



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 362 469**

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: **08845476 .4**  
96 Fecha de presentación : **29.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2205437**  
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 052 948**

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: **Muth, Oliver;**  
**Leopold, André;**  
**Pflughoefft, Malte;**  
**Fischer, Jörg;**  
**Paeschke, Manfred;**  
**Pudleiner, Heinz;**  
**Yesildag, Cengiz y**  
**Meyer, Klaus**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 362 469 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 fabricación de un material compuesto en capas de policarbonato

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto con al menos una primera  
 10 capa de polímero así como una segunda capa de polímero respectivamente de un polímero de policarbonato basado  
 en bisfenol A, estando dispuesto un componente entre las capas de polímero, con las siguientes etapas de  
 procedimiento: el componente se dispone sobre la primera capa de polímero o se inserta en una cavidad de la primera  
 15 capa de polímero, a continuación se aplica la segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero, cubriendo  
 el componente, y se laminan entre sí la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero con presión, a una  
 20 temperatura elevada y durante un periodo de tiempo definido. La invención se refiere adicionalmente a un material  
 compuesto que se obtiene de esta forma, al uso del procedimiento para la fabricación de un documento de seguridad  
 y/o de valor, así como un documento de seguridad y/o de valor que se puede fabricar de esta forma.

**Antecedentes de la invención y estado de la técnica**

15 En la obtención de componentes electrónicos, de forma particular semiconductores integrados (ICs), pero también de  
 módulos de chip, dispositivos de visualización, baterías, bobinas, condensadores, puntos de contacto, entre otros, en  
 documentos basados en policarbonato (PC) aparece, por ejemplo, en estructuras de semiconductores delgadas el  
 problema de la destrucción prematura o perjuicio a la vida útil del componente durante la laminación por sobrecarga o  
 20 carga térmica y mecánica. En procedimientos conocidos del tipo citado al comienzo, por ejemplo, para la fabricación de  
 PC-Smart-Cards durante el laminado de algunas láminas se realiza un posicionamiento de una lámina de PC  
 directamente sobre el chip. En la forma de proceder establecida industrialmente se presan conjuntamente los  
 componentes de la tarjeta preparados previamente con acción simultánea de temperatura y presión dando un bloque  
 "cuasi-monolítico". El PC debido a sus coeficientes de transmisión térmica específicos así como su temperatura de  
 25 transición vítrea  $T_g$  relativamente alta no se reblandece inmediatamente, impera directamente en el chip una presión  
 mecánica elevada que conduce en la mayoría de los casos a destrucción mecánica del chip.

30 Para evitar este problema se conoce aplicar sobre los componentes electrónicos láminas autoadhesivas o bien  
 elásticas, con lo que se pueden componer las láminas de PC con componentes intercalados, como chips, sin riesgo  
 elevado de destrucción del componente para una carta. Por lo general estas capas adhesivas sin embargo son un  
 punto de debilidad del montaje de tarjetas. Debido a que por los bordes de las tarjetas pueden difundir vapor de agua y  
 35 aire ligeros y con ello conducir a una deslaminación perjudicial. También pueden conducir otras influencias  
 ambientales, de forma particular altas temperaturas, pero también rápidos cambios de temperatura, a que la tarjeta se  
 deshaga y con ello ya no se pueda usar más. Adicionalmente las láminas autoadhesivas con un grosor  $< 50 \mu\text{m}$  son de  
 difícil manipulación a escala industrial y casi no flexibles, lo que conduce por ejemplo a rellenar cavidades. Lo mismo es  
 40 válido para componentes con estructuras de difracción, por ejemplo, hologramas de volumen. Si se lamina el  
 holograma directamente con una lámina de PC adicional en una tarjeta, esto se realiza en casos determinados con  
 pérdidas cuantificables visualmente y por máquina de la calidad de síntesis del holograma, de forma particular de  
 colores y de imágenes en 3 dimensiones. La mayoría de los hologramas de volumen basados en fotopolímero poseen  
 un punto de reblandecimiento o una temperatura de transición vítrea  $T_g$  claramente inferior a  $150^\circ \text{C}$ . Si durante la  
 45 laminación las láminas de PC aún duras al comienzo se presan sobre el fotopolímero blando del holograma entonces  
 se asienta el plano de Bragg y determinados elementos muestran desplazamientos de longitudes de onda. Por  
 ejemplo, los elementos de imagen verdes se vuelven elementos de imagen amarillos etc. Ya en los hologramas se  
 reduce claramente además del efecto en 3 dimensiones y los hologramas se muestran siempre en plano y en dos  
 50 dimensiones y borrosos. También estos efectos radican en el problema de que el PC "duro" aparece sobre superficies  
 rugosas y provoca estrés mecánico o deforma cuerpos blandos, por ejemplo, en un fotopolímero, con lo que estos  
 componentes se ven perjudicados en su función.

De la referencia bibliográfica EP 0688839 A2 se conocen de por sí policarbonatos basados en un  
 dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal. En este estado de la técnica se usan aquellos policarbonatos como  
 aglutinantes de tintas de serigrafía. De esta referencia bibliográfica se desprenden también procedimientos para la  
 fabricación de tales policarbonatos. Esta referencia bibliográfica se recoge en su totalidad en el contenido publicado de  
 la presente solicitud.

