



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 044**

51 Int. Cl.:  
**B29C 45/14** (2006.01)  
**C09D 1/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07819095 .6**  
96 Fecha de presentación : **18.10.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2086739**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **12.08.2009**

54 Título: **Láminas deformables impresas.**

30 Prioridad: **31.10.2006 DE 10 2006 051 897**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.06.2011**

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Weikard, Jan;**  
**Meyer, Klaus;**  
**Braun, Hans;**  
**Künzel, Roland;**  
**Luehmann, Erhard;**  
**Rappen, Diethelm y**  
**Stoeckel, Nicolas**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 044 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

## Láminas deformables impresas

La presente invención se refiere a láminas, a un procedimiento para imprimir estas láminas, al curado de capas aplicadas con procedimientos de impresión y a cuerpos moldeados fabricados a partir de éstas.

- 5 Se conocen procedimientos en los que inicialmente una lámina de plástico se recubre sobre un gran área mediante procedimientos de barnizado usuales como rasquetado, pulverización o inmersión, el recubrimiento se seca casi libre de adherencia mediante secado físico o curado parcial. Dado el caso, después de proteger la lámina recubierta mediante otra lámina protectora laminada o pegada por capas, la lámina puede entonces deformarse a elevadas temperaturas. Este concepto ofrece muchas posibilidades para la fabricación, por ejemplo, de accesorios para
- 10 vehículos mediante procesadores de plásticos, en la que la etapa más costosa de barnizado de las piezas tridimensionales podría sustituirse por un recubrimiento más sencillo de un sustrato plano.

- Como regla general, unas buenas propiedades superficiales presuponen una alta densidad de reticulación del recubrimiento. Pero altas densidades de reticulación conducen a un comportamiento termoendurecible con grados máximos posibles de estiramiento de solo algún porcentaje, de manera que el recubrimiento tiende a la formación de fisuras durante el proceso de transformación. Este obvio conflicto entre la alta densidad de reticulación necesaria y
- 15 el alto grado de estiramiento deseado puede resolverse de diferentes formas, por ejemplo, realizando el curado en dos etapas, antes y después de la transformación.

Esto puede realizarse, por ejemplo, mediante secado/curado según dos mecanismos diferentes.

- El documento EP-A 0 819 516 describe un procedimiento para barnizar un objeto durante un proceso de transformación mediante una lámina de barniz curable con radiación deformable. A este respecto es desventajoso que, debido a la baja temperatura de transición vítrea, la resistencia a la adherencia de la lámina barnizada antes de la deformación y el postcurado no se produzcan en un grado suficiente. Esto perjudica considerablemente la manipulación antes del curado final y es muy desventajoso para la aplicación industrial ya que tales láminas no pueden, por ejemplo, enrollarse o solo puede hacerse usando láminas protectoras, ya que si no se adhieren entre sí.
- 25 Además, excepto la temperatura de transición vítrea y la mención de las clases de polímeros ("fosfacenos, uretanos, acrilatos"), de este estado de la técnica no puede sacarse cómo deben proporcionarse los componentes de un sistema de barniz para hacer posible la deformabilidad termoplástica y el comportamiento termoendurecible, especialmente resistencias a la intemperie y al rayado después del curado final. Además, no se mencionan los grados de estiramiento que pueden alcanzarse.

- 30 El documento WO 00/63015 describe también una lámina deformable recubierta que puede curarse mediante radiación. Mediante la adición de componentes poliméricos con una temperatura de transición vítrea superior a 40 °C se consigue una resistencia a la adherencia mejorada antes de la deformación. Láminas similares también se describen en los documentos WO 2005/080484, WO 2005/099943, WO 2005/118689, WO 2006/048109. Sin embargo, en ningún caso se realiza el recubrimiento mediante procedimientos de impresión.

- 35 La aplicación de los recubrimientos se realiza en todos los procedimientos conocidos mediante procedimientos de barnizado habituales que no son adecuados para la fabricación de superficies pequeñas y/o decoraciones multicolores y/o son poco económicos.

- El documento EP-A 0 688 839 describe tintas de serigrafía flexibles resistentes a altas temperaturas basadas en un aglutinante de policarbonato especial. Tales tintas de serigrafía se usan, por ejemplo, para imprimir láminas deformables que también pueden inyectarse en la parte posterior. El documento EP-A 0 691 201 enseña un procedimiento correspondiente. Los recubrimientos aplicados mediante procedimientos de impresión son inferiores a los recubrimientos reticulados convencionales debido a la falta de reticulación en cuanto a la resistencia química y mecánica.
- 40

- En resumen, puede observarse que por el estado de la técnica no se conoce ningún procedimiento para la fabricación de láminas impresas deformadas que satisfaga las siguientes condiciones previas:
- 45

- 1) Aplicación sencilla con procedimientos de impresión habituales sobre una lámina o un material compuesto de láminas
  - 2) Secado térmico y dado el caso curado mediante un mecanismo de poliadición que conduce a una lámina impresa termoplástica resistente a la adherencia que puede deformarse con las herramientas correspondientes.
  - 3) Curado final del recubrimiento aplicado mediante procedimientos de impresión sobre la lámina deformada mediante radiación actínica, consiguiéndose propiedades de resistencia del recubrimiento que también pueden conseguirse mediante el barnizado convencional de objetos ya moldeados.
- 50

Proporcionar un procedimiento de este tipo es parte del objetivo en el que se basa la presente invención.

Por tanto, también es objeto de la invención un procedimiento para la fabricación de láminas impresas deformadas en el que

5 A) opcionalmente se imprime una lámina termoplástica o lámina de material compuesto con uno o varios agentes de recubrimiento cromóforos (tintas de imprenta a) y a continuación se seca y/o se cura dando el recubrimiento a\*), eligiéndose el agente de recubrimiento a) y las condiciones de secado/curado de forma que el recubrimiento a\*) sea termoplástico,

B) la lámina o lámina de material compuesto dado el caso impresa según A) se imprime con al menos un agente de recubrimiento b) que contiene constituyentes curables con radiación actínica,

10 C) a continuación el agente de recubrimiento b) se seca y/o se cura sin la acción de radiación actínica dando un recubrimiento b\*) resistente a la adherencia y termoplástico, eligiéndose los constituyentes del agente de recubrimiento b) y el aglutinante contenido por su influencia sobre la temperatura de transición vítrea del recubrimiento b\*) secado o secado y curado en la etapa C) de forma que ésta ascienda a al menos 35 °C,

15 D) la lámina recubierta se deforma mediante deformación térmica como embutición profunda, embutición profunda a vacío, compresión, deformación por soplado y/o deformación a alta presión,

E) el recubrimiento b\*) se cura mediante la acción de radiación actínica dando una capa termoendurecible y

F) opcionalmente la lámina se inyecta en la parte posterior con plásticos termoplásticos o se espuma en la parte posterior con plásticos de uno o varios componentes.

Opcionalmente, las etapas E) y F) también pueden realizarse en orden inverso.

20 También son objeto de la invención las láminas deformadas fabricadas según el procedimiento según la invención en las etapas A)-E), así como los cuerpos moldeados fabricados en las etapas A)-F).

### **Etapa A**

25 La lámina que va a usarse según la invención debe poseer, además de los requisitos de resistencia generales, sobre todo la deformabilidad térmica necesaria. Por tanto, fundamentalmente son adecuados polímeros termoplásticos como ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PP-EPDM y UP (abreviaturas según DIN 7728T1), así como sus mezclas, además de láminas de material compuesto construidas a partir de dos o más capas de estos plásticos. En general, las láminas que van a usarse según la invención también pueden contener fibras o tejidos de refuerzo, siempre y cuando éstos no perjudiquen ni hagan imposible la deformación termoplástica deseada.

