



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 468**

51 Int. Cl.:
B32B 27/36 (2006.01)
B42D 15/00 (2006.01)
B42D 15/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08843351 .1**
96 Fecha de presentación : **29.10.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2205436**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.07.2010**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de un material compuesto en capas de policarbonato.**

30 Prioridad: **31.10.2007 DE 10 2007 052 949**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2011

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**
Kaiser-Wilhelm Allee
51368 Leverkusen, DE

72 Inventor/es: **Leopold, André;**
Muth, Oliver;
Knebel, Michael;
Seidel, Rainer;
Ehreke, Jens;
Paeschke, Manfred;
Pudleiner, Heinz;
Yesildag, Cengiz y
Meyer, Klaus

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 468 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

Procedimiento para la preparación de un material compuesto en capas de policarbonato

Campo de la invención

5 La invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un material compuesto con al menos una primera capa de polímero, así como una segunda capa de polímero, respectivamente de un polímero de policarbonato a base de bisfenol A, estando dispuesta entre las capas de polímero una capa intermedia, con las siguientes etapas de procedimiento: la capa intermedia se aplica al menos en una zona parcial de la primera capa de polímero sobre ésta, a continuación se coloca la segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero o la capa intermedia, y la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se laminan entre sí a presión, a una temperatura elevada y durante un periodo de tiempo definido. La invención se refiere además a un material compuesto que puede obtenerse de esta forma, al uso del procedimiento para la fabricación de un documento de seguridad y/o valioso, así como a un documento de seguridad y/o valioso que puede fabricarse de esta forma.

Antecedentes de la invención y estado de la técnica

15 Las tarjetas de plástico se fabrican normalmente mediante laminación de láminas que están formadas como capas de polímero. Para este fin se produce una conexión íntima entre las capas de polímero a presión a una temperatura que se encuentra por encima del punto de reblandecimiento (temperatura de transición vítrea) de las capas de polímero, mezclándose entre sí las cadenas poliméricas móviles por encima de la temperatura de transición vítrea y obteniéndose en el caso ideal un material compuesto monolítico inseparable de las capas de polímero.

20 Estas capas de polímero pueden dotarse en parte con características adicionales, por ejemplo, están contenidas pigmentaciones para optimizar las densidades en el grabado por láser.

25 Entre las capas de polímero están previstos generalmente elementos adicionales, especialmente puede proporcionarse una capa intermedia, por ejemplo, capa de impresión en la realización como elementos impresos seguridad como guiloches, micrografías, etc., o tintas especiales como tintas OVI y similares, sobre una de las capas de polímero y en la conexión lista entre las capas de polímero. Pero una capa intermedia también puede, por ejemplo, ser una lámina con elementos de difracción como característica de seguridad. Especialmente también es posible incorporar una diapositiva fotográficamente generada como capa intermedia entre las capas de polímero. Un procedimiento para esto se describe en el documento DE 10 2007 018 450.8. Una capa intermedia tal sólo puede cubrir o subyacer una parte de la capa de polímero subyacente y/o de cobertura, pero también pueden estar apilada de una manera coincidente con éstas.

30 Todas estas formas de realización tienen en común que la capa intermedia puede perturbar el proceso de laminación anteriormente mencionado, especialmente si la capa intermedia es incompatible con las capas de polímero que van a ensamblarse. Esta incompatibilidad puede consistir en que la capa intermedia impida como capa de separación el proceso de mezcla de las capas de polímero reblandecidas.

35 Así, por ejemplo, resulta que las capas de impresión generalmente se adhieren excelentemente al propio sustrato de impresión, la primera capa de polímero, en la combinación acabada; por el contrario, la adhesión a la segunda capa de polímero aplicada en el transcurso de la laminación sobre la capa de impresión es peor, y, por lo tanto, puede producirse deslaminación entre la capa intermedia y la segunda capa de polímero. Por tanto, el punto débil se encuentra en la superficie de separación entre la capa de impresión y la segunda capa de polímero colocada y laminada. Esto puede ser especialmente crítico en impresiones de superficie completa sobre la primera capa de polímero.

40 Del documento EP 0688839 A2 se conocen por sí mismos policarbonatos a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido. En este estado de la técnica, policarbonatos de este tipo se usan como aglutinantes de tintas de serigrafía. De este documento también pueden extraerse procedimientos para la preparación de aquellos policarbonatos. Este documento se incluye mediante la presente con su contenido completo en el contenido de revelación de la presente solicitud.

Problema técnico de la invención

50 Por tanto, la invención se basa en el problema técnico de especificar un procedimiento para laminar una capa intermedia que no es compatible o sólo de forma reducida con capas de polímero de policarbonato entre precisamente aquellas capas de polímero de policarbonato, que produzca una conexión que garantice una mejor seguridad contra la deslaminación y, por lo tanto, una integridad y durabilidad muy alta de la conexión generada.

Rasgos fundamentales de la invención y formas de realización preferidas

Para la solución de este problema técnico la invención enseña un procedimiento para la preparación de un material compuesto con al menos una primera capa de polímero, así como una segunda capa de polímero, respectivamente de un polímero de policarbonato a base de bisfenol A, estando dispuesta entre la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero una capa intermedia, con las siguientes etapas de procedimiento: a) la capa intermedia se aplica sobre al menos una zona parcial de la primera capa de polímero, b) opcionalmente se seca la capa intermedia, c) la primera capa de polímero se recubre sobre la cara sobre la que está dispuesta la capa intermedia al menos parcialmente con una preparación líquida que contiene un disolvente o una mezcla de disolventes, así como un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido, cubriendo la preparación la capa intermedia, preferiblemente completamente, d) opcionalmente se realiza a continuación de la etapa c) una etapa de procedimiento de secado, e) a continuación de la etapa c) o la etapa d) la segunda capa de polímero se coloca sobre la primera capa de polímero cubriendo la capa intermedia, f) la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se laminan entre sí a presión a una temperatura de 120 °C a 230 °C y durante un periodo de tiempo definido.