**Problema técnico de la invención**

La invención se basa por tanto en el problema técnico de proporcionar un procedimiento para la laminación de un  
 componente sensible a la temperatura y/o la presión entre dos capas de polímeros de un policarbonato, en el que se  
 reduce o se evita un daño o perjuicio del componente, asegurando en consecuencia una alta integridad y durabilidad  
 del material compuesto producido.

**Fundamentos de la invención y formas de realización preferidas**

5 Para la solución de este problema técnico la invención describe un procedimiento para la fabricación 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 basado en bisfenol A, estando dispuesto entre las capas de polímero un componente, con las etapas de procedimiento siguientes: a) el componente se dispone sobre la primera capa de polímero o se inserta en una cavidad de la primera capa de polímero, b) la primera capa de polímero se recubre sobre la cara sobre la que o en la que el componente está dispuesto, al menos en la zona del componente con un preparado líquido que contiene un disolvente o una mezcla de disolventes así como un derivado de policarbonato basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal, c) de forma opcional se realiza a continuación de la etapa b) una etapa de procedimiento de secado, d) a continuación de la etapa b) o etapa c) se aplica la segunda capa de polímero sobre la primera capa de polímero, cubriendo el componente, e) la primera capa de polímero y la segunda capa de polímero se laminan entre sí con presión a una temperatura de 120° C a 220° C o 220° C y durante un periodo de tiempo definido.

15 La invención se basa en el conocimiento de que los derivados de policarbonato usados de acuerdo con la invención ya a temperaturas por debajo del punto de reblandecimiento habitual de materiales de policarbonato para láminas y otras capas (policarbonatos basados en bisfenol A,  $T_g$  aprox. 150° C) pueden fluir y al mismo tiempo son altamente compatibles con materiales de policarbonato para láminas como, por ejemplo, en láminas de Makrofol®. La capacidad de fluir ya a menores temperaturas que las temperaturas de laminación normales conduce a que los componentes se carguen menos mecánicamente en la zona del comienzo de la laminación, en donde ya se aplica una presión que calienta el material compuesto de capas en laminación pero aún no por encima de la temperatura de laminación. La alta compatibilidad muestra que la capa aplicada de acuerdo con la invención con un derivado de policarbonato se une con los materiales de policarbonato de láminas dando una unión monolítica. Ópticamente ya no se detecta un límite de capa entre los materiales tras la laminación. La laminación cuidadosa con el componente en relación con la alta compatibilidad puede, sin pretender unirse a teoría alguna, también en función de que de forma sorprendente pueda tener lugar en el derivado de policarbonato tras un primer calentamiento un cambio de fase, aumentar consecuentemente la temperatura de transición vítrea  $T_g$  a valores que se aproximan a los del policarbonato basado en bisfenol A.

25 Los derivados de policarbonato usados de acuerdo con la invención permiten como resultado la unión o bien laminación con integración de componentes sensibles a presión y temperatura, comportándose el derivado de policarbonato tras acción de la temperatura (por ejemplo, en la laminación) como un policarbonato "puro" basado en bisfenol A.

30 Una ventaja adicional de la invención es que los preparados líquidos usados de acuerdo con la invención, de forma particular soluciones, se pueden aplicar por técnicas de impresión y por tanto se pueden aplicar en el marco de procedimientos de impresión conocidos pertinentes (por ejemplo, serigrafía, huecograbado, impresión en relieve, planografía) con espesores de capa laterales (bajos) correspondientes. Esto conduce en comparación con láminas adhesivas que se usan en superficie a ahorro considerable de material. Concretamente se podrían imprimir también teóricamente sistemas adhesivos comerciales (por ejemplo, basados en epóxidos), pero se colorearon en la laminación o perdieron sus propiedades adhesivas.

35 El procedimiento de impresión hace posible también un aporte no completo, de disolución local así como distintos grosores de capa con disolución local.

Más allá la impresión también se pueden rasquetear, dispensar, inyectar, verter o también pintar o pulverizar los preparados líquidos.

40 Fundamentalmente se pueden usar en el marco de la invención componentes discretos. Las ventajas de acuerdo con la invención se consideran no obstante particularmente con componentes que son sensibles mecánica y/o térmicamente sensibles como, por ejemplo, componentes electrónicos u hologramas (de volumen). A los componentes electrónicos pertenecen, por ejemplo, circuitos integrados, circuitos de capa gruesa, circuitos que comprenden varios componentes electrónicos activos discretos y pasivos, sensores, módulos de chip, dispositivos de visualización, baterías, bobinas, condensadores, puntos de contacto y varios más.

45 La presión específica (presión en la pieza de trabajo) en la etapa e) se encuentra de forma típica en el intervalo de 100 kPa (1 bar) a 1000 kPa (10 bar), de forma particular en el intervalo de 300 kPa (3 bar) a 700 kPa (7 bar). La temperatura en la etapa e) se encuentra preferiblemente en el intervalo de 140° C a 180° C, de forma particular en el intervalo de 150° C a 170° C. La duración de la etapa e) puede encontrarse en el intervalo de 0,5 s a 45 min, de forma particular de 10 a 30 min.