30 Son especialmente adecuados poliuretanos termoplásticos, poli(metacrilato de metilo) (PMMA), así como variantes modificadas de PMMA, además de PC, ASA, PET, PP, PP-EPDM y ABS.

35 La lámina se usa preferiblemente en un espesor de 50 a 5000 µm, con especial preferencia de 200 a 2000 µm. Opcionalmente, el polímero de la lámina puede contener aditivos y coadyuvantes de proceso para la fabricación de láminas como, por ejemplo, estabilizadores, plastificantes, cargas como fibras y colorantes. La cara de la lámina prevista para el recubrimiento, así como la otra cara de la lámina, pueden ser lisas o presentar una estructura superficial, prefiriéndose una superficie lisa de la cara que va a recubrirse.

40 En el reverso de la lámina, es decir, en la superficie sobre la que no se aplica el agente de recubrimiento, puede estar aplicada opcionalmente una capa de adhesivo térmicamente deformable. Para esto son preferiblemente adecuados, dependiendo de la manera de proceder, adhesivos termofusibles o adhesivos de curado con radiación. Adicionalmente, sobre la superficie de la capa adhesiva todavía puede aplicarse una lámina protectora que también sea térmicamente deformable. Además, es posible proveer la lámina en el reverso con materiales de soporte como tejidos que, sin embargo, deben ser deformables en el grado deseado.

45 Los agentes de recubrimiento a) son, por ejemplo, tintas de imprenta que en el estado secado/curado a\*) son termoplásticas y, por tanto, en la etapa de procedimiento D) pueden deformarse sin formación de fisuras ni empeoramiento de las propiedades ópticas con la lámina. Por tanto, como aglutinantes para la tinta de imprenta son adecuados nitrocelulosa en combinación con plastificantes, poliuretanos termoplásticos, poliésteres termoplásticos, policarbonatos termoplásticos, poli(met)acrilatos termoplásticos. En la elección del aglutinante adecuado su temperatura de transición vítrea debe elegirse de forma que ésta se encuentre por encima de la temperatura de transición vítrea de la lámina o de la de la capa de la lámina de material compuesto que va a recubrirse, pero no obstante lo suficientemente baja para que sea posible una deformación sin problemas en la etapa D). En un termoconformado sencillo, la temperatura de transición vítrea de la lámina y el recubrimiento a\*) debe encontrarse por debajo de la temperatura ajustada en la herramienta durante el termoconformado. Por tanto, la selección del aglutinante para a) para el procedimiento de deformación deseado puede ser determinada por el experto en sencillos experimentos.

Agentes de recubrimiento a) adecuados pueden presentarse de forma que contengan disolventes, en forma libre de disolvente o ser acuosos. Además de los aglutinantes pueden estar contenidos otros constituyentes habituales para tintas de imprenta, por ejemplo, colorantes, pigmentos de efecto, cargas, aditivos, catalizadores, iniciadores y/o estabilizadores. Preferiblemente, a) contiene al menos un colorante.

- 5 Para aplicar a) sobre la lámina, la lámina puede dado el caso pretratarse. Pretratamientos habituales comprenden la limpieza con disolventes o productos de limpieza acuosos, la activación mediante la aplicación de llama, radiación UV, tratamiento corona, por plasma o el tratamiento con gas ionizado como, por ejemplo, aire ionizado, para reducir la incursión de polvo.

Tintas de imprenta especialmente adecuadas se describen, por ejemplo, en el documento EP-A 0 688 839.

- 10 Tintas de imprenta especialmente adecuadas pueden obtenerse, por ejemplo, de la empresa Pröll KG, Weißenburg, GE, con el nombre Noriphan® HTR.

- 15 Procedimientos de impresión adecuados para aplicar a) son conocidos, fundamentalmente son todos los procedimientos de impresión como impresión tipográfica, impresión en huecograbado, impresión flexográfica, impresión offset, serigrafía, impresión con tampón, impresión por chorro de tinta e impresión láser. Se prefieren la serigrafía y la impresión láser, se prefiere especialmente la serigrafía.

A continuación de la impresión, el recubrimiento a) se seca y/o se cura mediante procedimientos habituales, prefiriéndose un secado puro sin curado (mediante reticulación química).

- 20 Para generar láminas impresas multicolores es posible aplicar varias tintas de imprenta a<sub>1</sub>-a<sub>n</sub>) distintas al mismo tiempo, por ejemplo, mediante impresión por chorro de tinta o impresión láser o sucesivamente, por ejemplo, mediante serigrafía y secarlas/curarlas.

### **Etapa B**

- 25 Para aplicar el recubrimiento b) en la etapa de procedimiento B), la lámina dado el caso impresa según A) puede pretratarse inicialmente. Pretratamientos habituales comprenden la limpieza con disolventes o productos de limpieza acuosos, la activación mediante la aplicación de llama, radiación UV, tratamiento corona, por plasma o el tratamiento con gas ionizado como, por ejemplo, aire ionizado, para reducir la incursión de polvo.

- 30 Entonces, la lámina se imprime con al menos un agente de recubrimiento b) que contiene constituyentes curables con radiación actínica. El agente de recubrimiento b) se proporciona a este respecto de forma que en la etapa C) se seque o se seque y se cure dando un recubrimiento b\*) resistente a la adherencia. Por tanto, los constituyentes del agente de recubrimiento b), especialmente el aglutinante contenido, deben elegirse por su influencia sobre la temperatura de transición vítrea del recubrimiento b\*) secado o secado y curado en la etapa C) de forma que ésta ascienda a al menos 35 °C, preferiblemente a 40 °C o más. A este respecto es aplicable que cuanto mayor sea la temperatura de transición vítrea de b\*), mejor será la resistencia a la adherencia. Al mismo tiempo, para garantizar una buena deformabilidad en la etapa D), la temperatura de transición vítrea de b\*) no deberá ser esencialmente mayor, es decir, como máximo 10 °C, preferiblemente solo 5 °C mayor que la temperatura de transición vítrea de la lámina o de la capa superior de la lámina de material compuesto.

- 35 Por secado, también llamado curado físico, el experto entiende el curado con emisión del disolvente a temperatura ambiente o preferiblemente a temperatura elevada. A este respecto, el peso molecular y la naturaleza química de las moléculas del aglutinante permanecen invariables, no obstante se produce una reticulación física de las moléculas de las cadenas entre sí, por ejemplo, mediante enmarañamiento o formación de puentes de hidrógeno de manera que pueda obtenerse una superficie de barniz resistente a la adherencia seca. En el caso de barnices de dispersión o sustancias de recubrimiento basadas en la dispersión, el curado físico se realiza mediante coalescencia de las partículas del agente de recubrimiento, emitiéndose también a temperatura ambiente o preferiblemente a temperatura elevada el disolvente, en la mayoría de los casos agua, y las partículas de dispersión confluyen dando un recubrimiento que con la emisión completa del disolvente también puede formar una superficie de barniz resistente a la adherencia seca.

Agentes de recubrimiento b) acuosos secantes adecuados contienen como aglutinante al menos un constituyente curable con radiación actínica. Aglutinantes adecuados son dispersiones de poliuretano de curado UV, dispersiones de poliacrilato de curado UV, así como sus combinaciones entre sí y con monómeros de curado UV, además son adecuadas combinaciones de dispersiones de poliuretano de curado UV con dispersiones de poliacrilato.