La invención se basa inicialmente en el conocimiento de que los derivados de policarbonato usados según la invención son altamente compatibles con materiales de policarbonato para láminas, especialmente con policarbonatos a base de bisfenol A como, por ejemplo, láminas de Makrofol®. La alta compatibilidad se muestra en que la capa incorporada según la invención con un derivado de policarbonato se ensambla con los materiales de policarbonato de las láminas dando un material compuesto monolítico. Después de la laminación ya no puede detectarse ópticamente un límite de capa entre los materiales.

Pero sorprendentemente se encontró además que mediante la intercalación de una capa con un derivado de policarbonato usado según la invención entre la capa intermedia (ya aplicada sobre la primera capa de polímero y que se adhiere bien a ésta) y la segunda capa de polímero también se consigue una buena adherencia de la capa intermedia con la segunda lámina de polímero, y concretamente especialmente también en materiales de la capa intermedia que no son polímeros a base de bisfenol A o del derivado de policarbonato.

En conjunto resulta un material compuesto claramente mejorado en la integridad y la durabilidad.

Otra ventaja de la invención es que las preparaciones líquidas usadas según la invención, especialmente disoluciones, pueden aplicarse mediante técnicas de impresión y, por tanto, pueden aplicarse en el marco de los procedimientos de impresión correspondientemente conocidos (por ejemplo, serigrafía, impresión en huecograbado, en relieve y en plano, pero también impresión por chorro de tinta) con los espesores de capa bajos correspondientes. Por el contrario, aunque teóricamente también podrían imprimirse sistemas adhesivos habituales en el comercio (por ejemplo, a base de epóxidos), en el laminado cambiarían de color o perderían sus propiedades adhesivas.

En principio pueden usarse en el marco de la invención capas intermedias de materiales discretos y naturaleza discrecional. Así, la capa intermedia puede ser, por ejemplo, una capa de impresión, especialmente con un elemento impreso de seguridad y/o una representación fotográfica impresa, una emulsión fotográfica y/o una lámina, especialmente una lámina de seguridad de difracción. Se consideran todas las capas intermedias conocidas para el experto del campo de los documentos de seguridad y/o valiosos. En este contexto es de señalar que el término capa intermedia también comprende evidentemente una pluralidad de elementos pequeños contiguos como, por ejemplo, los puntos de matriz de una capa de impresión.

La capa intermedia puede disponerse en toda su superficie sobre la primera capa de polímero. Pero también es posible que la capa intermedia sólo se disponga en una zona parcial de la superficie de la primera capa de polímero. Igualmente, la preparación puede aplicarse sobre la superficie completa de la primera capa de polímero provista de la capa intermedia, o sólo parcialmente, siendo sin embargo esencial que la capa intermedia esté cubierta completamente.

La presión en la etapa f) se encuentra normalmente en el intervalo de 1 bar a 10 bar (0,1 MPa a 1 MPa), especialmente en el intervalo de 3 bar a 7 bar (0,3 MPa a 0,7 MPa). La temperatura en la etapa f) se encuentra preferiblemente en el intervalo 140 °C a 200 °C, especialmente en el intervalo de 150 °C a 180 °C. La duración de la etapa e) puede encontrarse en el intervalo de 0,5 s a 120 s, especialmente 5 s a 60 s, pero no es relevante para la invención.

En la etapa d) puede secarse a una temperatura en el intervalo 20 °C a 120 °C, especialmente 60 °C a 120 °C, preferiblemente 80 °C a 110 °C, durante una duración de al menos 1 min, preferiblemente 5 min a 600 min, especialmente 10 min a 120 min. Si la capa intermedia es, por ejemplo, una capa de impresión, en la aplicación de la etapa b) opcional puede trabajarse con temperaturas y/o duraciones correspondientes, pero pudiendo también

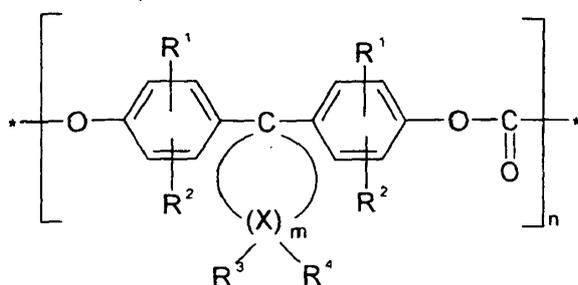
encontrarse por el contrario la temperatura a menos de 60 °C, por ejemplo, a 20 °C a 60 °C, y la duración alternativamente también por debajo de 1 min, por ejemplo, 1 s a 60 s.

El espesor de capa generado en la etapa c) (antes o después del secado) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 µm a 30 µm, preferiblemente de 1 µm a 10 µm, especialmente de 2 µm a 5 µm.

5 Las capas de polímero usadas pueden presentar un espesor en el intervalo de 20 µm a 1000 µm, especialmente 50 µm a 300 µm. La capa intermedia puede presentar un espesor de 0,1 µm a 1000 µm, especialmente de 1 µm a 50 µm. Especialmente las capas de impresión presentan normalmente un espesor de capa en el intervalo de 1 µm a 30 µm. A diferencia, las emulsiones fotográficas y/u otras láminas, como láminas de seguridad de difracción, presentan más bien espesores de capa en el intervalo 5 µm a 1000 µm, especialmente 10 µm a 100 µm.