En la etapa c) se puede secar a una temperatura en el intervalo de 20° C a 120° C, de forma particular de 60° C a 120°

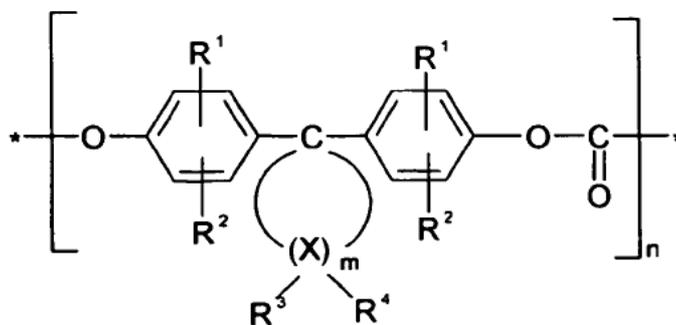
C, preferiblemente de 80° C a 110° C, para una duración de al menos 1 min, preferiblemente de 5 min a 600 min, de forma particular de 10 min a 120 min.

El grosor de capa generado en la etapa b) (antes o después del secado) se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 0,1 µm a 50 µm, preferiblemente en el intervalo de 1 µm a 10 µm, de forma particular de 2 µm a 5 µm.

5 Las capas de polímero usadas pueden presentar un grosor en el intervalo de 20 µm a 1000 µm, de forma particular de 50 µm a 300 µm. En tanto en la etapa a) esté presente una cavidad su profundidad puede ser de 10% a 100% del grosor de la capa de polímero. Los valores absolutos típicos de la cavidad se encuentran en el intervalo de 5 µm a 50 µm.

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

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

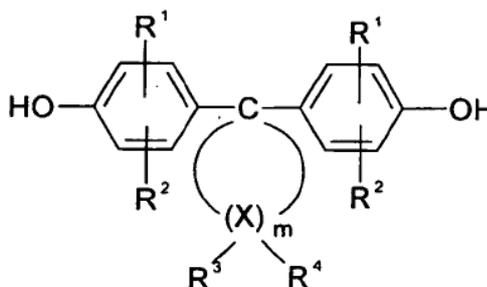


15 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente fenilo, y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de forma particular bencilo, m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan para cada X seleccionable individualmente, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; X significa carbono y n un número entero mayor de 20, con la condición de que en al menos un átomo X, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> signifiquen simultáneamente alquilo.

20 Adicionalmente se prefiere que en 1 a 2 átomos X, de forma particular sólo en un átomo X, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> sean simultáneamente alquilo. R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden ser particularmente metilo. Los átomos X en la posición alfa respecto al átomo de C sustituido con difenilo (C1) pueden no estar sustituidos con dialquilo. Los átomos X en la posición beta respecto a C1 pueden estar disustituidos con alquilo. Se prefiere que m = 4 ó 5. El derivado de policarbonato puede formarse en base a monómeros 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-trimetilciclopentan-1,1-diil)difenol.

Se puede preparar un derivado de policarbonato de acuerdo con la invención, por ejemplo, según la referencia de la bibliografía DE 3832396.6 a partir de difenoles de fórmula (Ia), cuyo contenido publicado se recoge en toda su extensión en el contenido publicado de esta descripción.

30 Se pueden usar tanto un difenol de fórmula (Ia) con formación de homopolicarbonatos como también varios difenoles de fórmula (Ia) con formación de copolicarbonatos (significado de restos, grupos y parámetros como en la fórmula I).



(Ia)

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

## HO - Z - OH (Ib),

para la fabricación de derivados de policarbonato aromáticos, termoplásticos de alto peso molecular.

5 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 como los de fórmula (Ia) o heteroátomos como miembros de puentes.

Ejemplos de difenoles de fórmula (Ib) son hidroquinona, resorcina, 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)-diisopropilbenzoles así como sus compuestos alquilados y halogenados en el núcleo.

10 Estos y otros difenoles adecuados se describen, por ejemplo, en las referencias de la bibliografía 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 las referencias de la bibliografía DE-A 1 570 703, 2 063 050, 2 063 052, 2 211 956, el documento Fr-A 1 561 518 y en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964", que se recogen en toda su extensión en el contenido publicado de la presente solicitud.

15 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.

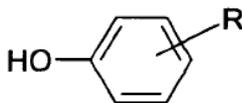
Difenoles especialmente preferidos de fórmula (Ib) son, por ejemplo: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano. Se prefiere de forma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

25 La relación molar de difenoles de fórmula (Ia) a los otros difenoles dado el caso de uso conjunto de fórmula (Ib), debe encontrarse entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ib) y de 2% en moles de (Ia) a 98% en moles de (Ib), preferiblemente entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ib) y de 10% en moles de (Ia) a 90% en moles de (Ib) y de forma particular entre 100% en moles de (Ia) a 0% en moles de (Ib) y de 30% en moles de (Ia) a 70% en moles de (Ib).

30 Los policarbonatos de alto peso molecular de los difenoles de fórmula (Ia), dado el caso en combinación con otros difenoles, se pueden preparar según el procedimiento de fabricación de policarbonato conocido. A este respecto pueden estar unidos entre sí los distintos difenoles tanto estadísticamente como también en bloques.