- 50 Aglutinantes comerciales adecuados pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre Lux® de Alberdingk & Boley GmbH, Krefeld, GE, especialmente los productos Lux 1613, 241, 285, 331, 460, 480; además Laromer® de BASF AG, Ludwigshafen, GE, especialmente los productos LR 8949, 8983, 9005; además Bayhydrol® UV de Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, GE, especialmente Bayhydrol® UV 2282, VP LS 2317, VP LS 2280 y XP 2629; además Ucecoat® de Cytec Surface Specialities SA/NV, Bruselas, BE, especialmente Ucecoat® 7571, 7770, 7772, 7773, 7825 y 7849.

La preparación de dispersiones de curado UV con secado físico antes de un curado UV se describe, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP-A 0 753 531, así como EP-A 0 942 022.

5 Agentes de recubrimiento b) que contienen disolventes adecuados contienen aglutinantes curables con radiación actínica. Como constituyentes de los aglutinantes son adecuados, por ejemplo, (met)acrilatos de uretano, (met)acrilatos de poliéster, epoxi(met)acrilatos y polímeros (met)acrilados como poli(acrilatos). Productos adecuados poseen la influencia anteriormente descrita sobre la temperatura de transición vítrea. Se prefieren (met)acrilatos de uretano.

10 La preparación de (met)acrilatos de uretano adecuados con altas temperaturas de transición vítrea se describe detalladamente, por ejemplo, en las solicitudes de patente EP-A 1 448 735, así como EP-A 1 541 649. El documento EP-A 1 448 735 describe a este respecto la preparación de (met)acrilatos de uretano de temperaturas de transición vítrea adecuadas y baja viscosidad de fusión y su uso en barnices en polvo. Estos productos pueden usarse en disolventes orgánicos adecuados disueltos como aglutinantes para agentes de recubrimiento b) adecuados. Otros productos son los acrilatos de uretano mencionados en los documentos WO 2005/080484, WO 2005/099943, WO 2005/118689, WO 2006/048109.

15 Se conocen (met)acrilatos de poliéster adecuados. Especialmente son adecuados productos que se ofrecen como aglutinantes para barnices en polvo de curado UV disueltos en disolventes orgánicos, por ejemplo, Uvecoat® 2300 y 3003 de Cytec Surface Specialities BV/NV, Bruselas, BE.

20 También se conocen polímeros (met)acrilados adecuados de monómeros vinílicos. Especialmente adecuados son productos con una temperatura de transición vítrea superior a 40 °C. Por ejemplo, Ebecryl® 1200 de Cytec Surface Specialities BV/NV, Bruselas, BE.

Además del puro secado físico, el recubrimiento b) puede secarse preferiblemente físicamente en la etapa C) y curarse adicionalmente dando b\*).

25 Por curado químico entiende el experto el curado mediante reticulación química de las moléculas contenidas en el agente de recubrimiento a temperatura ambiente o temperatura elevada. El curado se realiza preferiblemente mediante poliadición.

30 Si, además del secado físico, el recubrimiento b) se cura adicionalmente químicamente, debe prestarse atención en que la densidad de reticulación en b\*) no sea demasiado alta, ya que si no la deformabilidad de b\*) es demasiado baja en la etapa D). Por tanto, se prefiere construir cadenas esencialmente de alto peso molecular mediante el curado químico. Correspondientemente, los componentes y/o sus proporciones en b) se eligen de forma que en el sentido de la deformación D) solo tenga lugar una baja reticulación en el curado C).

El agente de recubrimiento b) químicamente curable puede usarse tanto disuelto al 100 %, en forma sólida o líquida, disuelto en disolventes orgánicos, como también disuelto y/o emulsionado en fase acuosa.

Por tanto, el agente de recubrimiento b) contiene:

35 1) uno o varios compuestos que contienen al menos una función I) química adecuada para la poliadición con el componente 2) que

1.1) no contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados y/o

1.2) contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados

2) uno o varios compuestos que contienen al menos una función II) química adecuada para la poliadición con el componente 1) y distinta de I) que

40 2.1) no contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados y/o

2.2) contienen dobles enlaces etilénicamente insaturados

y opcionalmente:

3) compuestos etilénicamente insaturados que no presentan funciones químicas adecuadas para la poliadición

45 4) fotoiniciadores

5) colorantes, pigmentos, aditivos como estabilizadores, catalizadores y otros coadyuvantes y aditivos, así como disolventes

6) polímeros no funcionales y/o cargas,

presentando al menos uno de los componentes 1-3) grupos etilénicamente insaturados.

El contenido de grupos etilénicamente insaturados tiene una influencia esencial sobre las propiedades de resistencia que pueden alcanzarse del recubrimiento curado con radiación. Por tanto, se prefiere usar al menos un contenido de 0,5 moles de grupos etilénicamente insaturados por kg de sólido del agente de recubrimiento. Sistemas especialmente resistentes contienen al menos 1,0 mol, especialmente al menos 1,5 moles por kg.

5 Las funciones I) y II) químicas adecuadas para la poliadición son fundamentalmente todas las funciones normalmente usadas en la tecnología de los recubrimientos. Especialmente son adecuadas hidroxilo de isocianato, tiol, amina y/o uretano, epóxido de carboxilato, melamina-hidroxilo e hidroxilo de carbamato. Además, son adecuadas carbodiimidias y/o poliaziridinas junto con funciones correspondientemente reactivas. Como función I) se prefieren muy especialmente isocianatos, además de como función II) hidroxilo, aminas primarias y/o secundarias, así como asparaginato.

10 Como isocianatos I) se usan di o poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos y cicloalifáticos. También pueden usarse mezclas de aquellos di o poliisocianatos. Ejemplos de di o poliisocianatos adecuados son butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4- y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos y sus mezclas de contenido isomérico discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, los ciclohexanodimetildiisocianatos isoméricos, 1,4-fenilendiisocianato, 2,4- y/o 2,6-tolulendiisocianato, 1,5-naftilendiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetano-4,4',4"-trisisocianato o sus derivados con estructura de uretano, urea, carbodiimida, acilurea, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintrona, uretdiona, iminooxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren poliisocianatos basados en diisocianatos oligomerizados y/o derivatizados que se liberaron del diisocianato en exceso por procedimientos adecuados, especialmente los de hexametildiisocianato, isoforondiisocianato y los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas. Se prefieren isocianuratos oligoméricos, uretdionas, alofanatos e iminooxadiazindionas de IPDI, de IPDI y/o los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos, así como sus mezclas. Se prefieren especialmente los isocianuratos oligoméricos, uretdionas y alofanatos de IPDI, así como los isocianuratos oligoméricos de los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos.

25 También es posible usar los isocianatos I) previamente mencionados parcialmente convertidos con compuestos etilénicamente insaturados reactivos con isocianatos. Para esto se usan preferiblemente derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidias, así como éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos, éstos son con especial preferencia acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianatos. Como acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales se consideran, por ejemplo, compuestos como (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone<sup>®</sup> M100 (Dow, EE.UU.), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxil-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o tetra(met)acrilatos hidroxifuncionales de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas. Además, son adecuados compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianatos solos o en combinación con los compuestos monoméricos previamente mencionados.

40 La reacción de los isocianatos con los componentes reactivos con isocianatos puede realizarse según procedimientos conocidos por uretanización y/o alofanatización.

Como compuestos del componente 1.1) pueden usarse por separado o en mezclas discretionales todos los di o poliisocianatos 1) previamente mencionados que no presentan funciones etilénicamente insaturadas.

