaños de partícula de 1 a 10 mm, preferentemente de 2 a 5 mm, de modo que ambos granulados se pueden mezclar con especial facilidad y homogeneidad.

Para la producción de estos granulados de pigmento se pueden utilizar diferentes equipos.

Por ejemplo, la dispersión de pigmento se puede poner en contacto con el soporte de polímero (B') en un equipo de mezcla con calefacción, y el disolvente se puede eliminar por el calentamiento proporcionado por este equipo.

De forma especialmente ventajosa, el revestimiento del soporte se lleva a cabo en un secador en lecho fluidizado, procediendo convenientemente de la siguiente manera:

El soporte de polímero (B') se fluidifica con un gas de fluidificación, por ejemplo aire, calentado a una temperatura por debajo del punto de adherencia del polímero y por encima de la temperatura de evaporación del disolvente, y la dispersión de pigmento se pulveriza en el lecho fluidizado a través de una o más boquillas, en particular boquillas para dos sustancias. Esta pulverización puede tener lugar de forma continua o discontinua, desde abajo, desde arriba o desde un lado. En este proceso, la dispersión de pigmento se deposita por completo sobre la superficie del granulado de soporte, con lo que resulta un revestimiento muy adherente que no presenta ninguna abrasión.

Los preparados de pigmento según la invención son extraordinariamente adecuados para el teñido de plásticos. Dado que se pueden distribuir fácilmente en las masas de plástico en fusión, se puede prescindir de métodos de incorporación que supongan una carga para los pigmentos y/o el plástico. La distribución homogénea de los pigmentos en el plástico fundido se facilita por el hecho de que en cada caso sólo hay una capa delgada de plástico pigmentada rodeada por ambos lados por plástico fundido (interiormente por el plástico de soporte y exteriormente por el plástico a teñir).

Dado que, con ayuda de los preparados de pigmento según la invención, en los plásticos se pueden incorporar ventajosamente todos los tipos de pigmentos, también es posible crear fácilmente los teñidos más diversos.

Por ejemplo, plásticos transparentes como el cristal, como metacrilato de polimetilo, poliestireno, tereftalato de polietileno, policarbonato y poliuretano, se pueden teñir con una alta transparencia y al mismo tiempo con una gran intensidad de color con combinaciones de pigmentos transparentes, también de pigmentos difícilmente dispersables, tales como pigmentos de óxido de hierro transparentes, pigmentos hollín y pigmentos perileno.

Las propiedades especiales de color de los pigmentos de brillo, por ejemplo luminosidad, la variación (*flop*) de color y claro/oscuro y el brillo sedoso en profundidad, como se conocen en los lacados, también se pueden reproducir fácilmente incorporacndo los preparados de pigmento según la invención en plásticos, y se pueden modificar de forma ventajosa mediante la combinación con pigmentos cromáticos y negros transparentes.

Además, otra ventaja de los preparados de pigmento según la invención es que permiten un ajuste selectivo del tono de color a través de un sistema de mezcla que consiste en las dispersiones de un pigmento (A), en cada caso, en una solución del polímero (B) como componentes de mezcla individuales. Primero se determina el tono de color por colorimetría y después se mezclan las dispersiones de los pigmentos necesarios para ajustar dicho tono de color en las cantidades correspondientes y se procesan para producir un preparado de pigmento según la invención que produzca ese tono de color al ser incorporado en el medio de aplicación.

Con los preparados de pigmento según la invención se pueden teñir plásticos para todos los campos de aplicación imaginables, por ejemplo en forma de láminas, placas, perfiles, piezas moldeadas, piezas de fundición inyectada y fibras.

Preferentemente, las masas de moldeo de plástico teñidas con los preparados de pigmento según la invención se basan en resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-sulfonas, polisulfonas, cloruro de polivinilo, poliéter-imideno, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenileno, polifenil éteres o sus mezclas, que en caso dado pueden contener aditivos.

Es especialmente importante la incorporación de los preparados de pigmento según la invención en la capa de coloración de placas de capas compuestas, con las que se produce el cuerpo moldeado deseado por termoconformado, y de láminas de capas compuestas, con las que se pueden formar las piezas moldeadas deseadas, mediante estampado posterior, inyección posterior, vertido posterior o espumado posterior, o que se pueden utilizar para forrar piezas moldeadas.

Las láminas de capas compuestas según la invención también pueden constituir sistemas de tres capas o sistemas de dos capas.

En consecuencia, las láminas de capas compuestas según la invención (frecuentemente también denominadas láminas de inyección posterior) en esencia incluyen y en este orden:

(1) como mínimo una capa de sustrato (1) que contiene polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-imidas, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenileno, plofenil éteres o mezclas de estos polímeros, si así se desea teñida con los preparados de pigmento según la invención;

(2) como mínimo una capa intermedia de coloración (2), que contiene masas de moldeo de plástico de resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-sulfonas, polisulfonas, cloruro de polivinilo, poliuretanos o sus mezclas, teñida con los preparados de pigmento según la invención; y

(3) como mínimo una capa cubriente translúcida o transparente (3), que contiene poli(met)acrilatos, poli(met) acrilatos resistentes a los golpes, (co)polímeros de flúor, polímeros ABS, policarbonatos, tereftalato de polietileno, copolímeros SAN o sus mezclas;

o

(1) como mínimo una capa de sustrato de coloración (1') que contiene polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-imidas, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenilo, polifenil éteres o sus mezclas, teñida con los preparados de pigmento según la invención; y

(3) como mínimo una capa cubriente translúcida o transparente (3), que contiene poli(met)acrilatos, poli(met) acrilatos resistentes a los golpes, (co)polímeros de flúor, polímeros ABS, policarbonatos, tereftalato de polietileno, copolímeros SAN o sus mezclas.

Preferentemente, para las capas de sustrato (1) o (1') se utilizan polímeros ASA. En general, por "polímeros ASA" se entienden polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados con resistencia a los golpes, en los que aparecen copolímeros de injerto de compuestos vinilaromáticos, en particular estireno, y cianuros de vinilo, en particular acrilonitrilo, sobre cauchos de acrilato de polialquilo (componente X) en una matriz copolimérica, principalmente de estireno y acrilonitrilo (componente Y). En otra forma de realización preferente se emplean mezclas de polímeros ASA y policarbonatos.

Los polímeros ASA especialmente adecuados están formados por un copolímero de injerto (componente X) de

(x1) entre un 1 y un 99% en peso, preferentemente entre un 55 y un 80% en peso, en particular entre un 55 y un 65% en peso, de una base de injerto (X1) en forma de partículas, con una temperatura de transición vítrea inferior a 0ºC, preferentemente inferior a -20ºC, en especial inferior a -30ºC;

(x2) entre un 1 y un 99% en peso, preferentemente entre un 20 y un 45% en peso, en particular entre un 35 y un 45% en peso, de un recubrimiento de injerto (X2) de los siguientes monómeros, con respecto a (X2):

(x21) entre un 40 y un 100% en peso, preferentemente entre un 65 y un 85% en peso, de unidades de estireno, un estireno sustituido o un éster de ácido (met)acrílico o sus mezclas, en particular de estireno y/o α-metilestireno, como componente (X21); y

(x22) hasta un 60% en peso, preferentemente entre un 15 y un 35% en peso, de unidades de acrilonitrilo o metacrilonitrilo, en particular de acrilonitrilo, como componente (X22).