10 Se prefiere que el derivado de policarbonato presente un peso molecular promedio (promedio en peso) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000.

En particular, el derivado de policarbonato puede contener unidades estructurales de carbonato funcionales de fórmula (I)



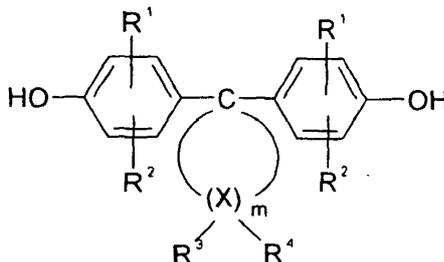
(I)

15 en la que R¹ y R² significan, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₆, arilo C₆-C₁₀, preferiblemente fenilo, y aralquilo C₇-C₁₂, preferiblemente fenil-alquilo C₁-C₄, especialmente bencilo; m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5; R³ y R⁴ son individualmente seleccionables para cada X, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁-C₆; X significa carbono y n un número entero superior a 20, con la condición de que R³ y R⁴ en al menos un átomo X signifiquen simultáneamente alquilo.

20 Además se prefiere que R³ y R⁴ en 1 a 2 átomos X, especialmente sólo en un átomo X, sean simultáneamente alquilo. R³ y R⁴ pueden ser especialmente metilo. Los átomos X en la posición alfa al átomo C sustituido con difenilo (C1) pueden no estar dialquilsustituídos. Los átomos X en la posición beta al cloro C1 pueden estar disustituídos con alquilo. Se prefiere m = 4 ó 5. El derivado de policarbonato puede formarse, por ejemplo, a base de monómeros tales como 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexano-1,1-diil)difenol, 4,4'-(3,3-dimetilciclohexano-1,1-diil)difenol o 4,4'-(2,4,4-trimetilciclopentano-1,1-diil)difenol.

25 Un derivado de policarbonato según la invención puede prepararse, por ejemplo, según el documento DE 38 32 396.6 a partir de difenoles de fórmula (Ia), cuyo contenido de revelación se incluye completamente mediante la presente en el contenido de revelación de esta descripción.

30 Puede usarse tanto un difenol de fórmula (Ia) con formación de homopolicarbonatos como también varios difenoles de fórmula (Ia) con formación de copolicarbonatos (el significado de los restos, grupos y parámetros como en la fórmula I).



(Ia)

Además, los difenoles de fórmula (Ia) también pueden usarse en mezcla con otros difenoles, por ejemplo, con los de fórmula (Ib)



5 para la preparación de derivados de policarbonato aromáticos termoplásticos de alto peso molecular.

Otros difenoles adecuados de fórmula (Ib) son aquellos en los que Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar sustituido y puede contener restos alifáticos u otros restos cicloalifáticos distintos a los de la fórmula (Ia) o heteroátomos como miembros de puente.

10 Ejemplos de difenoles de fórmula (Ib) son: hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilos, bi-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, alfa,alfa'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

15 Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en los documentos US-A 3 028 365, 2 999 835, 3 148 172, 3 275 601, 2 991 273, 3 271 367, 3 062 781, 2 970 131 y 2 999 846, en los documentos DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, Fr-A 1 561 518 y en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964", cuyo contenido de revelación se incluye completamente mediante la presente en el contenido de revelación de la presente descripción.

20 Otros difenoles preferidos son, por ejemplo: 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-ciclohexano, alfa,alfa-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano.

25 Difenoles especialmente preferidos de fórmula (Ib) son, por ejemplo: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefiere especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano. Los otros difenoles pueden usarse tanto por separado como también en mezcla.

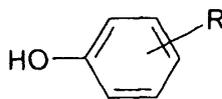
30 La relación molar de difenoles de fórmula (Ia) con respecto a los otros difenoles de fórmula (Ib) que dado el caso van a usarse conjuntamente se encontrará entre el 100 % en moles de (Ia) con respecto al 0 % en moles de (Ib) y el 2 % en moles de (Ia) con respecto al 98 % en moles de (Ib), preferiblemente entre el 100 % en moles de (Ia) con respecto al 0 % en moles de (Ib) y el 10 % en moles de (Ia) con respecto al 90 % en moles de (Ib) y especialmente entre el 100 % en moles de (Ia) con respecto al 0 % en moles de (Ib) y el 30 % en moles de (Ia) con respecto al 70 % en moles de (Ib).

35 Los derivados de policarbonato de alto peso molecular de los difenoles de fórmula (Ia), dado el caso en combinación con otros difenoles, pueden prepararse según los procedimientos de preparación de policarbonatos conocidos. A este respecto, los distintos difenoles pueden ligarse entre sí tanto estadísticamente como también en bloques.

40 Los derivados de policarbonato usados según la invención pueden estar ramificados de una manera en sí conocida. Si se desea la ramificación, puede conseguirse de manera conocida mediante condensación de pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades entre el 0,05 y el 2,0 % en moles (referido a los difenoles usados) de compuestos trifuncionales o de funcionalidad superior a trifuncional, especialmente aquellos con tres o más de tres

grupos hidroxilo fenólicos. Algunos ramificadores con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenol, 2,6-is-(2-hidroxi-5-metil-bencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster de ácido hexa-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil]-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenoxi]-metano y 1,4-bis-[4',4"-dihidroxitriifenil]-metil]-benceno. Algunos de los otros compuestos trifuncionales son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianurilo y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

Como interruptores de cadena para la regulación en sí conocida del peso molecular de los derivados de policarbonato sirven compuestos monofuncionales en concentrados habituales. Compuestos adecuados son, por ejemplo, fenol, terc-butilfenoles u otros fenoles alquil-sustituídos. Para la regulación del peso molecular son especialmente adecuadas pequeñas cantidades de fenoles de fórmula (Ic)



(Ic)

en la que

R representa un resto alquilo C_8 y/o C_9 ramificado.