45 Como compuestos del componente 1.2) pueden usarse por separado o en mezclas discretionales todos los compuestos 1) previamente mencionados que presentan al menos un grupo isocianato y presentan adicionalmente al menos una función etilénicamente insaturada que reacciona con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización bajo la acción de radiación actínica.

50 Para conseguir un buen secado físico, además del curado en la etapa C), se prefiere que el componente 1) contenga una alta proporción de unidades estructurales aromáticas y/o cicloalifáticas, con especial preferencia de unidades estructurales cicloalifáticas, lo que puede lograrse especialmente mediante la elección de los compuestos de isocianato correspondientes.

Los compuestos reactivos con isocianatos 2) son compuestos monoméricos, oligoméricos o poliméricos, así como mezclas de uno o varios de estos compuestos.

55 Compuestos adecuados del componente 2) son dioles, trioles y/o polioles superiores alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos de bajo peso molecular de cadena corta, es decir, que contienen 2 a 20 átomos de carbono. Ejemplos de dioles son etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodiolos isoméricos de posición, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), (éster 2,2-

dimetil-3-hidroxi-propílico de) ácido 2,2-dimetil-3-hidroxi-propiónico. Ejemplos de trioles adecuados son trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerina. Alcoholes de mayor funcionalidad adecuados son ditrimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol o sorbitol. Se prefieren dioles alifáticos, de manera muy especialmente preferida dioles cicloalifáticos.

5 También son adecuados polioles alifáticos y cicloalifáticos de mayor peso molecular como poliolésteres, polioléteres, poliolicarbonatos, resinas acrílicas hidroxifuncionales, poliuretanos hidroxifuncionales, resinas epoxídicas hidroxifuncionales o híbridos correspondientes (véase Römpp Lexikon Chemie, pág. 465-466, 10ª edición, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart). Se prefieren poliolésteres (ciclo)alifáticos y/o poliolicarbonatos (ciclo)alifáticos, se prefieren muy especialmente aquellos poliolésteres y/o poliolicarbonatos que contienen dioles alifáticos lineales ramificados.

10 Además, como compuestos del componente 2) pueden usarse por separado o en mezclas discrecionales todos los compuestos que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos y al menos una función insaturada que reacciona con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización bajo la acción de radiación actínica.

15 Preferiblemente se usan derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, así como éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos, éstos son con especial preferencia acrilatos y metacrilatos con al menos un grupo reactivo con isocianatos.

20 Como acrilatos o metacrilatos hidroxifuncionales se consideran, por ejemplo, compuestos como (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)-acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileno), mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona) como, por ejemplo, Tone<sup>®</sup> M100 (Dow, Schwalbach, GE), (met)acrilato de 2-hidroxi-propilo, (met)acrilato de 4-hidroxi-butilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los mono, di o tetraacrilatos hidroxifuncionales de alcoholes polihidroxílicos como trimetilolpropano, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas.

25 Además, son adecuados compuestos que contienen grupos acrilato y/o metacrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianatos solos o en combinación con los compuestos monoméricos previamente mencionados.

La preparación de poliésteracrilatos se describe en los documentos DE-A 4 040 290 (pág. 3, línea 25 - pág. 6, línea 24), DE-A-3 316 592 (pág. 5, línea 14 - pág. 11, línea 30) y P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 123 - 135.

30 También pueden usarse los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo en sí conocidos con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g o poliácridatos acrilados con contenidos de OH de 20 a 300 mg de KOH/g, así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo, así como mezclas con poliéster(met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliéster(met)acrilatos. Aquellos compuestos también se describen en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB Formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 2, 1991, SITA Technology, Londres pág. 37 - 56. Se prefieren poliésteracrilatos con funcionalidad hidroxilada definida.

40 Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan especialmente en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados. Además, se prefieren epoxiacrilatos con funcionalidad definida como se producen a partir de la reacción de un diácido dado el caso insaturado como ácido fumárico, ácido maleico, ácido hexahidroftálico o ácido adípico y (met)acrilato de glicidilo. Los poliácridatos acrilados pueden prepararse, por ejemplo, mediante reacción de poliácridatos con funcionalidad glicidilo con ácido (met)acrílico.

45 Como compuestos del componente 2.1) pueden usarse por separado o en mezclas discrecionales todos los compuestos 2) reactivos con isocianatos previamente mencionados que no presentan funciones etilénicamente insaturadas.

50 Como compuestos del componente 2.2) pueden usarse por separado o en mezclas discrecionales todos los compuestos 2) previamente mencionados que presentan al menos un grupo reactivo con isocianatos y adicionalmente al menos una función etilénicamente insaturada que reacciona con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización bajo la acción de radiación actínica.

55 Como componente 3) opcional pueden usarse los compuestos anteriormente mencionados que se usan en agentes de recubrimiento b) puramente físicamente secantes. También pueden reaccionar en una cantidad inferior, es decir, solo en aquellas cantidades que no puedan influir muy negativamente la resistencia a la adherencia después del secado C), otros compuestos monoméricos o poliméricos que llevan al menos un grupo funcional que reaccionan con compuestos etilénicamente insaturados por polimerización bajo la acción de radiación actínica y que no presentan ni grupos isocianato ni grupos reactivos con isocianatos.

Son adecuados derivados de ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados como acrilatos, metacrilatos, maleatos, fumaratos, maleimidias, acrilamidas, además de éteres vinílicos, éteres propenílicos, éteres alílicos y compuestos que contienen unidades de dicitropentadienilo. Se prefieren éteres vinílicos, acrilatos y metacrilatos, se prefieren especialmente acrilatos. Los ejemplos contienen los diluyentes reactivos conocidos en la tecnología del curado con radiación (véase Römpp Lexikon Chemie, pág. 491, 10ª edición, 1998, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart) o los aglutinantes conocidos en la tecnología del curado con radiación como poliéteracrilatos, poliésteracrilatos, acrilatos de uretano, epoxiacrilatos, acrilatos de melamina, acrilatos de silicona, acrilatos de policarbonato y poliácridatos acrilados.

Ésteres adecuados se obtienen normalmente mediante esterificación de alcoholes con 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente alcoholes polihidroxílicos con 2 a 20 átomos de carbono, con ácidos insaturados o cloruros de ácido insaturados, preferiblemente ácido acrílico y sus derivados. Para este fin pueden usarse los procedimientos de esterificación conocidos para el experto.

Componentes de alcohol adecuados en la esterificación son alcoholes monohidroxílicos como los butanoles, pentanoles, hexanoles, heptanoles, octanoles, nonanoles y decanoles isoméricos, además de alcoholes cicloalifáticos como isobornol, ciclohexanol y ciclohexanoles alquilados, dicitropentanol, alcoholes arilalifáticos como fenoxietanol y nonilfeniletanol, así como alcoholes tetrahidrofurfurílicos. También son adecuados alcoholes dihidroxílicos como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, dietilenglicol, dipropilenglicol, los butanodiolos isoméricos, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2-etilhexanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y tripropilenglicol. Alcoholes de mayor funcionalidad adecuados son glicerina, trimetilolpropano, ditrimetilolpropano, pentaeritritol o dipentaeritritol. Se prefieren dioles y alcoholes de mayor funcionalidad, se prefieren especialmente glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y 1,4-ciclohexanodimetanol.