El componente (X1) consiste esencialmente en los siguientes monómeros:

(x11) entre un 80 y un 99,99% en peso, preferentemente entre un 95 y un 99,9% en peso, de como mínimo un alquil(C_1-C_8) éster de ácido acrílico, preferentemente acrilato de n-butilo y/o acrilato de etilhexilo, como componente (X11);

(x12) entre un 0,01 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 5,0% en peso, de como mínimo un monómero reticulante polifuncional, preferentemente ftalato de dialilo y/o acrilato de diciclopentadienilo (DCPA), como componente (X12).

Los cauchos de acrilato (X1) consisten preferentemente en cauchos de acrilato de alquilo con uno o más acrilatos de alquilo(C_1-C_8), preferentemente acrilatos de alquilo(C_4-C_8), utilizándose preferentemente, como mínimo en parte, acrilato de butilo, hexilo, octilo y/o 2-etilhexilo, en particular acrilato de n-butilo y/o acrilato de 2-etilhexilo.

Estos cauchos de acrilato (X1) contienen preferentemente entre un 0,01 y un 20% en peso, preferentemente entre un 0,1 y un 5% en peso, con respecto al peso total de X1, de monómeros bifuncionales o polifuncionales de efecto reticulante (monómeros de reticulación), por ejemplo monómeros que incluyen dos o más enlaces dobles aptos para la copolimerización y que preferentemente no están conjugados en posición 1,3. Monómeros de reticulación adecuados son, por ejemplo, divinilbenceno, maleato de dialilo, fumarato de dialilo, ftalato de dialilo, ftalato de dietilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, acrilato de triciclodecenilo, acrilato de dihidrodiciclopentadienilo, fosfato de trialilo, acrilato de alilo y metacrilato de alilo. Se ha comprobado que el acrilato de dihidrodiciclopentadienilo (DCPA) es un monómero de reticulación especialmente ventajoso (véase el documento DE-C-1 260 135).

Los cauchos de acrilato de alquilo (X1) también pueden tener incorporado por agitación hasta un 30% en peso, con respecto al peso total de (X1), de monómeros formadores de polímeros "duros", como acetato de vinilo, (met) acrilonitrilo, estireno, estireno sustituido, metacrilato de metilo y/o vinil éter.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, como base de injerto (X1) se utilizan polímeros éster de ácido acrílico reticulados con una temperatura de transición vítrea inferior a 0ºC. Los polímeros éster de ácido acrílico reticulados han de presentar preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a -20ºC, en particular inferior a -30ºC.

De acuerdo con una forma de realización preferente, la base de injerto (X1) está compuesta por un 15 a un 99,9% en peso, en particular de un 70 a un 99,9% en peso, de alquil(C_1-C_8) ésteres de ácido acrílico; de un 0,1 a un 5% en peso, en particular de un 0,1 a un 3% en peso, de reticulantes; y de un 0 a un 49,9% en peso, en particular de un 0 a un 20% en peso, de uno de los otros monómeros o cauchos indicados.

Monómeros (X21) adecuados para la formación del recubrimiento de injerto (X2) son, por ejemplo, estireno, estirenos sustituidos como alquilestirenos y/o halestirenos, sustituidos de forma simple o múltiple, por ejemplo α-metilestireno, y ésteres de ácido (met)acrílico como metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo y acrilato de n-butilo, en particular metacrilato de metilo. Como componentes (X22) entran en consideración acrilonitrilo y metacrilonitrilo, en particular acrilonitrilo.

El componente (X) consiste preferentemente en copolímeros de injerto. Los copolímeros de injerto (X) en general tienen un tamaño de partícula medio d_{50} de 50 a 1.000 nm, preferentemente de 50 a 800 nm y en especial de 50 a 600 nm. Los tamaños de partícula preferentes de la base de injerto (X1) oscilan entre 50 y 350 nm, preferiblemente entre 50 y 300 nm y en especial de 50 a 250 nm.

El copolímero de injerto (X) puede estar estructurado en una etapa o en varias etapas, es decir, el núcleo de injerto se rodea con una o más envolturas de injerto. En general se aplican varias envolturas de injerto sobre las partículas de caucho mediante injertos paso a paso, pudiendo tener cada envoltura de injerto una composición diferente. Además de los monómeros a injertar, también se pueden injertar conjuntamente monómeros con contenido en grupos reticulantes o reactivos polifuncionales (véase también EP-A-230 282, DE-AS-36 01 419 y EP-A-269 861).

En una forma de realización preferente, el componente (X) consiste en un copolímero de injerto estructurado en varias etapas, en el que las etapas de injerto se producen, en general, con monómeros formadores de resina y presentan una temperatura de transición vítrea T_g superior a 30ºC, preferentemente superior a 50ºC. La estructura en varias etapas sirve, entre otras cosas, para lograr una compatibilidad (parcial) de las partículas de caucho (X) con el componente (Y).

De acuerdo con otra forma de realización preferente de la invención, la distribución de tamaños de partícula del componente (X) es bimodal, presentando en general de un 60 a un 90% en peso un tamaño de partícula medio de 50 a 200 nm y de un 10 a un 40% en peso un tamaño de partícula medio de 50 a 400 nm, porcentajes en cada caso con respecto al peso total del componente (X).

Como tamaño de partícula medio o distribución de tamaños de partícula se indican las magnitudes determinadas a partir de la distribución de masas total. Los tamaños de partícula medios según la invención consisten, en todos los casos, en el promedio en peso de los tamaños de partícula, determinados mediante ultracentrifugación analítica de acuerdo con el método de W. Scholtan y H. Lange, Kolloid-Z. y Z.-Polymere 250 (1972), páginas 782-796. La medida en la ultracentrífuga proporciona la distribución de masas íntegra del diámetro de partículas de una muestra. A partir de aquí se puede determinar qué porcentaje en peso de las partículas tiene un diámetro igual o menor que una magnitud determinada. El diámetro de partícula medio, que también se denomina valor d_{50} de la distribución de masas íntegra, se define como el diámetro de partícula en el que el 50% de las partículas tiene un diámetro menor que el diámetro correspondiente al valor d_{50}. En consecuencia, el 50% de las partículas tienen un diámetro mayor que el valor d_{50}. Para caracterizar la amplitud de la distribución de los tamaños de partículas de caucho, además del valor d_{50} (diámetro de partícula medio) también se utilizan los valores d_{10} y d_{90} resultantes de la distribución de masas íntegra. Los valores d_{10} y d_{90} de la distribución de masas íntegra se definen correspondientemente al valor d_{50}, con la diferencia de que se refieren al 10% en peso o al 90% en peso de las partículas, respectivamente. El cociente $(d_{90} - d_{10}) / d_{50}$ constituye una medida de la amplitud de distribución del tamaño de partícula. Cuanto menor es Q, más estrecha es la distribución.

Los copolímeros de injerto (X) se pueden producir mediante polimerización en emulsión, en solución, en masa o en suspensión. Es preferible la polimerización en emulsión radical, en la que los monómeros (X21) y (X22) se injertan en presencia del látex del componente (X1) a temperaturas de hasta 90ºC, utilizando iniciadores solubles en agua o en aceite como peroxodisulfato y peróxido de bencilo, o con ayuda de iniciadores rédox. Los iniciadores rédox también se pueden utilizar para polimerizaciones por debajo de 20ºC.

Por ejemplo, los documentos DE-A-28 26 925, DE-A-31 49 358 y DE-C-1 260 135 describen procedimientos de polimerización en emulsión adecuados.