En el resto alquilo R se prefiere la proporción de protones CH_3 entre el 47 y el 89 % y la proporción de protones CH y CH_2 entre el 53 y el 11 %; también se prefiere R en la posición o y/o p con respecto al grupo OH, y con especial preferencia el límite superior de la proporción orto del 20 %. Los interruptores de cadena se usan en general en cantidades del 0,5 al 10, preferiblemente del 1,5 al 8 % en moles, referido a los difenoles usados.

Los derivados de policarbonato pueden prepararse preferiblemente de una manera en sí conocida según el procedimiento de interfase (véase H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, vol. IX, página 33 y siguientes, Interscience Publ. 1964).

A este respecto, los difenoles de fórmula (Ia) se disuelven en fase alcalina acuosa. Para la preparación de copolicarbonatos con otros difenoles se usan mezclas de difenoles de fórmula (Ia) y los otros difenoles, por ejemplo, los de fórmula (Ib). Para la regulación del peso molecular pueden añadirse interruptores de cadena, por ejemplo, de fórmula (Ic). Luego se hace reaccionar en presencia de una fase orgánica inerte, preferiblemente disolvente de policarbonato, con fosgeno según el procedimiento de condensación de interfase. La temperatura de reacción se encuentra entre 0 °C y 40 °C.

Los ramificadores dado el caso usados conjuntamente (preferiblemente 0,05 al 2,0 % en moles) pueden disponerse o con los difenoles en la fase alcalina acuosa o añadirse al disolvente orgánico disueltos antes de la fosgenación. Además de los difenoles de fórmula (Ia) y dado el caso otros difenoles (Ib) también pueden usarse conjuntamente sus ésteres de ácido mono y/o bis-clorocarbónico, añadiéndose éstos disueltos en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de cadena, así como de ramificadores, depende entonces de la cantidad molar de restos difenolato correspondientemente a la fórmula (Ia) y dado el caso la fórmula (Ib); en el uso conjunto de ésteres de ácido clorocarbónico la cantidad de fosgeno puede reducirse correspondientemente de manera conocida.

Disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de cadena, así como dado el caso para los ramificadores y los ésteres de ácido clorocarbónico, son, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, especialmente mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Los interruptores de cadena y los ramificadores usados pueden disolverse dado el caso en el mismo disolvente.

Como fase orgánica para la policondensación de interfase sirve, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, así como mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno.

Como fase alcalina acuosa sirve, por ejemplo, disolución de NaOH. La preparación de los derivados de policarbonato según el procedimiento de interfase puede catalizarse de manera habitual mediante catalizadores como aminas terciarias, especialmente aminas alifáticas terciarias como tributilamina o trietilamina; los catalizadores pueden usarse en cantidades del 0,05 al 10 % en moles, referido a moles de difenoles usados. Los

catalizadores pueden añadirse antes de empezar la fosgenación o durante o también después de la fosgenación.

Los derivados de policarbonato pueden prepararse según el procedimiento conocido en fase homogénea, el llamado "procedimiento de piridina", así como según el procedimiento conocido de transesterificación en masa fundida usado, por ejemplo, difenilcarbonato en lugar de fosgeno.

- 5 Los derivados de policarbonato pueden ser lineales o ramificados, son homopolicarbonatos o copolicarbonatos a base de los difenoles de fórmula (Ia).

10 Las propiedades de los policarbonatos pueden variarse favorablemente mediante la composición discrecional con otros difenoles, especialmente con los de fórmula (Ib). En aquellos copolicarbonatos, los difenoles de fórmula (Ia) están contenidos en los derivados de policarbonato en cantidades del 100 % en moles al 2 % en moles, preferiblemente en cantidades del 100 % en moles al 10 % en moles, y especialmente en cantidades del 100 % en moles al 30 % en moles, referido a la cantidad total de 100 % en moles de unidades de difenol.

15 Una forma de realización especialmente ventajosa de la invención se caracteriza porque el derivado de policarbonato es un copolímero que contiene, especialmente está constituido por, unidades monoméricas M1 basadas en la fórmula (Ib), especialmente bisfenol A, así como unidades monoméricas M2 basadas en el dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido, preferiblemente del 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexano-1,1-diil)difenol, siendo la relación molar M2/M1 preferiblemente superior a 0,3, especialmente superior a 0,4, por ejemplo, superior a 0,5. Para aquellos copolímeros se comprobó sorprendentemente que la temperatura de transición vítrea después de un primer ciclo de calentamiento de T_g inferior a 150 °C podía elevarse en un segundo ciclo de calentamiento, lo que puede elevar claramente la estabilidad del material compuesto obtenido.

- 20 Se prefiere muy especialmente una preparación líquida que contiene: A) 1 al 30 % en peso, preferiblemente 10 al 25 % en peso, especialmente 15 al 20 % en peso, de un derivado de policarbonato usado según la invención, y B) 70 al 99 % en peso, preferiblemente 75 al 90 % en peso, especialmente 80 al 85 % en peso, de un disolvente orgánico o mezcla de disolventes.