35 Los derivados de policarbonato usados de acuerdo con la invención pueden estar ramificados de forma conocida. Si se desea la ramificación se puede conseguir de forma conocida mediante condensación de pequeñas cantidades, preferiblemente cantidades entre 0,05 y 2,0% en moles (referido a los difenoles usados), de compuestos trifuncionales o más de trifuncionales, de forma particular aquellos con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos. Algunos agentes de ramificación con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos son: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hept-2-eno, 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, 40 2,6-bis-(2-hidroxil-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 compuestos trifuncionales de este tipo son ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

45 Como interruptores de cadena para la regulación conocida del peso molecular de los derivados de policarbonato sirven compuestos monofuncionales en concentraciones habituales. Compuestos adecuados son, por ejemplo, fenol, terc-butilfenoles u otros fenoles sustituidos con alquilo. Para la regulación del peso molecular son adecuados de forma particular pequeñas cantidades de fenoles de fórmula (Ic)



(Ic)

en la que

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

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

10 Los derivados de policarbonato se pueden preparar de forma conocida preferiblemente según el procedimiento de la interfase (véase H. Schnell "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen IX, páginas 33 y siguientes, Interscience Publ. 1964).

15 A este respecto los difenoles de fórmula (Ia) se disuelven en fase alcalina acuosa. Para la fabricación de copolicarbonatos con otros difenoles se usan mezclas de difenoles de fórmula (Ia) y los otros difenoles, por ejemplo aquellos de fórmula (Ib). Para la regulación del peso molecular se pueden añadir interruptores de cadena, por ejemplo, de fórmula (Ic). Luego se hacen reaccionar en presencia de una fase orgánica, que disuelve preferiblemente policarbonato inerte, con fosgeno según el procedimiento de condensación en la interfase. La temperatura de reacción se encuentra entre  $0^\circ C$  y  $40^\circ C$ .

20 Los agentes de ramificación dado el caso de uso conjunto (preferiblemente de 0,05 a 2,0% en moles) se pueden disponer bien con los difenoles en la fase alcalina acuosa o bien disolver en el disolvente orgánico antes de la fosgenación. Además de los difenoles de fórmula (Ia) y dado el caso otros difenoles (Ib) se pueden usar conjuntamente también ésteres de ácido mono- y/o bis-clorocarbónico, añadiéndose estos en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de cadena así como de agentes de ramificación se rige por la cantidad molar de restos de difenolato que corresponden a la fórmula (Ia) y dado el caso fórmula (Ib); con uso conjunto de ésteres de ácido clorocarbónico se puede reducir correspondientemente la cantidad de fosgeno de forma conocida.

25 Disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de cadena así como dado el caso para los agentes de ramificación y los ésteres de ácido clorocarbónico son, por ejemplo, cloruro de metileno, clorobenceno, así como particularmente mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Se pueden disolver dado el caso los interruptores de cadena y agentes de ramificación usados 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.

30 Como fase alcalina acuosa sirve, por ejemplo, solución de NaOH. La fabricación de derivados de policarbonato según el procedimiento de la interfase se puede catalizar de forma conocida mediante catalizadores como aminas terciarias, de forma particular aminas alifáticas terciarias como tributilamina o trietilamina; los catalizadores se pueden usar en cantidades de 0,05% a 10% en moles, referido a los moles de difenoles usados. Los catalizadores se pueden añadir antes del comienzo de la fosgenación o durante o también después de la fosgenación.

35 Los derivados de policarbonato se pueden preparar según procedimientos conocidos en fase homogénea, el denominado "procedimiento de la piridina" así como según el procedimiento de la transesterificación en fase fundida con uso, por ejemplo, de carbonato de difenilo en lugar de fosgeno.

Los derivados de policarbonato pueden ser lineales o ramificados, estos son homopolicarbonatos o copolicarbonatos basados en difenoles de fórmula (Ia).

40 Mediante la composición discrecional con otros difenoles, de forma particular con aquellos de fórmula (Ib) se pueden variar las propiedades de policarbonato de forma deseada. En tales copolicarbonatos están contenidos los difenoles de fórmula (Ia) en cantidades de 100% en moles a 2% en moles, preferiblemente en cantidades de 100% en moles a 10% en moles y de forma particular en cantidades de 100% en moles a 30% en moles, referido a la cantidad total de 100% en moles de unidades de difenilo en derivados de policarbonato.

45 Una forma de realización especialmente ventajosa de la invención se caracteriza porque el derivado de policarbonato contiene un copolímero, de forma particular constituido por unidades de monómeros M1 basadas en la fórmula (Ib),