La formación de envolturas de injerto mediante polimerización en emulsión también se describe en los documentos DE-A-32 27 555, DE-A-31 49 357, DE-A-31 49 358 y DE-A-34 14 118. El tamaño de partícula del componente (X) preferentemente se ajusta de acuerdo con los procedimientos dados a conocer en los documentos DE-C-1- 260 135 y DE-A-28 26 925 y en Applied Polymer Science, tomo 9 (1965), página 2929, en particular a valores entre 50 y 1.000 nm. Polímeros con diferentes distribuciones de tamaño de partícula se pueden producir, por ejemplo, de acuerdo con los documentos DE-A-28 26 925 y US-A-5 196 480.

Por ejemplo, de acuerdo con el procedimiento descrito en el documento DE-C-1 260 135, en primer lugar se puede obtener la base de injerto (X1) polimerizando alquil(C_1-C_8) ésteres de ácido acrílico y monómeros de reticulación, en caso dado junto con otros comonómeros, en emulsión acuosa, de forma conocida en sí, a temperaturas de 20 a 100ºC, preferentemente de 50 a 80ºC. Se pueden utilizar los emulsionantes habituales, por ejemplo sales alcalinas de ácidos alquilsulfónicos o alquilarilsulfónicos, sulfatos de alquilo, sulfonatos de alcoholes grasos, sales de ácidos grasos superiores con 10 a 30 átomos de carbono o jabones resinosos. Preferentemente se utilizan sales sódicas de sulfonatos de alquilo o ácidos grasos con 10 a 18 átomos de carbono. De acuerdo con una forma de realización, los emulsionantes se añaden en cantidades del 0,5 al 5% en peso, en particular del 1 al 2% en peso, con respecto a los monómeros utilizados en la producción de la base de injerto (X1). En general, se trabaja con una relación en peso entre el agua y los monómeros de 2:1 a 0,7:1. Como iniciadores de polimerización se utilizan, en particular, los persulfatos usuales, por ejemplo persulfato de potasio. No obstante, también se pueden utilizar sistemas rédox. En general, los iniciadores se añaden en cantidades de entre un 0,1 y un 1% en peso con respecto a los monómeros utilizados en la producción de la base de injerto (X1). Otras sustancias auxiliares de polimerización a utilizar son las sustancias tampón habituales, por ejemplo bicarbonato de sodio o pirofosfato de sodio, con cuya ayuda se ajustan valores pH preferentemente a entre 6 y 9, y también entre un 0 y un 3% en peso de un regulador de peso molecular, por ejemplo mercaptanos, terpinoles o α-metilestireno dimérico.

De acuerdo con una forma de realización de la invención, el látex obtenido a partir de copolímero de éster de ácido acrílico se injerta con una mezcla monomérica de un compuesto vinilaromático (componente (X21)), por ejemplo estireno, y un cianuro de vinilo (componente (X22)), por ejemplo acrilonitrilo, oscilando la relación en peso entre, por ejemplo, estireno y acrilonitrilo en la mezcla monomérica entre 100:0 y 40:60, preferentemente entre 65:35 y 85:15. Ventajosamente, esta copolimerización de injerto se lleva a cabo de nuevo en emulsión acuosa bajo las condiciones habituales arriba descritas. La copolimerización de injerto se realiza convenientemente en el mismo sistema que la polimerización en emulsión para la producción de la base de injerto (X1), añadiendo en caso necesario más emulsionante y/o iniciador. La mezcla monomérica de estireno y acrilonitrilo se puede añadir a la mezcla de reacción de una sola vez, escalonadamente en varias etapas o, preferentemente, de forma continua durante la polimerización. Preferentemente, la copolimerización de injerto de esta mezcla en presencia del polímero de éster de ácido acrílico reticulado se lleva a cabo de tal modo que en el copolímero de injerto (X) resulte un grado de injerto del 1 al 99% en peso, preferentemente del 20 al 45% en peso, en particular del 35 al 45% en peso, con respecto al peso total del componente (X). Dado que el rendimiento de injerto por regla general no alcanza el 100%, con frecuencia en la copolimerización de injerto se utiliza una cantidad de mezcla monomérica estireno y acrilonitrilo algo mayor que la correspondiente al grado de injerto deseado. Los especialistas conocen los métodos de control del rendimiento de injerto en la copo-

limerización de injerto y, por consiguiente, el grado de injerto del copolímero de injerto (X) acabado. Este control se puede llevar a cabo por ejemplo, entre otros métodos, controlando la velocidad de dosificación de los monómeros o mediante adición de reguladores (Chauvel, Daniel, ACS Polymer Preprints 15 (1974), páginas 329 y siguientes). Por regla general, en la copolimerización de injerto en emulsión se forma aproximadamente entre un 5 y un 15% en peso, con respecto al copolímero de injerto (X), de copolímero estireno/acrilonitrilo libre, es decir, no injertado. La proporción del copolímero de injerto (X) en el producto de polimerización obtenido en la copolimerización de injerto se determina mediante el método arriba indicado.

En la producción de los copolímeros de injerto (X) mediante el procedimiento de emulsión, además de las ventajas técnicas de procedimiento dadas, también se pueden llevar a cabo modificaciones de los tamaños de partícula reproducibles, por ejemplo mediante aglomeración como mínimo parcial de las partículas para formar partículas más grandes. Esto significa que los copolímeros de injerto (X) también pueden incluir polímeros con tamaños de partícula diferentes.

El componente (Y) es un copolímero que esencialmente contiene

(y1) entre un 40 y un 100% en peso, preferentemente entre un 60 y un 85% en peso, de unidades de estireno, un estireno sustituido o un éster de ácido (met)acrílico o sus mezclas, en particular de estireno y/o α-metilestireno, como componente (Y1); y

(y2) hasta un 60% en peso, preferentemente entre un 15 y un 40% en peso, de unidades acrilonitrilo o metacrilonitrilo, en particular acrilonitrilo, como componente (Y2).

De acuerdo con una forma de realización preferente de la invención, el índice de viscosidad del componente (Y) oscila entre 50 y 90, preferentemente entre 60 y 80, determinado según DIN 53 726 en solución al 0,5% en dimetilformamida.

Preferentemente, el componente (Y) consiste en un polímero amorfo, por ejemplo tal como se ha descrito más arriba como recubrimiento de injerto (X2). De acuerdo con una forma de realización de la invención, como componente (Y) se utiliza un copolímero de estireno y/o α-metilestireno con acrilonitrilo. El contenido de acrilonitrilo en estos copolímeros del componente (Y) oscila en general entre el 0 y el 60% en peso, preferentemente entre el 15 y el 40% en peso, con respecto al peso total del componente B. Para el componente (Y) también se tienen en consideración los copolímeros libres, no injertados, de compuestos vinilaromáticos y cianuros de vinilo, por ejemplo copolímeros de estireno/acrilonitrilo, formados en la copolimerización de injerto para la producción del componente (X). Dependiendo de las condiciones elegidas en la copolimerización de injerto para la producción del copolímero de injerto (X), es posible que durante la copolimerización de injerto ya se haya formado una proporción suficiente de componente (Y). No obstante, generalmente es necesario mezclar los productos obtenidos en la copolimerización de injerto con componente (Y) adicional producido por separado. Evidentemente, no es necesario que la composición de los componentes (X2) e (Y) coincida.