25 Los disolventes orgánicos usados son preferiblemente disolventes orgánicos sin halógenos. Se consideran especialmente hidrocarburos aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos como mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumeno y nafta disolvente, tolueno, xileno; ésteres (orgánicos) como acetato de metilo, acetato de etilo, acrilato de butilo, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Se prefieren mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumeno y nafta disolvente, tolueno, xileno, éster metílico de ácido acético, éster etílico de ácido acético, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Se prefieren muy especialmente: mesitileno (1,3,5-trimetilbenceno), 1,2,4-trimetilbenceno, cumeno (2-fenilpropano), nafta disolvente y 3-etoxipropionato de etilo.

35 Una mezcla de disolventes adecuada comprende, por ejemplo, A) 0 al 10 % en peso, preferiblemente 1 al 5 % en peso, especialmente 2 al 3 % en peso, de mesitileno, B) 10 al 50 % en peso, preferiblemente 25 al 50 % en peso, especialmente 30 al 40 % en peso, de acetato de 1-metoxi-2-propanol, C) 0 al 20 % en peso, preferiblemente 1 al 20 % en peso, especialmente 7 al 15 % en peso, de 1,2,4-trimetilbenceno, D) 10 al 50 % en peso, preferiblemente 25 al 50 % en peso, especialmente 30 al 40 % en peso, de 3-etoxipropionato de etilo, E) 0 al 10 % en peso, preferiblemente 0,01 al 2 % en peso, especialmente 0,05 al 0,5 % en peso, de cumeno, y 0 al 80 % en peso, preferiblemente 1 al 40 % en peso, especialmente 15 al 25 % en peso, de nafta disolvente, dando siempre la suma de los componentes A) a E) el 100 % en peso.

- 40 Normalmente, la primera capa de policarbonato y la segunda capa de policarbonato presentan una temperatura de transición vítrea T_g de más de 145 °C, especialmente más de 147 °C.

45 La invención se refiere además a un material compuesto que puede obtenerse con un procedimiento según la invención. Como características estructurales, un material compuesto tal puede presentar una primera capa de policarbonato, una segunda capa de policarbonato, una capa intermedia dispuesta entre la primera capa de policarbonato y la segunda capa de policarbonato y una capa de preparación que une la capa intermedia con la segunda capa de policarbonato que contiene un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido, pudiendo estar las capas de policarbonato y la capa intermedia respectivamente unidas entre sí mediante conexión de materiales.

50 La invención se refiere además al uso un procedimiento según la invención para la preparación de un documento de seguridad y/o valioso, uniéndose directa o indirectamente la primera capa de policarbonato y/o la segunda capa de policarbonato con al menos otra capa, por ejemplo, una capa de soporte opcionalmente simultáneamente a, o antes o después de la preparación del material compuesto. Como documentos de seguridad y/o valiosos son de mencionar, por ejemplo: documentos de identidad, pasaportes, tarjetas de identificación, tarjetas de control de acceso, visados, caracteres de control, tickets, carnés de conducir, papeles del vehículo, billetes, cheques, sellos

de correos, tarjetas de crédito, tarjetas de chip y etiquetas adhesivas discrecionales (por ejemplo, para la protección de productos). Aquellos documentos de seguridad y/o valiosos presentan normalmente al menos un sustrato, una capa de impresión y opcionalmente una capa de cubierta transparente. El sustrato y la capa de cubierta pueden estar constituidos por su parte por una pluralidad de capas. Un sustrato es una estructura de soporte sobre la cual se aplica la capa de impresión con informaciones, imágenes, patrones y similares. Como materiales para un sustrato se consideran todos los materiales técnicos a base de papel y/o polímeros (orgánicos). Un documento de seguridad y/o valioso tal comprende dentro de la material compuesto en capas completo un material compuesto según la invención. Además del material compuesto según la invención, todavía puede estar configurada al menos una capa de impresión (dado el caso adicional) que puede aplicarse entre las dos capas de polímero, sobre una superficie externa del material compuesto o sobre otra capa unida al material compuesto.

A continuación se explica más detalladamente la invención mediante ejemplos de realización no limitantes.

Muestran:

Figura 1: Mediciones de espesores de capa en una capa generada mediante técnicas de impresión con la preparación usada según la invención después de imprimirse una vez (Fig. 1a) y después de imprimirse dos veces (Fig. 1b), y

Figura 2: Desarrollo del proceso de la preparación de un material compuesto en capas con una capa de impresión,

Ejemplo 1: Preparación de derivados de policarbonato que pueden usarse según la invención

Se prefieren los derivados de policarbonato de los Ejemplos 1.3 a 1.5.

Ejemplo 1.1: Preparación de un primer derivado de policarbonato

Se disuelven con agitación 205,7 g (0,90 moles) de bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano), 30,7 g (0,10 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 336,6 g (6 moles) de KOH y 2700 g de agua en una atmósfera de gas inerte. Luego se añade una disolución de 1,88 g de fenol en 2500 ml de cloruro de metileno. En la disolución bien agitada se introducen 198 g (2 moles) de fosgeno a pH 13 a 14 y 21 a 25 °C. Después se añade 1 ml de etilpiperidina y se agita otros 45 min. La fase acuosa libre de bisfenolato se separa, la fase orgánica se lava neutramente con agua después de acidificarse con ácido fosfórico y se libera del disolvente.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,255. Se determinó que la temperatura de transición vítrea era 157 °C (DSC).

Ejemplo 1.2: Preparación de un segundo derivado de policarbonato

Análogamente al Ejemplo 1, una mezcla de 181,4 g (0,79 moles) de bisfenol A y 63,7 g (0,21 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano se hizo reaccionar dando el derivado de policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,263. Se determinó que la temperatura de transición vítrea era 167 °C (DSC).