- preferiblemente bisfenol A, así como unidades de monómeros M2 basadas en dihidroxidifenilcicloalcanos disustituidos geminales, preferiblemente de 4,4'-(3,5,5-trimetilciclohexano-1,1-diil)difenilo, en donde la relación molar M2/M1 es preferiblemente mayor de 0,5. Luego se comprobó en tales copolímeros de forma sorprendente que la temperatura de transición vítrea según un primer ciclo de calentamiento de  $T_g$  se encuentra por debajo de 150° C y se puede aumentar en un segundo ciclo de calentamiento lo que aumenta claramente la estabilidad del material compuesto obtenido.
- Es muy especialmente preferido un preparado líquido que contiene: A) de 1 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 25% en peso, de forma particular de 15 a 20% en peso, de un derivado de policarbonato usado de acuerdo con la invención, y B) de 70 a 99% en peso, preferiblemente de 75 a 90% en peso, de forma particular de 80 a 85% en peso, de un disolvente orgánico o mezcla de disolventes.
- El preparado líquido puede contener los denominados materiales funcionales. Aquí se entienden los materiales conocidos pertinentemente por el especialista en la técnica [van Renesse, Optical document security, tercera edición, Artech House, 2005] que se usan para la prevención de documentos de valor y de seguridad. A tal fin se consideran sustancias luminiscentes (colorante como pigmento, tanto orgánico como inorgánico) como, por ejemplo, fotoluminóforos, electroluminóforos, luminóforos antiestokes, fluoróforos pero también materiales dirigibles o piezoeléctricos magnetizables, fotoacústicos. Esto incluye sustancias de fluorescencia incluidas como también sustancias fosforescentes. Adicionalmente se pueden usar materiales activos o de refuerzo Raman, así como los denominados materiales de código de barras.
- Los disolventes orgánicos usados son preferiblemente disolventes sin halógeno. Se tienen en cuenta de forma particular hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos como mesitileno, 1,2,4-trimetilbenceno, cumenol y disolvente nafta, tolueno, xileno; ésteres (orgánicos) como acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Se prefieren mesitilos, 1,2,4-trimetilbenceno, cumol y disolvente nafta, tolueno, xileno, éster metílico de ácido acético, éster etílico de ácido acético, acetato de metoxipropilo, 3-etoxipropionato de etilo. Son muy especialmente preferidos: mesitilos (1,3,5-trimetilbenceno), 1,2,4-trimetilbenceno, cumenol (2-fenilpropano), disolvente nafta y 3-etoxipropionato de etilo.
- Una mezcla de disolventes adecuada comprende, por ejemplo, A) de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 1 a 5% en peso, de forma particular de 2 a 3% en peso, de mesitilos, B) de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 25 a 50% en peso, de forma particular de 30 a 40% en peso, de acetato de 1-metoxi-2-propanol, C) de 0 a 20% en peso, preferiblemente de 1 a 20% en peso, de forma particular de 7 a 15% en peso, de 1,2,4-trimetilbenceno, D) de 10 a 50% en peso, preferiblemente de 25 a 50% en peso, de forma particular de 30 a 40% en peso, de 3-etoxipropionato de etilo, E) de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,01 a 2% en peso, de forma particular de 0,05 a 0,5% en peso, de cumol, y de 0 a 80% en peso, preferiblemente de 1 a 40% en peso, de forma particular de 15 a 25% en peso, de disolvente nafta, resultando la suma de los componentes A) a E) siempre el 100% en peso.
- Por motivos de baja carga de temperatura del componente se prefiere que la temperatura se encuentre en la etapa e) en el intervalo de 120° C a 220° C, de forma particular de 120° C a 200° C. A este respecto la temperatura puede ser al comienzo de la etapa e) de 120° C a 150° C y hacia el final de la etapa e) de 150° C a 200° C o bien de 220° C.
- De forma típica la primera capa de policarbonato y la segunda capa de policarbonato presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de más de 145° C, de forma particular más de 147° C.
- El grosor de la primera capa de policarbonato y de la segunda capa de policarbonato puede ser igual o distinta y encontrarse en el intervalo de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , de forma particular de 20 a 200  $\mu\text{m}$ . El grosor medido en las direcciones ortogonales respecto a una superficie principal de una capa de policarbonato, del componente se encuentra por ejemplo en el intervalo de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , de forma particular de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .
- La invención se refiere adicionalmente a un material compuesto que se puede obtener con un procedimiento de acuerdo con la invención. Como característica estructural un material compuesto de este tipo puede presentar una primera capa de policarbonato, una segunda capa de policarbonato, un componente dispuesto entre la primera capa de policarbonato y la segunda capa de policarbonato y una capa intermedia que une la primera capa de policarbonato con la segunda capa de policarbonato que contiene un derivado de policarbonato basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal, en donde las capas de policarbonato y la capa intermedia están unidas entre sí por unión de materiales.
- La invención se refiere adicionalmente al uso de un procedimiento de acuerdo con la invención para la fabricación de un documento de seguridad y/o de valor, en el que se unen directamente o indirectamente simultáneamente con o antes o después de la fabricación del material compuesto, la primera capa de policarbonato y/o la segunda capa de policarbonato con al menos otra capa, por ejemplo, una capa de impresión. Como documento de seguridad y/o de valor son de citar a modo de ejemplo: documentos de identidad, pasaportes, tarjetas ID, documentos de control de acceso, visa, documentos de control, tickets, permisos de conducir, documentos de vehículos, billetes bancarios,

cheques, sellos, tarjetas de crédito, tarjetas de chip discrecionales y etiquetas adhesivas (por ejemplo para la seguridad de productos). Tales documentos de seguridad y/o de valor presentan de forma típica al menos un sustrato, una capa de impresión y opcionalmente una capa de cubierta transparente. El sustrato, la capa de impresión y la capa de cubierta pueden componerse por su parte de una pluralidad de capas. Un sustrato es una estructura soporte sobre la que se aplica la capa de impresión con informaciones, imágenes, modelos y similares. Como materiales para un sustrato se tienen en cuenta todos los materiales habituales sobre base de papel y/o polímero (orgánico). Un documento de seguridad y/o de valor de este tipo comprende dentro del material de capa completo un material compuesto de acuerdo con la invención. Además del material compuesto de acuerdo con la invención se dispone al menos otra capa de impresión, dado el caso se disponen también varias capas de impresión, que se puede o se pueden aplicar entre las dos capas de polímero, sobre una superficie exterior del material compuesto o sobre una capa adicional unida con el material compuesto.