Este componente (Y) adicional producido por separado consiste preferentemente en un copolímero de estireno/acrilonitrilo, un copolímero de α-metilestireno/acrilonitrilo o un terpolímero de α-metilestireno/estireno/acrilonitrilo. Estos copolímeros se pueden utilizar para el componente (Y) individualmente o en forma de mezcla, de modo que el componente (Y) adicional producido por separado puede consistir por ejemplo en una mezcla de un copolímero de estireno/acrilonitrilo y un copolímero de α-metilestireno/acrilonitrilo. Si el componente (Y) consiste en una mezcla de un copolímero de estireno/acrilonitrilo y un copolímero de α-metilestireno/acrilonitrilo, los contenidos de acrilonitrilo de ambos copolímeros preferentemente no han de diferir entre sí en más de un 10% en peso, preferiblemente no en más de un 5% en peso, con respecto al peso total de los copolímeros. No obstante, el componente (Y) también puede consistir únicamente en un solo copolímero de compuestos vinilaromáticos y cianuros de vinilo si se parte de la misma mezcla monomérica, tanto en las copolimerizaciones de injerto para la producción del componente (X) como en la preparación del componente (Y) adicional producido por separado.

El componente (Y) adicional producido por separado se puede obtener de acuerdo con procedimientos convencionales. Así, según una forma de realización de la invención, la copolimerización por ejemplo de estireno y/o α-metilestireno con acrilonitrilo se puede llevar a cabo en masa, solución, suspensión o emulsión acuosa.

En una forma de realización preferente, además de los componentes X e Y, la capa de sustrato (1) o (1') contiene como componentes adicionales policarbonatos (componente Z) y en caso dado otros aditivos, tal como se describe más abajo.

Más arriba ya se han descrito policarbonatos adecuados, incluyendo también copolicarbonatos.

La adición de policarbonatos produce, entre otros efectos, una mayor termoestabilidad y una mejor resistencia a las grietas de las láminas de capas compuestas.

La mezcla de los componentes (X) e (Y), y en caso dado también (Z), se puede llevar a cabo de cualquier modo deseado de acuerdo con todos los métodos conocidos. Por ejemplo, si los componentes (X) e (Y) han sido producidos por polimerización en emulsión, se pueden mezclar entre sí las dispersiones poliméricas obtenidas, y después precipitar conjuntamente los polímeros y procesar la mezcla polimérica. Sin embargo, la mezcla de los componentes (X) e (Y)

tiene lugar preferiblemente mediante extrusión, amasado o laminación conjunta de los componentes, preferentemente a temperaturas entre 180 y 400ºC. En caso necesario, los componentes han sido previamente aislados de la solución o dispersión acuosa obtenida con la polimerización. Los productos de copolimerización de injerto (componente X) obtenidos en dispersión acuosa también se pueden mezclar en forma de migas húmedas deshidratadas sólo parcialmente con el componente (Y), en cuyo caso el secado completo de los copolímeros de injerto tiene lugar durante el proceso de mezcla.

Puede resultar ventajoso mezclar previamente componentes individuales. También es posible mezclar los componentes en solución y eliminar después el disolvente. Son preferentes los disolventes orgánicos, por ejemplo clorobenceno, mezclas de clorobenceno y cloruro de metileno o mezclas de clorobenceno e hidrocarburos aromáticos, por ejemplo tolueno. La concentración por evaporación de las mezclas de disolventes se puede llevar a cabo por ejemplo en extrusoras de evaporación. Los componentes se pueden incorporar por dosificación tanto de forma conjunta como por separado y en caso dado de forma sucesiva.

La capa de sustrato (1) o (1') de los componentes (X), (Y) y en caso dado (Z) también puede contener como aditivos adicionales, compuestos que son típicos y usuales para los (co)polímeros descritos, por ejemplo policarbonatos, polímeros SAN o polímeros ASA, y también mezclas de los mismos. Como ejemplos de aditivos se mencionan: productos antiestáticos, antioxidantes, blanqueadores ópticos, estabilizadores para mejorar la termoestabilidad, para aumentar la fotoestabilidad, para aumentar la resistencia a la hidrólisis y la resistencia a las sustancias químicas, productos para la descomposición térmica y sobre todo los lubricantes/agentes de desmoldeo necesarios para la producción de piezas moldeadas. Estos aditivos adicionales se pueden incorporar por dosificación en cualquier estadio del proceso de producción, pero preferiblemente se incorporan en una fase temprana para aprovechar a tiempo los efectos de estabilización (u otros efectos especiales) del aditivo.

Normalmente los estabilizadores térmicos adecuados o inhibidores de oxidación son haluros metálicos (cloruros, bromuros, yoduros) derivados de metales del grupo I del sistema periódico de los elementos (como Li, Na, y K).

Principalmente los estabilizadores adecuados son los fenoles trabados habituales, por ejemplo fenoles 2,6-disustituidos, como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol (BHT), 4-metoximetil-2,6-di-terc-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-hidroximetilfenol, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 4,4'-dihidroxibifenilo y 2,6-dimetil-4-metilfenol, siendo preferentes los 2,6-bis(alquil(C_1-C_{10}))-4-(alquil(C_1-C_{10}))fenoles. También es adecuada la vitamina E y compuestos de similar estructura. También son adecuados los llamados estabilizadores HALS (*Hindered Amine Light Stabilizers*), como compuestos tetraalquilpiperidin-N-oxi, benzofenonas, resorcinas, salicilatos y benzotriazoles como Tinuvin®P (2-(2*H*-benzotriazol-2-il)-4-metilfenol). Éstos se utilizan normalmente en cantidades de hasta un 2% en peso con respecto a la mezcla total.

Lubricantes y agentes de desmoldeo adecuados son, por ejemplo, ácidos esteáricos, alcohol estearílico, ésteres de ácido esteárico o en general ácidos grasos superiores, sus derivados y mezclas de ácidos grasos correspondientes de 12 a 30 átomos de carbono. Las cantidades de estos aditivos oscilan entre el 0,05 y el 1% en peso con respecto a la mezcla total.

Como aditivos también entran en consideración aceites de silicona, isobutileno oligomérico y sustancias similares. Las cantidades habituales oscilan entre el 0,05 y el 5% en peso con respecto a la mezcla total.

Los agentes auxiliares de procesamiento, por ejemplo lubricantes, y estabilizadores, como estabilizadores UV, y también los productos antiestáticos se utilizan normalmente juntos, en cantidades de entre el 0,01 y el 5% en peso.

En lugar de polímeros ASA o sus mezclas con policarbonatos, o además de ellos, la capa de sustrato (1) o (1') también puede contener polímeros ABS (en este caso se trata, entre otros materiales, de polímeros de estireno/acrilonitrilo modificados con resistencia a los golpes, en los que existen copolímeros de injerto de estireno y acrilonitrilo sobre cauchos de polialquilbutadieno en una matriz copolimérica de estireno y acrilonitrilo), poliésteres como tereftalato de polibutileno (PBT) o tereftalato de polietileno (PET), poliamidas, poliéter-imidas (PEI), poliéter-cetonas (PEC), sulfuros de polifenilo (PPS), polifenil éteres o mezclas de estos polímeros. Los materiales poliméricos arriba mencionados son bien conocidos, por ejemplo de H. Domininghaus, Die Kunststoffe und ihre Eigenschaften, VDI-Verlag, Düsseldorf (1992).