Ejemplo 1.3: Preparación de un tercer derivado de policarbonato

Análogamente al Ejemplo 1, una mezcla de 149,0 g (0,65 moles) de bisfenol A (2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano) y 107,9 g (0,35 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano se hizo reaccionar dando el derivado de policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,263. Se determinó que la temperatura de transición vítrea era 183 °C (DSC).

Ejemplo 1.4: Preparación de un cuarto derivado de policarbonato

Análogamente al Ejemplo 1, una mezcla de 91,6 g (0,40 moles) de bisfenol A y 185,9 g (0,60 moles) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano se hizo reaccionar dando el derivado de policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,251. Se determinó que la temperatura de transición vítrea era 204 °C (DSC).

Ejemplo 1.5: Preparación de un quinto derivado de policarbonato

Como en el Ejemplo 1, una mezcla de 44,2 g (0,19 moles) de bisfenol A y 250,4 g (0,81 moles) de 1,1-bis-(4-

hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano se hizo reaccionar dando el policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad relativa en disolución de 1,248. Se determinó que la temperatura de transición vítrea era 216 °C (DSC).

Ejemplo 2: Preparación de preparaciones líquidas que pueden usarse según la invención

5 Se prepararon las siguientes preparaciones líquidas distintas:

Se preparó una primera preparación líquida a partir de 17,5 partes en peso del derivado de policarbonato del Ejemplo 1.3 y 82,5 partes en peso de una mezcla de disolventes según la Tabla I.

Tabla I

Mesitileno	2,4
Acetato de 1-metoxi-2-propanol	34,95
1,2,4-Trimetilbenceno	10,75
3-Etoxipropionato de etilo	33,35
Cumeno	0,105
Nafta disolvente	18,45

10 Se obtuvo una disolución incolora altamente viscosa con una viscosidad en disolución a temperatura ambiente de 800 mPas.

Otras preparaciones líquidas se prepararon según la siguiente Tabla II.

Tabla II

Sustancia usada	% en peso						
Mezcla de disolventes de la Tabla I	90	90	90	95	95		
Acetona						95	
Butanona							95
Ejemplo 1.3	10					5	5
Ejemplo 1.4		10					
Ejemplo 1.5			10				
Ejemplo 1.2				5			
Ejemplo 1.1					5		

15 Las preparaciones de la Tabla II se aplicaron con rasqueta sobre placas de vidrio con el fin de determinar las temperaturas de reblandecimiento, de manera que resultaron espesores de capa seca de 5 µm. Los recubrimientos se secaron 1 hora a 100 °C en estufa de secado a vacío. A continuación, las películas secadas se desprendieron de la placa de vidrio y se investigaron mediante calorimetría diferencial de barrido (“Differential Scanning Calometry”) (DSC).

20 En las películas se midieron las siguientes temperaturas de transición térmicas:

Polímero de	Disolvente	1er calentamiento [°C]	Enfriamiento [°C]	2º calentamiento [°C]	Delta 1er calentamiento / 2º calentamiento
Ejemplo 1.1	Mezcla de hidrocarburos	112,41		113,88	1,47
Ejemplo 1.2	Mezcla de hidrocarburos	143,02	144,29	144,28	1,26
Ejemplo 1.3	Mezcla de hidrocarburos	128,54	171,56	176,45	47,89
Ejemplo 1.4	Mezcla de hidrocarburos	172,45	188,22	191,68	19,23
Ejemplo 1.5	Mezcla de hidrocarburos	170,39	207,20	207,06	36,67
Ejemplo 1.3	Acetona	165,80	155,40	157,22	-8,58
Ejemplo 1.3	Butanona	174,21	172,20	179,11	4,9

A este respecto es de destacar que, por ejemplo, la película del Ejemplo 1.3 muestra después del secado en el 1º calentamiento una temperatura de reblandecimiento de 128,54 °C. Las transiciones esperadas a 171,56 ó 176,45 °C sólo se observan en el enfriamiento y el 2º secado.

- 5 Debido a la buena solubilidad, por ejemplo, del derivado de policarbonato del Ejemplo 1.3 en disolventes sin halógenos y el comportamiento de reblandecimiento constatado de las películas secadas, este material es extraordinariamente adecuado para servir de promotor de la adhesión en materiales compuestos a base de policarbonato, especialmente las llamadas tarjetas electrónicas ("Smart Cards").