Los fotoiniciadores 4) son iniciadores activables mediante radiación actínica que inician una polimerización por radicales de los grupos polimerizables correspondientes. Los fotoiniciadores son compuestos comercialmente comercializados en sí conocidos diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (de tipo I) son, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos, por ejemplo, benzofenonas en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. También son adecuados iniciadores (de tipo II) como benzoina y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster de ácido fenilgloxílico, canfoquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. También puede ser ventajoso usar mezclas de estos compuestos. El tipo y la concentración de fotoiniciador deben adaptarse de una forma conocida para el experto dependiendo de la fuente de radiación usada para el curado. Se describen más detalles, por ejemplo, en P. K. T. Oldring (Ed.), Chemistry & Technology of UV & EB formulations For Coatings, Inks & Paints, vol. 3, 1991, SITA Technology, Londres, pág. 61 - 328.

Como componente 5) pueden estar contenidos aditivos y/o coadyuvantes y/o disolventes habituales en la tecnología de los barnices, pinturas, tintas de imprenta, pastas para juntas y adhesivos.

Éstos son especialmente estabilizadores, agentes fotoprotectores como absorbentes de UV y aminas estéricamente impedidas (HALS), además de antioxidantes, así como coadyuvantes de barnices, por ejemplo, agentes antisedimentantes, antiespumantes y/o humectantes, agentes nivelantes, plastificantes, catalizadores, codisolventes y/o espesantes, así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. El uso de agentes fotoprotectores y los distintos tipos se describen a modo de ejemplo en A. Valet, Lichtschutzmittel für Lacke, Vincentz Verlag, Hannover, 1996.

Disolventes adecuados son, de acuerdo con los aglutinantes usados, así como el procedimiento de impresión, agua y/u otros disolventes usuales de la técnica de impresión. Ejemplos son acetona, acetato de etilo, acrilato de butilo, acetato de metoxipropilo, glicoles, agua, xileno o nafta disolvente de la empresa Exxon-Chemie como disolvente que contiene compuestos aromáticos, así como mezclas de los disolventes mencionados.

Como componente 6) pueden estar contenidos polímeros no funcionales y cargas para ajustar las propiedades mecánicas y ópticas. Para esto son adecuados todos los polímeros y cargas que son tolerables por y miscibles con el agente de recubrimiento. Los compuestos del componente 6) pueden usarse tanto como material a granel como también en forma de partículas con diámetros medios en el intervalo entre uno y 10000 nanómetros, preferiblemente en el intervalo de uno a 500 nanómetros, con especial preferencia en el intervalo de dos a 200 nanómetros.

Como aditivos de polímeros se consideran polímeros como, por ejemplo, poliácridatos, policarbonatos, poliuretanos, poliolefinas, poliéteres, poliésteres, poliamidas y poliureas.

Como cargas pueden usarse cargas minerales, fibras de vidrio y/o cargas metálicas como se usan en maneras de proceder usuales para los llamados barnizados metálicos.

Los procedimientos de impresión adecuados para aplicar b) son conocidos, fundamentalmente son todos los procedimientos de impresión como impresión tipográfica, impresión en huecograbado, impresión flexográfica, impresión offset, serigrafía, impresión con tampón, impresión digital como impresión por chorro de tinta e impresión láser. Se prefieren la serigrafía y la impresión láser, se prefiere especialmente la serigrafía. La tinta de imprenta b)

puede adaptarse, dependiendo del procedimiento de impresión, mediante la adición de disolventes o la selección de aditivos correspondientes, para el procedimiento de impresión según maneras de proceder en sí conocidas.

5 El propio procedimiento de impresión no ofrece ninguna particularidad metódica, excepto que la tinta de imprenta debe protegerse de la incidencia de radiación intensa (luz, luz UV) que puede desencadenar una polimerización de los grupos etilénicamente insaturados.

La aplicación del recubrimiento b) mediante un procedimiento de impresión ofrece la ventaja especial de que la lámina no debe imprimirse necesariamente en toda su superficie completa, sino solo en los sitios en los que se desea el recubrimiento según el uso posterior.

10 Dependiendo del tamaño de la lámina y del tamaño de la imagen de impresión deseada es posible aplicar en paralelo varias imágenes de impresión, las llamadas partes útiles, sobre un formato de impresión y procesarlas correspondientemente.

### **Etapa C) Secado/curado**

15 Después de la impresión, el disolvente y/o agua presente se eliminan según procedimientos usuales. Para este fin se trabaja especialmente con elevadas temperaturas en hornos y con aire en movimiento (hornos de convección, secadoras de chorro), así como radiación térmica (IR, NIR). Debe prestarse cuidadosa atención a que, debido a la elevada temperatura y/o la radiación térmica, no se desencadene una polimerización (reticulación) de los grupos etilénicamente insaturados en b), ya que esto perjudica la deformabilidad. Además, la máxima temperatura alcanzada debe elegirse lo suficientemente baja para que no se deforme incontroladamente la lámina o la lámina de material compuesto.

20 Después de la etapa de secado/curado, la lámina impresa puede enrollarse sin que se produzca la conglutinación del recubrimiento b\*) con el reverso de la lámina de sustrato. Pero también es posible cortar la lámina recubierta e introducir los recortes por separado o como pila al posterior procesamiento.

### **Etapa D) Deformación**

25 La lámina impresa se lleva a la forma final deseada mediante deformación térmica. Esto puede realizarse según procedimientos usuales como embutición profunda, embutición profunda a vacío, compresión, deformación por soplado (véase Lechner (Hrsg.) Makromolekulare Chemie, pág. 384 y siguientes, Verlag Birkenhäuser, Basilea, 1993), así como, preferiblemente, según técnicas de deformación a alta presión como se describen a modo de ejemplo en el documento EP-A 0 371 425. En éste último, la deformación se realiza a presiones superiores a 20 bar (2 MPa), preferiblemente superiores a 50 bar (5 MPa). La presión que va a aplicarse se determina especialmente por el espesor de la lámina que va a deformarse y la temperatura, así como por el material de la lámina usado. Dado el caso puede determinarse en sencillos ensayos preliminares.

35 En el procedimiento de deformación a alta presión es especialmente ventajoso que pueda trabajarse por debajo de la temperatura de reblandecimiento del material de la lámina, preferiblemente al menos 20 °C, con especial preferencia al menos 30 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento. Esta deformación "en frío" tiene la ventaja de que pueden usarse láminas más delgadas que conducen a un moldeado más exacto. Otra ventaja son tiempos de ciclo más cortos, así como una menor carga térmica del recubrimiento b\*).

### **Etapa E) Curado con radiación**

Después de la etapa de deformación, el recubrimiento b\*) de la lámina se cura finalmente mediante irradiación con radiación actínica.

40 Por curado con radiación actínica se entiende la polimerización por radicales de dobles enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados mediante radicales de iniciadores que se liberan mediante irradiación con radiación actínica, por ejemplo, de los fotoiniciadores anteriormente descritos.

45 El curado con radiación se realiza preferiblemente mediante acción de radiación de alta energía, es decir, radiación UV o luz del día, por ejemplo, luz de longitud de onda de 200 a 750 nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación de electrones, 90 a 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de media o alta presión pudiendo estar el vapor de mercurio modificado mediante dopaje con otros elementos como galio o hierro. También puede usarse láser, lámparas pulsadas, (conocidas por el nombre emisores de luz flash UV), lámparas de halógeno o emisores de excímeros. Los emisores pueden estar instalados en una posición fija de manera que el artículo que va a irradiarse se pasa por la fuente de radiación mediante un dispositivo mecánico, o los emisores pueden ser móviles y el artículo que va a irradiarse no cambia su posición durante el curado. La dosis de radiación normalmente suficiente para la reticulación durante el curado UV se encuentra en el intervalo de 80 a 5000 mJ/cm<sup>2</sup>.