En una forma de realización preferente, la capa de sustrato (1) o (1') se forma a partir de una masa de moldeo de los componentes (X), (Y) y en caso dado (Z), polímeros ABS, policarbonatos, tereftalatos de polibutileno, tereftalatos de polietileno, poliamidas o mezclas de las masas de moldeo arriba mencionadas. De forma especialmente preferente, la capa de sustrato (1) contiene una masa de moldeo formada a partir de los componentes (X), (Y) y en caso dado (Z) de ABS, policarbonato o tereftalato de polibutileno. También puede consistir esencial o totalmente en estos polímeros.

El espesor de la capa de sustrato (1) o (1') oscila preferentemente entre 100 y 2.000 μm, en particular entre 150 y 1.500 μm y de forma especialmente preferente entre 200 y 1.000 μm.

Para la capa cubriente (3) de las láminas de capas compuestas se utilizan habitualmente polímeros de poli(met) acrilato. Los metacrilatos de polimetilo (PMMA) son especialmente adecuados como material de capa cubriente, por ejemplo tal como se describen en el documento EP-A-255 500. Son preferibles PMMAs con pesos moleculares

medios entre 40.000 y 100.000 g/mol. Masas de moldeo de PMMA adecuadas son, por ejemplo, productos que se pueden obtener bajo el nombre comercial Lucryl® (BASF AG).

Por regla general, la capa cubriente (3) es translúcida, preferentemente transparente. En lugar de polímeros de poli (met)acrilatos, o además de éstos, también se pueden utilizar poli(met)acrilatos resistentes a los golpes, en particular metacrilato de polimetilo resistente a los golpes, (co)polímeros de flúor, como fluoruro de polivinilideno (PVDF), polímeros ABS, policarbonatos, tereftalato de polietileno o copolímeros SAN. La capa cubriente contiene principalmente metacrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo resistente a los golpes o policarbonatos, preferentemente metacrilato de polimetilo, metacrilato de polimetilo resistente a los golpes, PVDF o sus mezclas. Los polímeros o sus mezclas se eligen generalmente de tal modo que produzcan una capa cubriente transparente.

Los (co)polímeros de flúor adecuados se forman a partir de monómeros o comonómeros olefínicamente insaturados en los que como mínimo un átomo de carbono sp^2 está enlazado de forma covalente con un átomo de flúor. Entre estos (co)monómeros se citan, por ejemplo, clorotrifluoroeteno, ácido fluorovinilsulfónico, hexafluoroisobuteno, hexafluoropropeno, perfluorovinil metil éter, tetrafluoroeteno, fluoruro de vinilo y en particular fluoruro de vinilideno. El peso molecular promedio en peso de los (co)polímeros de flúor oscila normalmente entre 50.000 y 300.000, preferentemente entre 100.000 y 200.000 g/mol. También se pueden utilizar mezclas de (co)polímeros de flúor y poli(met) acrilatos. Son preferentes las mezclas de fluoruro de polivinilideno (PVDF) y metacrilato de polimetilo. La proporción de PVDF en estas mezclas oscila ventajosamente entre el 40 y el 80% en peso, preferentemente entre el 55 y el 75% en peso, con respecto al peso total de la mezcla.

Además, a la superficie exterior de la capa de sustrato (1) se le puede unir una capa de adherencia que contiene o consiste en un promotor de adhesión con un espesor de capa de 5 a 400 μm. El promotor de adhesión sirve para establecer una unión fija con un sustrato determinado que queda dispuesto debajo de la capa de sustrato (por ejemplo por inyección posterior). La capa de adherencia se utiliza cuando la adherencia de este sustrato adicional a la capa de sustrato es insuficiente (por ejemplo en caso de sustratos de poliolefina). Los especialistas conocen promotores de adhesión adecuados. Promotores de adhesión adecuados son, por ejemplo, copolímeros de etileno-vinilo, para el acoplamiento con polietileno, y polipropilenos injertados con anhídrido maleico, para el acoplamiento con polipropileno. De acuerdo con la opinión actual, en ambos casos la adhesión se logra mediante la incorporación de grupos polares en las poliolefinas apolares.

Para la capa intermedia (2) de las láminas de capas compuestas se utilizan preferentemente masas de moldeo de plástico de uno o más materiales sintéticos termoplásticos y/o duroplásticos, en caso dado junto con otras sustancias auxiliares y/o aditivos, y un preparado de pigmento según la invención. Materiales sintéticos termoplásticos son, por ejemplo, polialquil y/o poliaril ésteres de ácido (met)acrílico, poli(met)acrilamidas o poli(met)acrilonitrilos, también denominados resinas acrílicas, y también polímeros de estireno como polímeros ABS, polímeros de estireno/acrilonitrilo (SAN) o polímeros ASA, policarbonatos, poliésteres, por ejemplo tereftalato de polietileno o polibutileno, poliamidas, en particular poliamida amorfa, por ejemplo poliamida 12, poliéter-sulfonas, polisulfonas o cloruro de polivinilo. En principio también son adecuadas algunas mezclas de los (co)polímeros arriba indicados, por ejemplo mezclas de polímeros ASA y policarbonatos, tal como se han descrito anteriormente en relación con la capa de sustrato (1). Los materiales sintéticos duroplásticos adecuados consisten, por ejemplo, en poliuretanos, es decir, por ejemplo, las denominadas espumas de poliéster y en particular espumas de poliéter. Este tipo de compuestos es suficientemente conocido por los especialistas y se describe, entre otros, en Kunststoff-Handbuch, tomo 7, Polyurethane, Edit. G. Oertel, 2ª edición, Carl Hanser Verlag, Munich, 1983, en particular en las páginas 170-246. Preferentemente se utilizan resinas acrílicas y/o polímeros de estireno.

Ya se han descrito previamente resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliésteres, poliéter-sulfonas, polisulfonas o polímeros de vinilo y también poliuretanos adecuados.

La capa intermedia (2) está formada preferentemente por metacrilatos de polimetilo (PMMA) resistentes a los golpes, policarbonatos o los polímeros ASA anteriormente descritos en relación a la capa de sustrato (1), o sus mezclas con policarbonatos.

Los materiales sintéticos termoplásticos (B) presentes en los preparados de pigmento según la invención pueden coincidir con las masas de moldeo que forman la capa intermedia (2), aunque no es necesario. No obstante, sí deberían ser como mínimo parcialmente compatibles con éstas, es decir, no deberían aparecer fenómenos de separación.

El espesor de la capa intermedia (2) oscila en general entre 10 y 1.000 μm, preferentemente entre 50 y 500 μm y en especial entre 100 y 400 μm.

En otra forma de realización, además de la capa intermedia, la capa de sustrato también está teñida con un preparado de pigmento según la invención. Además, en un sistema compuesto capa de sustrato, capa intermedia y capa cubriente también puede estar teñida únicamente la capa de sustrato.

Las láminas de capas compuestas formadas por una capa de sustrato (1), una capa intermedia (2), una capa cubriente (3) y en caso dado una capa de adherencia (0) presentan normalmente los siguientes espesores de capa:

capa de sustrato (1): de 100 a 2.000 μm, preferentemente de 150 a 1.500 μm y en paricular de 200 a 1.000 μm;

capa intermedia (2): de 10 a 1.000 μm, preferentemente de 50 a 500 μm, en especial de 70 a 400 μm y en particular de 100 a 300 μm;

capa cubriente (3): de 20 a 300 μm, preferentemente de 50 a 200 μm y en particular de 50 a 100 μm; y

capa de adherencia (0): de 5 a 400 μm, preferentemente de 10 a 200 μm y en particular de 50 a 100 μm.