Ejemplo 3: Preparación de materiales compuestos según la invención

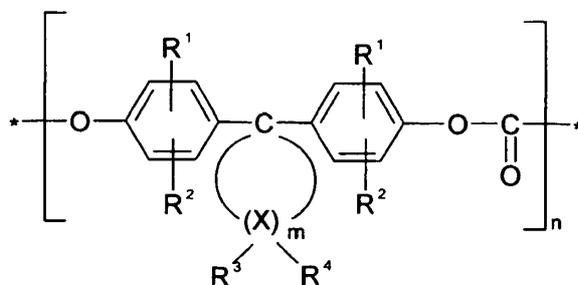
- 10 Una lámina 1 de policarbonato de Makrofol® 6-2 (espesor de aproximadamente 100 µm) se cubre con una capa 3 intermedia, en el ejemplo de realización una capa 3 de impresión, (Figura 2a), por ejemplo, mediante impresión offset o serigráfica. A este respecto, en el lado izquierdo es evidente una capa de impresión de una impresión reticulada, mientras que en el lado derecho se representa una capa 3 de impresión de una impresión de superficie completa. La capa 3 de impresión se seca dado el caso inicialmente. Luego, la cara de la lámina 1 de policarbonato provista de la capa 3 de impresión, por ejemplo, mediante impresión serigráfica, se dota de una capa 4 de preparación de una composición del Ejemplo 2, por ejemplo, basada en el derivado de policarbonato según el
- 15 Ejemplo 1.3 y la mezcla de disolventes según la Tabla I (Figura 2b). Esto puede realizarse tanto sobre la superficie completa o, como se muestra, sólo cubriendo parcialmente, y concretamente las zonas de la capa 3 de impresión. La impresión serigráfica se realiza una o dos veces. Luego se realiza un secado bajo atmósfera de aire a 100 °C
- 20 durante 60 min. Resulta un espesor de capa de aproximadamente 2,2 µm o 3,3 µm del derivado de policarbonato secado (Figura 2b). Luego, la cara de la lámina 1 de policarbonato con la capa 3 de impresión y la capa 4 de preparación se cubre con otra lámina 2 de policarbonato de Makrofol® 6-2 (espesor de aproximadamente 100 µm) y el material compuesto así formado se lamina con dado el caso otras capas 5, 6, 7 de polímero apiladas en una
- 25 prensa de laminado industrial habitual bajo la acción de presión habitual (aproximadamente 5 bar (0,5 MPa)) y a aproximadamente 160 °C (Figuras 2c y 2d).

Un examen óptico del material compuesto no arrojó ningún límite de fases apreciable. El material compuesto se mostró como bloque monolítico.

- 30 Se realizaron ensayos comparativos de una forma correspondiente, omitiéndose sin embargo la capa 4 de preparación. A este respecto se mostró que un material compuesto según la invención es claramente más estable a la deslaminación entre la capa 3 de impresión y la segunda capa 2 de polímero que en dichos ensayos comparativos que se corresponden con el estado de la técnica.

REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la preparación de un material compuesto con al menos una primera capa de polímero (1), así como una segunda capa de polímero (2), respectivamente de un polímero de policarbonato a base de bisfenol A, estando dispuesta entre la primera capa de polímero (1) y la segunda capa de polímero (2) una capa intermedia (3), con las siguientes etapas de procedimiento:
- a) la capa intermedia (3) se aplica sobre al menos una zona parcial de la primera capa de polímero (1),
 - b) opcionalmente se seca la capa intermedia (3),
 - c) la primera capa de polímero (1) se recubre sobre la cara sobre la que está dispuesta la capa intermedia (3) con una preparación líquida que contiene un disolvente o una mezcla de disolventes, así como un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido, cubriendo la preparación la capa intermedia (3),
 - d) opcionalmente se realiza a continuación de la etapa c) una etapa de procedimiento de secado,
 - e) a continuación de la etapa c) o la etapa d) la segunda capa de polímero (2) se coloca sobre la primera capa de polímero (1) cubriendo la capa intermedia (3),
 - f) la primera capa de polímero (1) y la segunda capa de polímero (2) se laminan entre sí a presión a una temperatura de 120 °C a 230 °C y durante un periodo de tiempo definido.
- 2.- Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la capa intermedia (2) es una capa de impresión, especialmente con un elemento impreso de seguridad y/o una representación fotográfica impresa, una emulsión fotográfica y/o una lámina, especialmente una lámina de seguridad de difracción.
- 3.- Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en el que el derivado de policarbonato presenta un peso molecular promedio (promedio en peso) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000.
- 4.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el derivado de policarbonato contiene unidades estructurales funcionales de carbonato de fórmula (I)



(I)

- 25 en la que
- R¹ y R² significan, independientemente entre sí, hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₅-C₆, arilo C₆-C₁₀, preferiblemente fenilo, y aralquilo C₇-C₁₂, preferiblemente fenil-alquilo C₁-C₄, especialmente bencilo,
- m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5,
- 30 R³ y R⁴ son individualmente seleccionables para cada X, independientemente entre sí, hidrógeno o alquilo C₁-C₆
- X significa carbono y
- n significa un número entero superior a 20,

con la condición de que R³ y R⁴ en al menos un átomo X signifiquen simultáneamente alquilo.

- 5.- Procedimiento según la reivindicación 4, en el que R³ y R⁴ en 1 a 2 átomos X, especialmente en sólo un átomo X, son simultáneamente alquilo y/o en el que R³ y R⁴ son metilo y/o en el que los átomos X en la posición alfa al átomo de C sustituido con difenilo (C1) no están dialquilsustituidos y/o los átomos X en la posición beta al cloro C1 están disustituidos con alquilo y/o en el que m = 4 ó 5.
- 6.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, en el que el derivado de policarbonato está basado en 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexano-1,1-diil)difenol, 4,4'-(3,3-dimetilciclohexano-1,1-diil)difenol o 4,4'-(2,4,4-trimetilciclopentano-1,1-diil)difenol.
- 7.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el derivado de policarbonato es un copolímero que contiene, especialmente está constituido por, unidades monoméricas M1 basadas en la fórmula (Ib), así como unidades monoméricas M2 basadas en el dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido, preferiblemente del 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexano-1,1-diil)difenol, siendo la relación molar M2/M1 preferiblemente superior a 0,3, especialmente superior a 0,40, preferiblemente superior a 0,50.
- 8.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la temperatura en la etapa f) está en el intervalo de 140 °C a 200 °C, especialmente en el intervalo de 150 °C a 180 °C.
- 9.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la primera capa de policarbonato (1) y la segunda capa de policarbonato (2) presentan una temperatura de transición vítrea T_g de más de 145 °C.
- 10.- Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el espesor de la primera capa de policarbonato (1) y de la segunda capa de policarbonato (2), de modo igual o distinto, se encuentra en el intervalo de 10 a 1000 µm, especialmente de 20 a 200 µm, y/o en el que el espesor, medido en direcciones ortogonales a una superficie principal de una capa de policarbonato (1, 2), de la capa intermedia (3) se encuentra en el intervalo de 0,1 a 1000 µm, especialmente de 1 a 50 µm.
- 11.- Material compuesto que puede obtenerse según una de las reivindicaciones 1 a 10.
- 12.- Material compuesto que contiene una primera capa de policarbonato (1), una segunda capa de policarbonato (2), una capa intermedia (3) dispuesta entre la primera capa de policarbonato (1) y la segunda capa de policarbonato (2) y una capa de preparación (4) que une la capa intermedia (3) con la segunda capa de policarbonato (2) y que contiene un derivado de policarbonato a base de un dihidroxidifenilcicloalcano geminalmente disustituido.
- 13.- Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de un documento de seguridad y/o valioso, uniéndose directa o indirectamente la primera capa de policarbonato (1) y/o la segunda capa de policarbonato (2) con al menos otra capa, por ejemplo, una capa de soporte, opcionalmente simultáneamente a, o antes o después de la preparación del material compuesto.
- 14.- Documento de seguridad y/o valioso que puede obtenerse según la reivindicación 13.
- 15.- Documento de seguridad y/o valioso que contiene un material compuesto según la reivindicación 11 ó 12.