La irradiación también puede realizarse dado el caso con exclusión de oxígeno, por ejemplo, bajo atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados preferiblemente nitrógeno, dióxido de

carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación puede realizarse cubriendo el recubrimiento con medios transparentes para la radiación. Ejemplos de éstos son, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos como agua.

- 5 Dependiendo de la dosis de radiación y las condiciones de curado, el tipo y la concentración del iniciador dado el caso usado pueden variarse u optimizarse en la manera conocida para el experto o mediante ensayos preliminares de orientación. Para el curado de las láminas deformadas es especialmente ventajoso realizar el curado con varios emisores cuya disposición se elige de forma que cada punto del recubrimiento reciba en la medida de lo posible la dosis y la intensidad de radiación óptimas para el curado. Especialmente deben evitarse zonas no irradiadas (zonas de sombra).
- 10 Además, dependiendo de la lámina usada puede ser ventajoso elegir las condiciones de irradiación de forma que la carga térmica de la lámina no sea demasiado grande. Láminas especialmente delgadas, así como láminas de materiales con baja temperatura de transición vítrea, tienden a la deformación incontrolada cuando debido a la radiación se supera una temperatura determinada. En estos casos es ventajoso dejar que actúe tan poca radiación infrarroja como sea posible sobre el sustrato mediante filtros adecuados o el diseño del emisor. Además, la
- 15 deformación incontrolada puede contrarrestarse mediante la reducción de la dosis de radiación correspondiente. Sin embargo, a este respecto debe considerarse que para una polimerización lo más completa posible se necesita una dosis e intensidad de la radiación determinadas. En estos casos es especialmente ventajoso curar bajo condiciones inertes o de oxígeno reducido ya que reduciendo la proporción de oxígeno en la atmósfera encima de b\*) se reduce la dosis necesaria para el curado.
- 20 Para el curado se usan preferiblemente especialmente emisores de alta presión de mercurio en instalaciones fijas. Los fotoiniciadores se usan entonces en concentraciones del 0,1 al 10, con especial preferencia del 0,2 al 3,0 % en peso referido al sólido del recubrimiento. Para el curado de estos recubrimientos se usa preferiblemente una dosis de 500 a 4000 mJ/cm<sup>2</sup>, medida en el intervalo de longitud de onda de 200 a 600 nm.

- 25 La lámina deformada impresa resultante muestra muy buenas resistencias a disolventes, líquidos colorantes como los que se encuentran en el hogar, así como buenas resistencias al rayado y la abrasión. En conjunto, es superior a las propiedades de láminas impresas no reticuladas que pueden obtenerse, por ejemplo, mediante impresión con tintas de serigrafía según el documento EP-A 0 688 839.

#### **Etapas F: Inyección en la parte posterior, espumación en la parte posterior**

- 30 La lámina recubierta deformada puede modificarse antes o después del curado final mediante inyección en la parte posterior o también espumación en la parte posterior con polímeros dado el caso rellenos como materiales termoplásticos o también polímeros reactivos como sistemas de poliuretano de dos componentes. A este respecto, dado el caso puede usarse una capa adhesiva como promotor de la adhesión. Para este fin se usan herramientas adecuadas en sí conocidas.
- 35 Las láminas fabricadas en las etapas A)-E) según el procedimiento según la invención, así como los cuerpos moldeados fabricados en las etapas A)-F) según el procedimiento según la invención, son materiales valiosos para la fabricación de objetos de utilidad. Por tanto, también es objeto de la invención el uso de la lámina, así como de los cuerpos moldeados, en la fabricación de accesorios para vehículos, piezas de plástico como paneles para la construcción (interior) de vehículos y/o la construcción (interior) de aviones, construcción de mobiliario, aparatos electrónicos, aparatos de comunicación, carcasas y objetos decorativos. Por tanto, también son objeto de la
- 40 invención los objetos de utilidad fabricados usando la lámina o los cuerpos moldeados.

#### **Ejemplos**

- Índice de acidez: expresado en mg de KOH / g de muestra, valoración con 0,1 mol/l de disolución de NaOH con azul de bromotimol (disolución etanólica), cambio de color de amarillo a azul pasando por verde, basado en DIN 3682.
- 45 Índice de hidroxilo: expresado en mg de KOH / g de muestra, valoración con 0,1 mol/l de disolución met. de KOH después de acetilación fría con anhídrido de ácido acético con catálisis de dimetilaminopiridina, basado en DIN 53240.
- Contenido de isocianato: expresado en %, valoración por retroceso con 0,1 mol/l de ácido clorhídrico después de la reacción con butilamina, basado en DIN EN ISO 11909.
- 50 Cromatografía de exclusión molecular (GPC): eluyente THF, detección RI, integración después del calibrado con patrones de poliestireno.
- Viscosidades: viscosímetro rotacional (empresa Haake, tipo VT 550), mediciones a 23 °C y gradiente de cizallamiento - en tanto que no se indique de otro modo - D 1/40 s<sup>-1</sup>.

Si no se indica de otro modo, en el caso de los datos en % se trata de % en peso.

**Componentes de un agente de recubrimiento****Ejemplo 1: Preparación de un acrilato de isocianato**

Se dispusieron bajo nitrógeno 9000 g de 4,4'-(2,4'-)diisocianatod ciclohexilmetano en un matraz con esmerilado plano con agitador, condensador de reflujo, línea de transferencia de nitrógeno, termómetro interno y embudo de goteo. A continuación se calentó a 60 °C y se dosificaron lentamente 28,0 g de una disolución al 5 % de hidróxido de trimetilbencilamonio disuelto en n-butanol/metanol = 12:1, manteniéndose la temperatura entre 60 y 80 °C hasta que el contenido de NCO de la disolución bruta se encontró entre el 25,5 y el 25,8 %. A continuación se añadieron 21,0 g de una disolución al 5 % de fosfato de dibutilo en 4,4'-(2,4'-)diisocianatod ciclohexilmetano, se enfrió y se mezcló con 450 g de un poliisocianato de isocianurato habitual en el comercio basado en diisocianatohexano (HDI) (NCO = 21,8 %, viscosidad = 3000 mPas/23 °C, HDI monomérico = 0,1 %) y se separó del 4,4'-(2,4'-)diisocianatod ciclohexilmetano monomérico a 200 °C/0,15 mbar (15 Pa) mediante destilación de película. Se extrajeron 1894,52 g de la resina sólida así obtenida (NCO = 15,0 %) y se dispusieron en otro matraz de varias bocas con condensador de reflujo, embudo de goteo, termómetro interno, agitador y línea de transporte de aire (6 l/h) junto con 975,00 g de acrilato de butilo, 3,176 g de dilaurato de dibutilestaño y 3,18 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se calentó con agitación a 60 °C. A continuación se añadieron gota a gota lentamente 374,12 g de acrilato de hidroxietilo, alcanzándose una temperatura máxima de 65 °C. Después, la mezcla de reacción se agitó a 60 °C hasta que se alcanzó un contenido de NCO  $\leq$  4,4 %.