El espesor total de esta lámina de capas compuestas oscila normalmente entre 150 y 2.000 μm, preferentemente entre 250 y 1.500 μm y en especial entre 200 y 1.000 μm.

Las láminas de capas compuestas formadas por una capa de sustrato de coloración (1'), una capa cubriente (3) y en caso dado una capa de adherencia (0) presentan normalmente los siguientes espesores de capa:

capa de sustrato (1'): de 100 a 2.000 μm, preferentemente de 150 a 1.500 μm y en especial de 200 a 1.000 μm;

capa cubriente (3): de 20 a 300 μm, preferentemente de 50 a 200 μm y en especial de 50 a 100 μm; y

capa de adherencia (0): de 5 a 400 μm, preferentemente de 10 a 200 μm y en especial de 50 a 100 μm.

El espesor total de esta lámina de capas compuestas oscila normalmente entre 120 y 2.000 μm, preferentemente entre 250 y 1.500 μm y en especial entre 200 y 1.000 μm.

Las láminas de capas compuestas según la invención se pueden producir en un proceso en una etapa, mediante coextrusión de los plásticos y aditivos que forman las capas individuales, siendo adecuados para ello tanto los procedimientos de coextrusión con adaptador como los procedimientos de coextrusión por boquilla. Los componentes de cada capa se homogeneizan y fluidifican en una extrusora propia, y las corrientes de masa en fusión se disponen una sobre otra a través de dispositivos especiales (por ejemplo en un bloque de alimentación (*feedblock*)) en el orden de capas deseado para el sistema de capas compuestas y se coextruden a través de una boquilla de ranura ancha. En el documento EP-A-847 852 y en el documento no publicado previamente DE-A-199 28 774, y también en la bibliografía mencionada en éste, se describen otros detalles al respecto.

Evidentemente, las láminas de capas compuestas también se pueden producir extrudiendo por separado las capas individuales y juntándolas a continuación mediante pegado por capas formando una lámina de capas compuestas.

Las láminas de capas compuestas según la invención se pueden utilizar ventajosamente para la producción de las piezas moldeadas de plástico también según la invención, sometiéndolas a estampado posterior, inyección posterior, vertido posterior o espumado posterior mediante procedimientos conocidos con el material de moldeo de plástico desde la capa de sustrato (1) o (1') o la capa de adherencia (0).

Las láminas de capas compuestas según la invención se pueden preformar o estirar mediante termoconformado, pudiendo utilizarse el procedimiento de termoconformado positivo y negativo conocido por los especialistas. Dado que, en caso de grandes proporciones de estirado, por ejemplo hasta 1:5, el brillo o la calidad superficial de las láminas de capas compuestas según la invención no disminuye, los procesos de termoconformado prácticamente no están sometidos a ninguna limitación relevante en la práctica en relación con el posible estirado.

En consecuencia, la producción de piezas moldeadas de plástico por inyección posterior incluye preferentemente los siguientes pasos:

a1) producción de la lámina de capas compuestas mediante coextrusión por adaptador o boquilla de la capa de sustrato, en caso dado la capa intermedia, y la capa cubriente en un proceso en un solo paso, o

a2) producción de las láminas individuales mediante extrusión o calandrado y a continuación laminado de las mismas para formar la lámina de capas compuestas,

b) dado el caso termoconformado de la lámina de capas compuestas obtenida en el paso a) en un molde de conformado y

c) inyección posterior de la lámina de capas compuestas con un material de plástico preferentemente reforzado con fibras.

En este contexto, los materiales de plástico preferentes son masas de moldeo termoplásticas basadas en polímeros ASA o ABS, polímeros SAN, poliéter-sulfonas, tereftalato de polibutileno, polipropileno (PP) o polietileno (PE), y mezclas de polímeros ASA con policarbonatos o polímeros ASA con tereftalato de polibutileno, y también mezclas de policarbonatos con tereftalato de polibutileno. Si se utiliza PE y/o PP, la capa de sustrato (1) se puede proveer previamente de una capa de adherencia (0). De forma especialmente preferente se utilizan termoplásticos amorfos o mezclas de los mismos. De forma totalmente preferente se utilizan polímeros ABS.

El poliuretano reforzado con fibras (sistemas de espuma semirrígida) también es adecuado como material plástico gracias a sus propiedades de amortiguación.

La cantidad de fibras presente en los materiales de plástico es de un 5 a un 30% en peso, preferentemente de un 7 a un 25% en peso, en particular de un 10 a un 20% en peso. Como fibras se pueden utilizar fibras naturales como lino, cáñamo, yute, sisal, ramio o carnaf. Son preferentes las fibras de carbono y las fibras de vidrio.

Las fibras de vidrio utilizadas pueden ser de vidrio E, A o C y preferentemente están provistas de un encolante y un promotor de adherencia. Su diámetro oscila generalmente entre 6 y 20 μm. Se pueden utilizar tanto fibras continuas (*rovings*) como fibras de vidrio cortadas (*staple*) con una longitud de 1 a 15 mm, preferentemente de 5 a 10 mm. Los encolados adecuados están compuestos, por ejemplo, por resinas de poliéster insaturadas y además son conocidas por los especialistas y también se pueden obtener comercialmente (por ejemplo Cratec® (OCF)).

Las piezas de moldeo de plástico según la invención se pueden utilizar en el sector del automóvil, en particular como piezas interiores y exteriores para carrocerías de automóviles, por ejemplo como piezas exteriores de carrocerías de automóviles pequeñas, como espejos o paramentos, o como piezas exteriores de carrocería de gran superficie, como guardabarros, capós, recubrimientos, *spoiler*, puertas, parachoques o amortiguadores; también como carcasas de aparatos domésticos y aparatos eléctricos, como soporte de baterías, revestimiento de fachadas, revestimiento de suelos, carcasas de teléfonos móviles o sillines.

Las láminas de capas compuestas según la invención, o las piezas moldeadas de plástico obtenidas a partir de éstas mediante inyección posterior, estampado posterior, espumado posterior o vertido posterior, se caracterizan por un altísimo brillo sedoso en profundidad. En particular, en el ensayo de exposición a la intemperie, en lo que respecta a la estabilidad frente a la intemperie y la constancia de color son superiores a los sistemas compuestos de plástico teñidos de forma convencional y como mínimo iguales a los lacados metálicos convencionales. Además, el color de estas piezas moldeadas se puede hacer coincidir sin problemas con el color de superficies metálicas lacas, lo que posibilita su utilización en la producción en serie.

Ejemplos

A) *Producción de preparados de pigmento según la invención*

Ejemplo 1

Una mezcla de 60 g de un metacrilato de polimetilo comercial (Lucryl KR 2006/1, BASF), 30 g del pigmento de color C.I. Pigment Blue 15:4 (diámetro de partícula medio de 0,05 a 0,2 μm), 180 g de acetona y 550 g de perlas de dióxido de circonio (SAZ, diámetro de 1 a 1,6 mm) se agitó durante 4 h en un recipiente de vidrio de 500 ml cerrado en una máquina agitadora Skandex.