En lo sucesivo se aclara de forma detallada la invención en función de ejemplos de realización no limitantes:

Estos muestran:

Figura 1: diagrama de calorimetría de barrido diferencial en una capa con derivado de policarbonato usado de acuerdo con la invención

Figura 2: transcurso del proceso de fabricación de un material compuesto de capa con componente semiconductor,

Figura 3: transcurso del proceso de fabricación de un material compuesto de capa con holograma de volumen, y

Figura 4: transcurso del proceso de fabricación de un material compuesto de capa con dispositivo visualizador.

Ejemplo 1: fabricación de derivados de policarbonato que se pueden usar de acuerdo con la invención

#### **Ejemplo 1.1: fabricación de un primer derivado de policarbonato**

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

#### **Ejemplo 1.2: fabricación de un segundo derivado de policarbonato**

De forma análoga al ejemplo 1.1 se hizo reaccionar una mezcla de 481 g (0,79 mol) de bisfenol A y 63,7 g (0,21 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano dando policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad en solución relativa de 1,263.

#### **Ejemplo 1.3: fabricación de un tercer derivado de policarbonato**

Como en el ejemplo 1 se hizo reaccionar una mezcla de 149,0 g (0,65 mol) de bisfenol A y 107,9 g (0,35 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano dando policarbonato.

El derivado de policarbonato mostró una viscosidad en solución relativa de 1,263.

#### **Ejemplo 1.4: fabricación de un cuarto derivado de policarbonato**

Como en el ejemplo 1 se hizo reaccionar una mezcla de 205,7 g (0,90 mol) de bisfenol A y 30,7 g (0,10 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano dando policarbonato.

#### **Ejemplo 1.5: fabricación de un quinto derivado de policarbonato**

Como en el ejemplo 1 se hizo reaccionar una mezcla de 181,4 g (0,79 mol) de bisfenol A y 63,7 g (0,21 mol) de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano dando policarbonato.

#### **Ejemplo 2: fabricación de un preparado líquido usado de acuerdo con la invención**

Se prepara la siguiente solución como preparado líquido que se puede aplicar por técnicas de impresión, por ejemplo mediante serigrafía: 17,5 partes en peso del policarbonato del ejemplo 1.3, 82,5 partes en peso de la mezcla de disolventes siguiente, constituida por:

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

Se obtuvo una solución incolora de alta viscosidad con una viscosidad en solución a 20° C de 800 mPas.

**Ejemplo 3: medida de la temperatura de transición vítrea de un recubrimiento que contiene un derivado de policarbonato del ejemplo 3.**

5 Se preparó una solución del derivado de policarbonato del ejemplo 1.3 en una mezcla de disolventes del ejemplo 2, alcanzando la proporción del derivado de policarbonato el 10% en peso y la proporción de la mezcla de disolventes 90% en peso.

La solución obtenida se imprimió por serigrafía sobre una placa de vidrio, de modo que se obtuvieron grosores de capa seca de 5 µm. El recubrimiento se secó durante 1 hora a 100° C en la estufa. A continuación se desprendió la película seca de la placa de vidrio y se analiza mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC).

10 Después de secar en el primer calentamiento se comprueba una temperatura de reblandecimiento de  $T_g = 112^\circ \text{C}$ . Ya en el enfriamiento y segundo calentamiento se observan las transiciones esperadas a  $T_g = 185^\circ \text{C}$ . El diagrama de DSC (calorimetría de barrido diferencial) se representa en la figura 1. El bajo valor de  $T_g$  en el primer calentamiento permite una temperatura comparativamente baja en la laminación.

**Ejemplo 4: fabricación de material compuesto de acuerdo con la invención**

15 Se coloca una lámina de policarbonato 1 Makrofold® 6-2 (grosor de aprox. 100 µm) con elementos de una antena transponedora 2 de cobre y una pasta de plata (figura 2a). Los elementos de la antena transponedora 2 presentan un grosor de aprox. 12 µm. Sobre la zona de contacto dada previamente de la antena transponedora 2 se aplica un componente semiconductor 3, una denominada placa flexible de 15 µm de grosor, que controla las funciones de transponedor electrónicas (figura 2a). En adelante se proveen la cara provista con los componentes 2, 3 citados de la lámina de policarbonato 1 mediante serigrafía con una capa 4 de la composición según el ejemplo 2 (figura 2b). La serigrafía se realiza dos veces. Luego se realiza un secado en atmósfera de aire a 100° C durante 60 minutos. Resulta un grosor de capa de aproximadamente 3,3 µm del derivado de policarbonato secado (figura 2b). Luego se recubre la cara de la lámina de policarbonato 1 con los componentes 2, 3 y la capa de derivado de policarbonato 4 con una lámina de policarbonato 5 adicional Makrofold® 6-2 (grosor de aprox. 100 µm) y se lamina el material compuesto así generado con capas de polímero dado el caso apiladas adicionales en una prensa de laminación industrial convencional con acción de presión habitual (aprox. 500 kPa) y a 160° C y hasta 200° C y más (figura 2c).