Valores característicos después de 24 h de almacenamiento a TA:

	Viscosidad	Contenido de sólidos	Contenido de NCO	Índice colorimétrico (APHA)
<b>Ejemplo 1</b>	7.200 mPas	75,3 %	4,2 %	22

**Ejemplo 2: Preparación de un epoxiacrilato**

En un matraz de varias bocas con puente de destilación, agitador y línea de transporte de nitrógeno (6 l/h) se dispusieron a TA 2700,06 g de ácido adípico y 499,54 g de butanodiol y se calentaron con agitación a 180 °C hasta que se alcanzó un índice de acidez de  $\leq$  484. 2251,88 g de este producto inicial se dispusieron a TA en otro matraz de varias bocas con condensador de reflujo, termómetro interno y línea de transporte de aire (6 l/h) junto con 2735,94 g de metacrilato de glicidilo, 9,98 g de trifenilfosfina y 4,99 g de 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol y se calentó lentamente con agitación a 80 °C y se mantuvo a esta temperatura hasta que el índice de acidez fue constante a  $\leq$  20.

Valores característicos después de 24 h de almacenamiento a TA:

	Viscosidad	Índice de hidroxilo	Índice de acidez	Índice colorimétrico (APHA)
<b>Ejemplo 2</b>	2.900 mPas	216	20,5	114

**Ejemplo 3: Preparación de un polidiolcarbonato basado en 3-metil-1,5-pentanodiol**

En un reactor a presión de 60 l con cabeza de destilación, agitador y recipiente se dispusieron a 80 °C 34092 g de 3-metil-1,5-pentanodiol con 8,0 g de acetilacetato de iterbio (III), así como 10223 g de dimetilcarbonato. A continuación, la mezcla de reacción se calentó durante 2 h a 150 °C bajo atmósfera de nitrógeno y allí se mantuvo con agitación y reflujo durante 2 h, subiendo la presión a 3,9 bar (0,39 MPa) (absoluta). Después, el producto de escisión metanol en la mezcla con dimetilcarbonato se eliminó por destilación, reduciéndose la presión en el transcurso de 4 h continuamente a en total 2,2 bar (0,22 MPa). A continuación se finalizó el proceso de destilación y se bombearon otros 10223 g de dimetilcarbonato a 150 °C a la mezcla de reacción y allí se mantuvieron con agitación y reflujo durante 2 h, subiendo la presión a 3,9 bar (0,39 MPa) (absoluta). Después, el producto de escisión metanol en la mezcla con dimetilcarbonato se eliminó de nuevo por destilación, reduciéndose la presión en el transcurso de 4 h continuamente a en total 2,2 bar (0,22 MPa). A continuación se finalizó el proceso de destilación y se bombearon otros 7147 g de dimetilcarbonato a 150 °C a la mezcla de reacción y allí se mantuvieron con agitación y reflujo durante 2 h, subiendo la presión a 3,5 bar (0,35 MPa) (absoluta). Después, el producto de escisión metanol en la mezcla con dimetilcarbonato se eliminó de nuevo por destilación, reduciéndose la presión en el transcurso de 4 h a presión normal. A continuación, la mezcla de reacción se calentó en el transcurso de 2 h a 180 °C y a esta temperatura se mantuvo 2 h con agitación. A continuación de esto, la temperatura se redujo a 130 °C y una corriente de nitrógeno (5 l/h) se pasó por la mezcla de reacción, mientras que la presión se redujo a 20 mbar. Después, la temperatura se elevó en el transcurso de 4 h a 180 °C y allí se mantuvo 6 h. A este respecto se realizó la posterior eliminación del metanol en la mezcla con dimetilcarbonato de la mezcla de reacción.

Después de la aireación y el enfriamiento de la mezcla de reacción a temperatura ambiente se obtuvo un

oligocarbonatodiol líquido incoloro con los siguientes valores característicos:

	Viscosidad	Índice de hidroxilo	Peso molar promedio en número $M_n$
<b>Ejemplo 3</b>	175 mPas a D 16 1/s <sup>-1</sup>	173	650

#### **Ejemplo 4: Preparación de una dispersión de poliuretano de curado UV**

5 En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y alimentación de gas (corriente de aire 1 l/h) se dispusieron 210,3 g del poliésteracrilato hidroxifuncional Laromer<sup>®</sup> PE44F (BASF AG, Ludwigshafen, Ge), 701,3 g del poliéter C4 Terathane<sup>®</sup> 2000 (Invista, Wichita, EE.UU.), 43,6 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,7 g de dilaurato de dibutilestaño, 390,0 g de acetona, se mezclaron con una mezcla de 157,0 g de Desmodur<sup>®</sup> W (diisocianato cicloalifático; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, GE) y 80,3 g de Desmodur<sup>®</sup> H (diisocianato alifático; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, GE) y se calentó de forma que reinara un reflujo de acetona constante. Se agitó a esta temperatura hasta que la mezcla de reacción tuvo un contenido de NCO del 1,6 ± 0,1 % en peso.

10 Luego se enfrió a 40 °C y se añadieron 33,6 g de etildiisopropilamina. Después de 5 min de agitación a 40 °C, la mezcla de reacción se vertió con agitación rápida en 2250 g de agua de 20 °C. A continuación se añadieron 42,6 g de isofofondiamina en 125,0 g de agua. Después de 30 min de agitación sin calentamiento o enfriamiento, el producto se destiló a vacío (50 mbar (5 kPa), máx. 50 °C) hasta que se consiguió un sólido del 35 ± 1 % en peso. La dispersión tiene un valor de pH de 8,3 y un tamaño medio de partícula de 100 nm (medición por espectroscopía de correlación láser: Zetasizer 1000, Malvern Instruments, Malvern, RU). Tiempo de derrame en un recipiente de 4 mm: 18 s.

#### **Ejemplo 5: Formulación de una tinta de serigrafía Dual-Cure que contiene disolvente**

20 Como componente A) se mezclaron 68,7 g del acrilato de isocianato del Ejemplo 1 y 4,0 g del acrilato de isocianato Desmolux<sup>®</sup> XP 2510 (al 90 % en acrilato de butilo, contenido de NCO 7,0 %, peso molecular  $M_n$  aproximadamente 1200 g/mol, viscosidad 15000 mPas, D 40 1/s, 23 °C; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, GE). Como componente B) se mezclaron homogéneamente entre sí 11,0 g del carbonatodiol del Ejemplo 3, 8,9 g del epoxiacrilato del Ejemplo 2, 6,4 g de una disolución al 50 % del fotoiniciador Irgacure<sup>®</sup> 184 (Ciba Speciality Chemicals, Basilea, CH) en acrilato de butilo, 0,7 g de aditivo de nivelado y humectante Byk<sup>®</sup> 306 (Byk-Chemie, Wesel, GE) y 0,3 g de dilaurato de dibutilestaño. Los componentes A) y B) se mezclaron entre sí inmediatamente antes de la impresión entre sí en la relación 1:1. Para adaptar la viscosidad, a 100 partes de la mezcla se añadieron 28 partes de acrilato de butilo.

#### **Ejemplo 6: Formulación de una tinta de serigrafía acuosa físicamente secante y de curado UV**

30 En un equipo de disolución se dispersaron 95,3 g de la dispersión del Ejemplo 4 con 2,0 g de Acematt<sup>®</sup> 3200 y 2,0 g de Acematt<sup>®</sup> 3300 (agente de mateado, Degussa, Düsseldorf, GE) durante 5 min a 2000 rpm. A continuación se incorporaron sucesivamente a 500 rpm: 0,3 g de Irgacure<sup>®</sup> 500 (fotoiniciador, Ciba Speciality Chemicals, Basilea, CH), 0,2 g de Dehydran 1293 (antiespumante, Cognis GmbH & CoKG, Düsseldorf, GE), 0,2 g de Byk<sup>®</sup> 348 (aditivo de nivelado y humectante, Byk-Chemie, Wesel, GE). Después de la adición de cada aditivo se agitó respectivamente 5 min.