Después de retirar los elementos de molienda, la dispersión de pigmento de color obtenida se añadió a una solución de 240 g del mismo PMMA en 1 l de acetona agitada con un agitador de palas. Después se añadieron 70 g de un pigmento de brillo basado en copos de aluminio revestidos con SiO_2 y Fe_2O_3 (diámetro de partícula medio (D_{50}) 17 μm; Variocrom Magic Gold L 1400; BASF) y se dispersaron en la dispersión de pigmento de color durante aproximadamente 15 minutos de forma cuidadosa, a bajas revoluciones.

A continuación, la dispersión de pigmento obtenida se aplicó por atomización en un secador de lecho fluidizado (diámetro del lecho fluidizado 150 mm, altura cilíndrica 500 mm) sobre 1,6 kg de granulado de PMMA para extrusión (longitud aproximadamente 3 mm, espesor de 1 a 3 mm, peso medio por partícula de granulado 0,015 g), que se fluidizó con 70 m^3/h de aire caliente a 70ºC, en 2 h (0,7 kg/h).

Se obtuvieron 1.997 g de un preparado de pigmento en PMMA con un contenido de un 3,5% en peso de pigmento de brillo y un 1,5% en peso de pigmento de color en forma de un granulado suelto resistente a la abrasión con un diámetro de 2 a 4 mm.

Ejemplo 2

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero como pigmento de color se utilizaron 30 g de C.I. Pigment Red 179 (diámetro de partícula medio de 0,01 a 0,1 μm) y como pigmento de brillo se utilizaron 70 g de copos de aluminio (diámetro de partícula medio de 10 a 12 μm; Stapa Hydrolux® 2192; Eckart).

Se obtuvieron 1.993 g de un preparado de pigmento en PMMA con un contenido de un 3,5% en peso de pigmento de brillo y un 1,5% en peso de pigmento de color en forma de un granulado suelto resistente a la abrasión con un diámetro de 2 a 4 mm.

Ejemplo 3

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero como pigmento de brillo se utilizaron 70 g de los copos de aluminio del Ejemplo 2.

Se obtuvieron 1.998 g de un preparado de pigmento en PMMA con un contenido de un 3,5% en peso de pigmento de brillo y un 1,5% en peso de pigmento de color en forma de un granulado suelto resistente a la abrasión con un diámetro de 2 a 4 mm.

Ejemplo 4

Se procedió análogamente al Ejemplo 1, pero como pigmento de color se utilizaron 30 g de C.I. Pigment Blue 60 (diámetro de partícula medio de 0,1 a 0,5 μm) y como pigmento de brillo se utilizaron 70 g de copos de mica revestidos con TiO_2 (diámetro de partícula medio de 10 a 60 μm; Iriodin 100 Silberperl; Merck).

Se obtuvieron 1.995 g de un preparado de pigmento en PMMA con un contenido de un 3,5% en peso de pigmento de brillo y un 1,5% en peso de pigmento de color en forma de un granulado suelto resistente a la abrasión con un diámetro de 2 a 4 mm.

Ejemplo 5

Una mezcla de 120 g de un copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico comercial (ASA; Luran S; BASF), 59,9 g del pigmento de color C.I. Pigment Red 179 del Ejemplo 4, 0,1 g de C.I. Pigment Black (Printex® 60; Degussa), 360 g de acetona y 1,1 kg de perlas de dióxido de circonio (SAZ, diámetro de 1 a 1,6 mm) se agitó durante 4 h en un recipiente de vidrio de 1 l cerrado en una máquina agitadora Skandex.

Después de retirar los elementos de molienda, la dispersión de pigmento de color obtenida se añadió a una solución de 180 g del mismo copolímero ASA en 800 g de acetona agitada con un agitador de palas. Después se añadieron 40 g del pigmento de brillo basado en copos de mica revestidos con TiO_2 del Ejemplo 4 y se dispersaron en la dispersión de pigmento de color durante aproximadamente 15 minutos de forma cuidadosa, a bajas revoluciones.

A continuación, la dispersión de pigmento obtenida se pulverizó análogamente al Ejemplo 1 sobre 1,6 kg del granulado de PMMA del Ejemplo 1.

Se obtuvieron 1.996 g de un preparado de pigmento con un contenido de un 2% en peso de pigmento de brillo y un 3% en peso de pigmento de color en forma de un granulado suelto resistente a la abrasión con un diámetro de 2 a 4 mm.

B) *Utilización de los preparados de pigmento según la invención*

Ejemplo 6

Se produjeron láminas de capas compuestas con la siguiente estructura:

(1) Capa de sustrato: capa de 600 μm de espesor de un copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico comercial (ASA; Luran S; BASF).

(2) Capa intermedia de coloración: capa de 200 μm de espesor de un metacrilato de polimetilo comercial (PMMA; Lucryl; BASF) pigmentada con los preparados de pigmento de los Ejemplos 1 a 3 en cada caso al 2%.

(3) Capa cubriente: capa de 50 μm de espesor de un metacrilato de polimetilo comercial (PMMA; Lucryl; BASF).

Los componentes de las capas individuales (1) a (3) se fundieron y homogeneizaron, en cada caso, en una extrusora de husillo simple a una temperatura de 250 a 260ºC. Las corrientes de masa en fusión se dispusieron una sobre otra en un bloque de alimentación antes de la entrada en la boquilla de ranura ancha y se estiraron a la anchura de la boquilla (1,2 m) en forma de una lámina de capas compuestas.

Se obtuvieron láminas de capas compuestas muy brillantes con excelentes propiedades de embutición profunda. El aspecto del color de estas láminas era comparable al de los lacados correspondientes. Los valores CIELAB Hue (ángulo de color en º), C* (cromaticidad) y L (luminosidad) de las láminas teñidas con los preparados de pigmento de los Ejemplos 1 a 3 se midieron con un fotómetro gonioespectral Multiflash (firma Optronik) con una diferencia angular de 25º, 45º, 70º o 110º con respecto al ángulo de brillo utilizando iluminante patrón D65, y los resultados se resumen en la Tabla 1.

Ejemplo 7

Se produjeron láminas de capas compuestas con la siguiente estructura:

(1') Capa de sustrato pigmentada: capa de 900 μm del copolímero de acrilonitrilo-estireno-éster acrílico del Ejemplo 6, pigmentada al 2% con el preparado de pigmento del Ejemplo 5.

(3) Capa cubriente: capa de 50 μm, compuesta como la capa (3) del Ejemplo 6.

La producción de la lámina de capas compuestas se llevó a cabo análogamente al Ejemplo 6.

Se obtuvo una lámina de capas compuestas muy brillantes y sin "nubes", con excelentes propiedades de embutición profunda. El aspecto del color de esta lámina era comparable al de los lacados correspondientes. Sobre todo, el brillo perlino en profundidad ("efecto mica"), característico de un lacado con pigmentos de brillo en base a un sustrato transparente, se mantuvo invariable.

Para comparar (V) se produjo una lámina de capas compuestas cuya capa de sustrato pigmentada (1') se tiñó utilizando un concentrado de los pigmentos utilizados en el Ejemplo 5 (también pigmentación al 2%) producido de forma convencional de acuerdo con el método Coldfeed en una extrusora de doble husillo.

La lámina de capas compuestas obtenida tenía un color más débil, más claro y esencialmente menos brillante. Sobre todo ya no se observaba el efecto mica a causa del deterioro del pigmento de brillo durante su incorporación en el plástico.

Los valores CIELAB de las dos láminas de capas compuestas se midieron análogamente al Ejemplo 6. Los resultados también se resumen en la Tabla 1.