Se llevaron a cabo de forma correspondiente ensayos comparativos suprimiendo sin embargo la capa de derivado de policarbonato 4.

30 Mientras que el rendimiento de componentes con capacidad de desarrollar funciones en la forma de proceder de acuerdo con la invención llegó a aprox, 75%, el procedimiento dio sin uso del derivado de policarbonato un rendimiento de sólo aprox. 25%.

Un ensayo óptico del material compuesto a penas dio límites de fases reconocibles en aquellas zonas en las que se habían unido las dos láminas de policarbonato 1, 5 directamente entre ellas (o bien sólo a través de la capa 4 del derivado de policarbonato). El material compuesto se mostró como bloque monolítico.

Un ejemplo adicional para un componente monolaminable es un holograma de volumen 6 que puede tener por ejemplo un grosor de 10 µm. El procesamiento se realizó de forma completamente análoga a la variante preestablecida, se hace referencia complementariamente al transcurso del proceso de las figuras 3a-3c. Se obtiene un material compuesto cuyo holograma 6 de una lámina satisface todos los requerimientos de calidad de ilustración, incluyendo los colores.

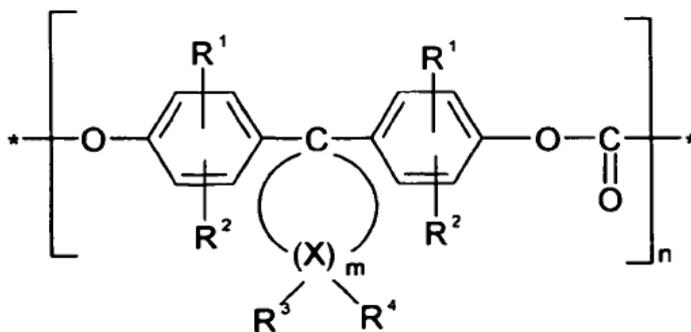
Otro ejemplo para otros componentes de monolaminación pueden ser pantallas de visualización 7 u otros componentes electrónicos citados en la parte general de la descripción. En tanto un componente 7 de este tipo presente un espesor de capa de más de 30 µm, puede ser recomendable no aplicar el componente sobre la lámina

de policarbonato 1, sino en una entalladura 8 de la lámina de policarbonato 1. Luego se realiza el recubrimiento con el derivado de policarbonato normalmente con la condición de que en la entalladura 8 en el componente insertado 7 ya no queden espacios huecos, sino que se consiga con el derivado de policarbonato un relleno completo. El transcurso del proceso correspondiente se representa en las figuras 4a-4c.

5

## REIVINDICACIONES

- 1.- Procedimiento para la fabricación de un material compuesto con al menos una primera capa de polímero (1) así como una segunda capa de polímero (5) respectivamente de un polímero de policarbonato basado en bisfenol A, estando dispuesto entre las capas de polímero (1, 5) un componente (2, 3, 6, 7), con las siguientes etapas de procedimiento:
- 5 a) el componente se dispone sobre la primera capa de polímero (1) o se inserta en una cavidad (8) de la primera capa de polímero (1),
- b) la primera capa de polímero (1) se recubre sobre la cara sobre la que o en la que el componente (2, 3, 6, 7) está dispuesto, al menos en la zona del componente (2, 3, 6, 7) con un preparado líquido que contiene un disolvente o una mezcla de disolventes así como un derivado de policarbonato basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal,
- 10 c) de forma opcional se realiza a continuación de la etapa b) una etapa de procedimiento de secado,
- d) a continuación de la etapa b) o etapa c) se aplica la segunda capa de polímero (5) sobre la primera capa de polímero (1), cubriendo el componente (2, 3, 6, 7),
- 15 e) la primera capa de polímero (1) y la segunda capa de polímero (5) se laminan entre sí con presión a una temperatura de 120° C a 220° C y durante un periodo de tiempo definido.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el componente (2, 3, 6, 7) es un componente electrónico (2, 3, 7) o un holograma de volumen (6).
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde el derivado de policarbonato presenta un peso molecular medio (ponderado) de al menos 10.000, preferiblemente de 20.000 a 300.000.
- 20 4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el derivado de policarbonato contiene unidades estructurales de carbonato funcionales de fórmula (I).



en la que

- 25 R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> significan independientemente uno de otro hidrógeno, halógeno, preferiblemente cloro o bromo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, preferiblemente fenilo, y aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>, preferiblemente fenil-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de forma particular bencilo,
- m significa un número entero de 4 a 7, preferiblemente 4 ó 5,
- 30 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan para cada X seleccionable individualmente, independientemente uno de otro, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>
- X significa carbono y
- n un número entero mayor de 20,
- con la condición de que en al menos un átomo X, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> signifiquen simultáneamente alquilo.
- 35 5. Procedimiento según la reivindicación 4, en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> en 1 a 2 átomos X, de forma particular sólo en un átomo X, son simultáneamente alquilo y/o en donde R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son metilo y/o en donde los átomos X en la posición alfa respecto al átomo de C sustituido con difenilo (C1) no están sustituidos con dialquilo y/o en donde los átomos X en la posición beta respecto a C1 están disustituidos con alquilo y/o en donde m = 4 ó 5.
- 40 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones 4 ó 5, en donde el derivado de policarbonato se basa 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.