#### **Ejemplo 7: Fabricación de láminas impresas y deformadas**

##### **Fabricación de láminas de plástico impresas**

40 Se recubrieron láminas de plástico de ABS y PC (Bayfol<sup>®</sup> DFA y Makrofol<sup>®</sup> DE1-1) como artículos de hoja (tanto tal y como estaban como también impresas con una tinta de serigrafía físicamente secante metálica de plata Noriphan HTR [Pröll KG, Weißenburg, GE] en el procedimiento serigrafía y secadas según datos del fabricante) en el procedimiento serigrafía con las tintas de imprenta según el Ejemplo 5 y 6 con los siguientes parámetros de impresión:

Máquina de serigrafía semiautomática; fabricante ESC (Europa Siebdruck Centrum); tejido de poliéster 80 THT; rasqueta RKS; espesor de capa de la película seca: 10-12 µm.

##### **Secado previo/reticulación previa**

45 Una parte de las hojas de plástico recubiertas se secaron previamente durante 30 minutos en el horno de cámara a 80 °C. La otra parte de las hojas se secó previamente mediante hornos de recocido continuo (aire caliente/canal plano IR [fabricante SPS, Wuppertal] a una velocidad de 3 m/min [temperatura de la lámina 85 °C]). Inmediatamente después todas las láminas estaban secas al tacto y eran resistentes a la adherencia.

**Termoconformado**

Unidad de termoconformado:	Adolf ILLIG, Heilbronn
Temperatura de la herramienta:	60 °C con Bayfol DFA, o 100 °C con Makrofol® DE1-1
Temperatura de la lámina:	165 °C con Bayfol® DFA, o 190 °C con Makrofol® DE1-1
Tiempo de calentamiento:	15 s con Bayfol DFA, o 20 s con Makrofol® DE1-1
Herramienta:	Paneles de calefacción-ventilación para la fabricación de láminas para el acabado interior de automóviles

**Procedimiento de deformación a alta presión**

Unidad de HPF:	HDVF Penzberg, máquinas para plásticos (tipo: SAMK 360)
Temperatura de la herramienta:	Bayfol® DFA 100 °C, Makrofol® DE1-1 100 °C
Temperatura de la lámina:	Bayfol® DFA 130 °C, Makrofol® DE1-1 140 °C
Tiempo de calentamiento:	Bayfol® DFA 10 s Makrofol® DE1-1 14 s
Presión:	100 bar (10 MPa)
Herramienta:	Paneles de calefacción-ventilación para la fabricación de láminas para el acabado interior de automóviles

**5 Curado UV de las láminas impresas deformadas:**

Unidad de UV:	Canal IST-UV
Tipo de lámpara:	Emisor CM de mercurio de 80 W/cm
Dosis UV:	4 pasadas x 500 mJ/cm <sup>2</sup>
Velocidad de curado:	5 m/min

**Ejemplo 8: Fabricación de piezas moldeadas**

**Inyección en la parte posterior de láminas de ABS:**

Las láminas tridimensionales de curado UV se inyectan en la parte posterior del siguiente modo:

Tipo de unidad:	ARBURG 570C, Loßburg (tipo: Allrounder 2000-675)
Temperatura de inyección:	Masa a 260 °C
Temperatura de la herramienta:	60 °C
Presión de inyección:	1400 bar (140 MPa)
Material de inyección en la parte posterior:	Bayblend® T65 (mezcla de polímeros termoplástica amorfa basada en policarbonato y ABS; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, GE)
Tiempo de llenado:	2 s

10

**Comprobación de las superficies de las láminas deformadas y de las piezas moldeadas:**

Sustrato: Bayfol®DFA impresas metálicas con plata con Noriphan HTR, fabricación según el Ejemplo 7; como comparación se fabricaron las láminas impresas solo con Noriphan® HTR análogamente al Ejemplo 7, pero sin curado UV.

	<b>Comparación</b>	<b>Impresas con tinta de serigrafía según el Ejemplo 5 (según la invención)</b>	<b>Impresas con tinta de serigrafía según el Ejemplo 6 (según la invención)</b>
Resistencia a disolventes (carga durante 2 min a 23 °C con un tapón de algodón impregnado en acetato de etilo)	Claro cambio irreversible de la superficie	Sin cambio	Sin cambio
Resistencia a disolventes (carga durante 2 min a 23 °C con un tapón de algodón impregnado en acetona)	Claro cambio irreversible de la superficie	Sin cambio	Cambio de la superficie, después del reposo (30 min a TA) solo son visibles ligeras sombras
Resistencia a la abrasión (Taber Abraser CS10F, desgaste por roce después de ciclos, resultado normalizado a 10 µm de capa de película seca)	70 ciclos	> 500 ciclos	120 ciclos
Resistencia al rayado (número de carreras dobles con lana de acero tipo 0/0/0/0, 800 g de carga, hasta el desgaste por roce del recubrimiento)	10	120	40

Los resultados de los ensayos muestran claramente que mediante el procedimiento según la invención pueden conseguirse superficies sobre láminas deformadas con mejores estabilidades, resistencias a la abrasión y resistencias al rayado que según los procedimientos del estado de la técnica.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Procedimiento para la fabricación de láminas deformadas impresas una o varias veces en el que una lámina termoplástica
- 5 A) se imprime opcionalmente con uno o varios agentes de recubrimiento cromóforos (tintas de imprenta a) y a continuación se seca y/o se cura dando el recubrimiento a\*), eligiéndose el agente de recubrimiento a) y las condiciones de secado/curado de forma que el recubrimiento a\*) sea termoplástico y a continuación ésta
- B) se imprime con al menos un agente de recubrimiento b) que contiene constituyentes curables con radiación actínica,
- 10 C) a continuación el agente de recubrimiento b) se seca y/o se cura sin la acción de radiación actínica dando un recubrimiento b\*) resistente a la adherencia y termoplástico, eligiéndose los constituyentes del agente de recubrimiento b) y el aglutinante contenido por su influencia sobre la temperatura de transición vítrea del recubrimiento b\*) secado o secado y curado en la etapa C) de forma que ésta ascienda al menos a 35 °C,
- D) la lámina recubierta se deforma mediante deformación térmica tal como embutición profunda, embutición profunda a vacío, compresión, deformación por soplado y/o deformación a alta presión y
- 15 E) el recubrimiento b\*) se cura mediante la acción de radiación actínica dando una capa termoendurecible
- F) y opcionalmente la lámina se inyecta en la parte posterior con plásticos termoplásticos o se espuma en la parte posterior con plásticos de uno o varios componentes.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque en la etapa B) el agente de recubrimiento b) se aplica mediante un procedimiento de serigrafía.
- 20 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, caracterizado porque en la etapa D) la deformación se realiza bajo la acción de presión de al menos 20 bar (2 MPa).
- 4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque en la etapa D) la deformación se realiza a una temperatura que se encuentra por debajo de la temperatura de transición vítrea de la lámina.
- 5.- Láminas deformadas fabricadas según una de las reivindicaciones 1 a 4.
- 25 6.- Láminas deformadas según la reivindicación 5, caracterizadas porque se unen sobre la cara no impresa en una herramienta con polímeros dado el caso rellenos tales como materiales termoplásticos o polímeros reactivos de uno o varios componentes mediante inyección en la parte posterior o espumación en la parte posterior.
- 7.- Uso de las láminas según la reivindicación 5 para la fabricación de objetos de utilidad.
- 8.- Uso de las láminas según la reivindicación 6 para la fabricación de objetos de utilidad.