Además se comprobó la estabilidad frente a la intemperie de la lámina de capas compuestas producida en el Ejemplo 7 y, para comparar, de lacados pigmentados de color rojo (laca de reparación VL1 y laca OEM VL2) según ISO 4892-2A. En la Tabla 2 se muestran los resultados obtenidos después de 500 h y 1.000 h de exposición a la intemperie, colorimetría según DIN 53236 (45/0º y difuso 8º; indicación como desviación de color dE total, con respecto a la colorimetría antes de comenzar la exposición a la intemperie) y medida del brillo según DIN 67530 (20º).

La lámina de capas compuestas presentaba en la medida en difuso 8º una desviación de color comparable a los lacados. Sin embargo, en la medida a 45/0º, la desviación de color de la lámina de capas compuestas era claramente menor. El brillo de la lámina de capas compuestas no varió, pero el brillo de los lacados disminuyó claramente.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Preparado de pigmento Ejemplo	Hue [º]	C*	L	Hue [º]	C*	L	Hue [º]	C*	L	Hue [º]	C*	L
	Ángulo de medida 25º			Ángulo de medida 45º			Ángulo de medida 70º			Ángulo de medida 110º		
1	299,8	18,9	50,4	278,3	18,3	24,0	260,4	14,1	17,7	243,2	13,3	14,5
2	19,5	30,3	53,3	27,8	26,2	32,6	34,6	25,7	23,7	38,8	26,8	19,9
3	225,6	38,9	59,6	240,4	30,0	33,3	254,2	23,1	22,7	262,0	22,5	18,3
5	27,6	46,8	28,4	28,5	42,4	22,3	28,7	39,4	20,1	30,1	40,5	19,8
V	23,9	38,4	33,1	24,9	36,7	29,8	24,6	36,1	26,8	25,9	37,9	24,5

Tabla 2

	dE total (45/0º)		dE total (difuso 8º)		Brillo		
	500 h	1.000 h	500 h	1.000 h	0 h	500 h	1.000 h
Lámina del Ejemplo 7	0,2	0,7	0,6	0,6	78	78	78
VL1	2,8	2,6	0,2	0,6	72	70	65
VL2	1,9	2,4	0,7	0,8	80	64	66

ES 2 272 571 T3

REIVINDICACIONES

1. Preparados de pigmento en forma de granulado que se pueden obtener mediante

a) dispersión de como mínimo dos pigmentos (A) diferentes entre sí en una solución de un polímero termoplástico (B) en un disolvente orgánico en presencia o ausencia de un agente dispersante (C) y

b) aplicación de la dispersión producida en el paso a) en forma de una capa sobre un granulado de un polímero termoplástico (B') que corresponde al polímero (B) o es diferente del mismo, eliminando al mismo tiempo el disolvente.

2. Preparados de pigmento según la reivindicación 1, que contienen como componente (A) al menos dos pigmentos del grupo de los pigmentos orgánicos e inorgánicos cromáticos, blancos y negros, pigmentos de brillo y pigmentos de cristal líquido.

3. Preparados de pigmento según la reivindicación 1 ó 2, que contienen como componente (A) al menos un pigmento de brillo y al menos un pigmento cromático o negro transparente.

4. Preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 3, que contienen como componentes (B) y (B') uno o más polímeros termoplásticos del grupo de resinas acrílicas, polímeros de estireno, polímeros vinílicos, policarbonatos, poliamidas, poliésteres y poliuretanos termoplásticos.

5. Preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 4, que contienen entre un 0,1 y un 40% en peso del componente (A), entre un 60 y un 99,9% en peso de los componentes (B) y (B') y entre un 0 y un 8% en peso del componente (C).

6. Procedimiento para la producción de preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque

a) los pigmentos (A) se dispersan en una solución del polímero (B) en un disolvente orgánico en presencia o ausencia de un agente dispersante (C) y

b) la dispersión producida en el paso a) se aplica en forma de una capa sobre un granulado del polímero (B') eliminando al mismo tiempo el disolvente.

7. Procedimiento según la reivindicación 6, **caracterizado** porque los pigmentos (A) se dispersan sucesivamente en la solución del polímero (B), en caso dado utilizando métodos de dispersión diferentes.

8. Procedimiento para el teñido de masas de moldeo de plástico, **caracterizado** porque los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5 se incorporan en las masas de moldeo de plástico.

9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se utiliza para el teñido de láminas, placas, perfiles, piezas moldeadas, piezas de fundición inyectada y fibras.

10. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado** porque se utiliza para el teñido de la capa de coloración de placas y láminas de capas compuestas.

11. Masas de moldeo de plástico teñidas con los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5.

12. Masas de moldeo de plástico según la reivindicación 11 basadas en plásticos de resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-sulfonas, polisulfonas, cloruro de polivinilo, poliéter-imideno, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenileno, polifenil éteres o sus mezclas, en caso dado pudiendo contener aditivos.

13. Láminas de capas compuestas que contienen como mínimo una capa de coloración teñida con los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5.

14. Láminas de capas compuestas según la reivindicación 13, que incluyen esencialmente y en este orden:

(1) como mínimo una capa de sustrato (1) que contiene polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-imidas, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenileno, polifenil éteres o mezclas de estos polímeros, si así se desea teñida con los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5;

(2) como mínimo una capa intermedia de coloración (2), que contiene masas de moldeo de plástico de resinas acrílicas, polímeros de estireno, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-sulfonas, polisulfonas, cloruro de polivinilo, poliuretanos o sus mezclas, teñida con los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5; y

(3) como mínimo una capa cubriente traslúcida o transparente (3), que contiene poli(met)acrilatos, poli(met) acrilatos resistentes a los golpes, (co)polímeros de flúor, polímeros ABS, policarbonatos, tereftalato de polietileno, copolímeros SAN o sus mezclas.

15. Láminas de capas compuestas según la reivindicación 13, que incluyen esencialmente y en este orden:

(1) como mínimo una capa de sustrato de coloración (1') que contiene polímeros ASA, polímeros ABS, policarbonatos, poliésteres, poliamidas, poliéter-imidas, poliéter-cetonas, sulfuros de polifenileno, polifenil éteres o sus mezclas, teñida con los preparados de pigmento según las reivindicaciones 1 a 5; y

(2) como mínimo una capa cubriente traslúcida o transparente (3), que contiene poli(met)acrilatos, poli(met) acrilatos resistentes a los golpes, (co)polímeros de flúor, polímeros ABS, policarbonatos, tereftalato de polietileno, copolímeros SAN o sus mezclas.

16. Láminas de capas compuestas según la reivindicación 14 ó 15, que contienen una capa de sustrato formada por polímeros ASA o por una mezcla de polímeros ASA y policarbonatos.

17. Piezas moldeadas de plástico que incluyen esencialmente una lámina de capas compuestas según las reivindicaciones 14 a 16 que delimita como mínimo una superficie de la pieza moldeada de plástico y está unida a través de la superficie de sustrato con el material de plástico producido por estampado posterior, inyección posterior, vertido posterior o espumado posterior.

18. Piezas moldeadas de plástico según la reivindicación 17, que consisten en piezas interiores y/o exteriores de carrocerías de automóviles, carcasas de aparatos domésticos y aparatos eléctricos, soportes de baterías, sillines, revestimientos de fachadas, carcasas de teléfonos móviles o revestimientos de suelos.