FIG.1a

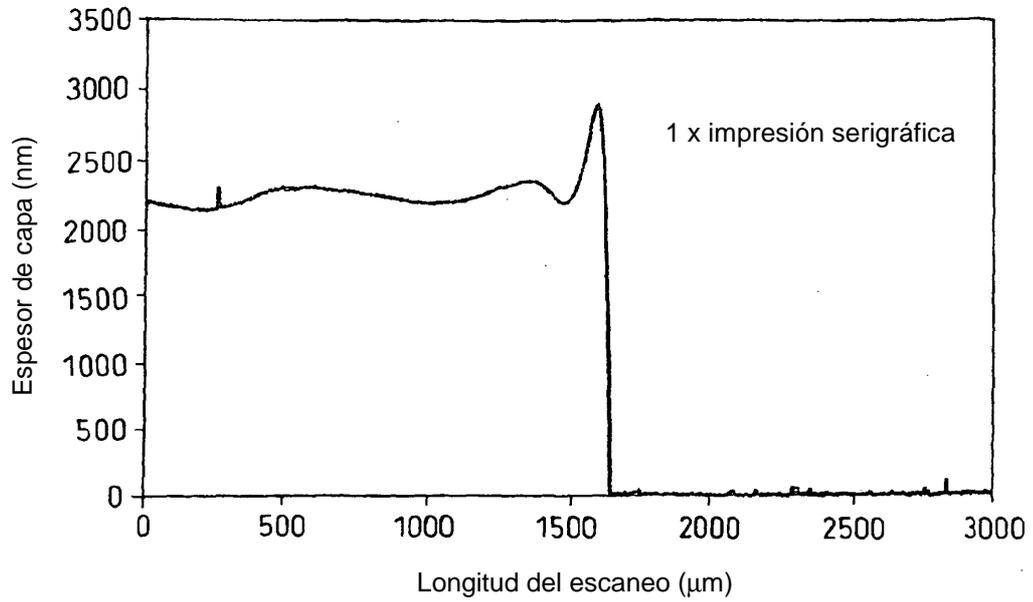


FIG.1b

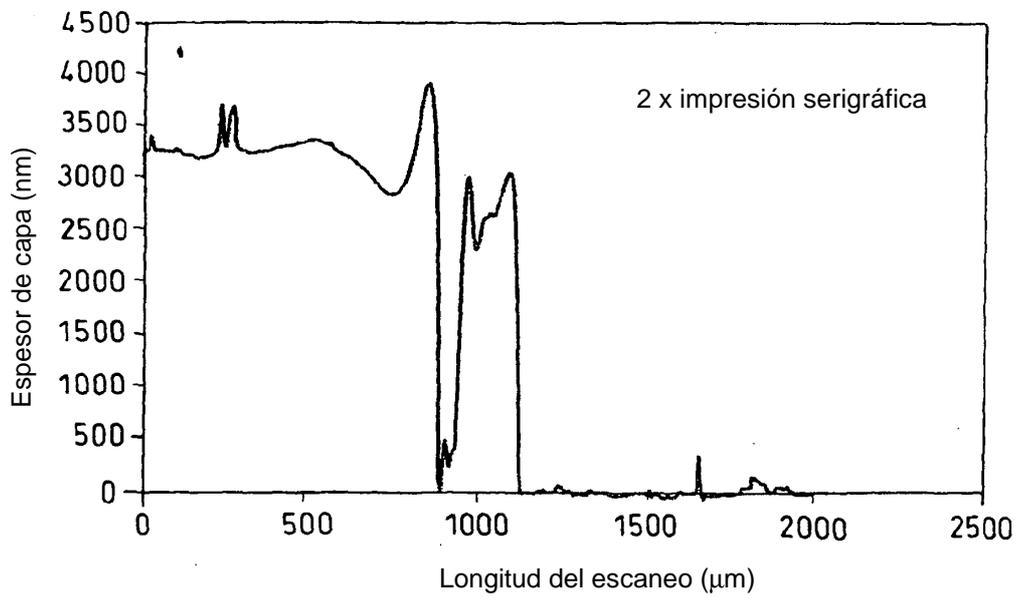


FIG. 2