- 5 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el derivado de policarbonato contiene un copolímero constituido particularmente por unidades monoméricas M1 basadas en bisfenol A así como unidades monoméricas M2 basadas en dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal, preferiblemente de 4,4'-(3,3,5-trimetilciclohexano-1,1-diol)difenol, siendo la relación molar M2/M1 preferiblemente mayor de 0,3, de forma particular mayor de 0,40, por ejemplo mayor de 0,50.
8. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7 estando la temperatura en la etapa e) en el intervalo de 120° C a 220° C.
9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la primera capa de policarbonato (1) y la segunda capa de policarbonato (5) presentan una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de más de 145° C.
- 10 10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el grosor de la primera capa de policarbonato (1) y de la segunda capa de policarbonato (5), igual o distinto, se encuentra en el intervalo de 10 a 1000  $\mu\text{m}$ , de forma particular de 20 a 200  $\mu\text{m}$ , y/o en donde el grosor medido en direcciones ortogonales respecto a una superficie principal de una capa de policarbonato (1, 5) del componente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50  $\mu\text{m}$ , de forma particular de 1 a 30  $\mu\text{m}$ .
- 15 11. Material compuesto que se obtiene según una de las reivindicaciones 1 a 10.
12. Material compuesto que contiene una primera capa de policarbonato (1), una segunda capa de policarbonato (5), un componente (2, 3, 6, 7) dispuesto entre la primera capa de policarbonato (1) y la segunda capa de policarbonato (5) y una capa intermedia (4) que une la primera capa de policarbonato (1) con la segunda capa de policarbonato (5) que contiene un derivado de policarbonato basado en un dihidroxidifenilcicloalcano disustituido geminal, estando unidas entre sí respectivamente las capas de policarbonato (1, 5) y la capa intermedia (4) por unión de materiales.
- 20 13. Uso de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 10 para la fabricación de un documento de seguridad y/o de valor, en el que se unen directa o indirectamente simultáneamente con, o antes o después de la fabricación del material compuesto la primera capa de policarbonato (1) y/o la segunda capa de policarbonato (5) con al menos otra capa, por ejemplo, una capa de impresión.
- 25 14. Documento de seguridad y/o de valor que se obtiene según la reivindicación 13.
15. Documento de seguridad y/o de valor que contiene un material compuesto según la reivindicación 11 ó 12 así como al menos una capa de impresión.

30

Figura 1

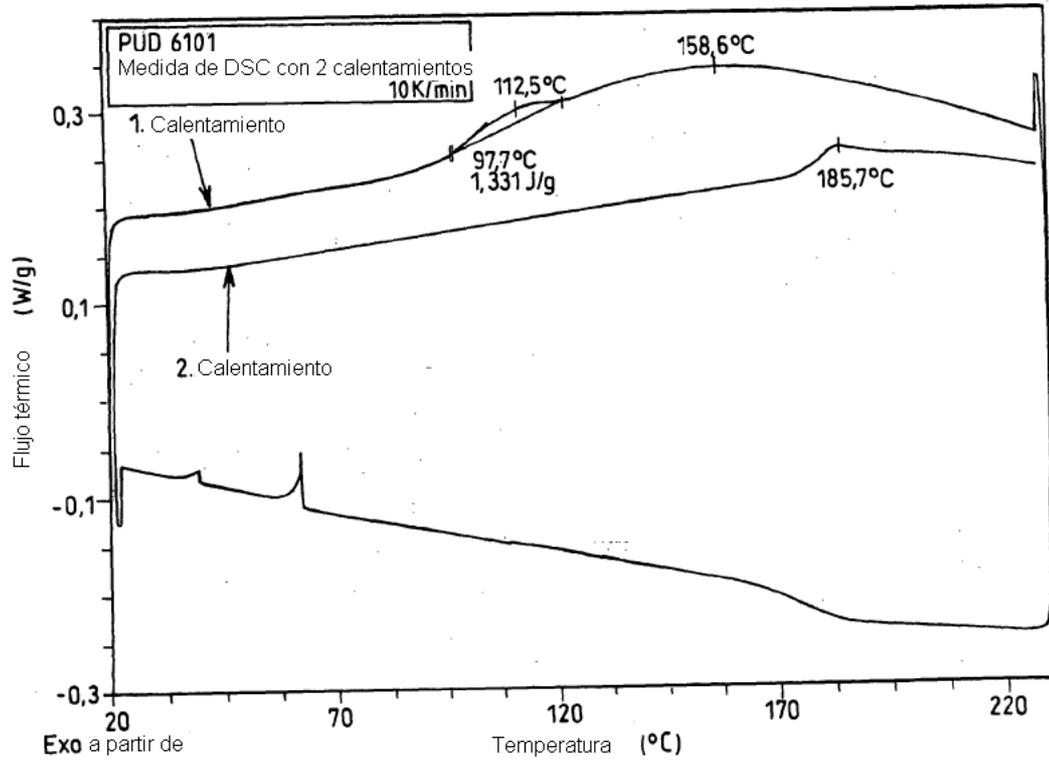


FIG. 2

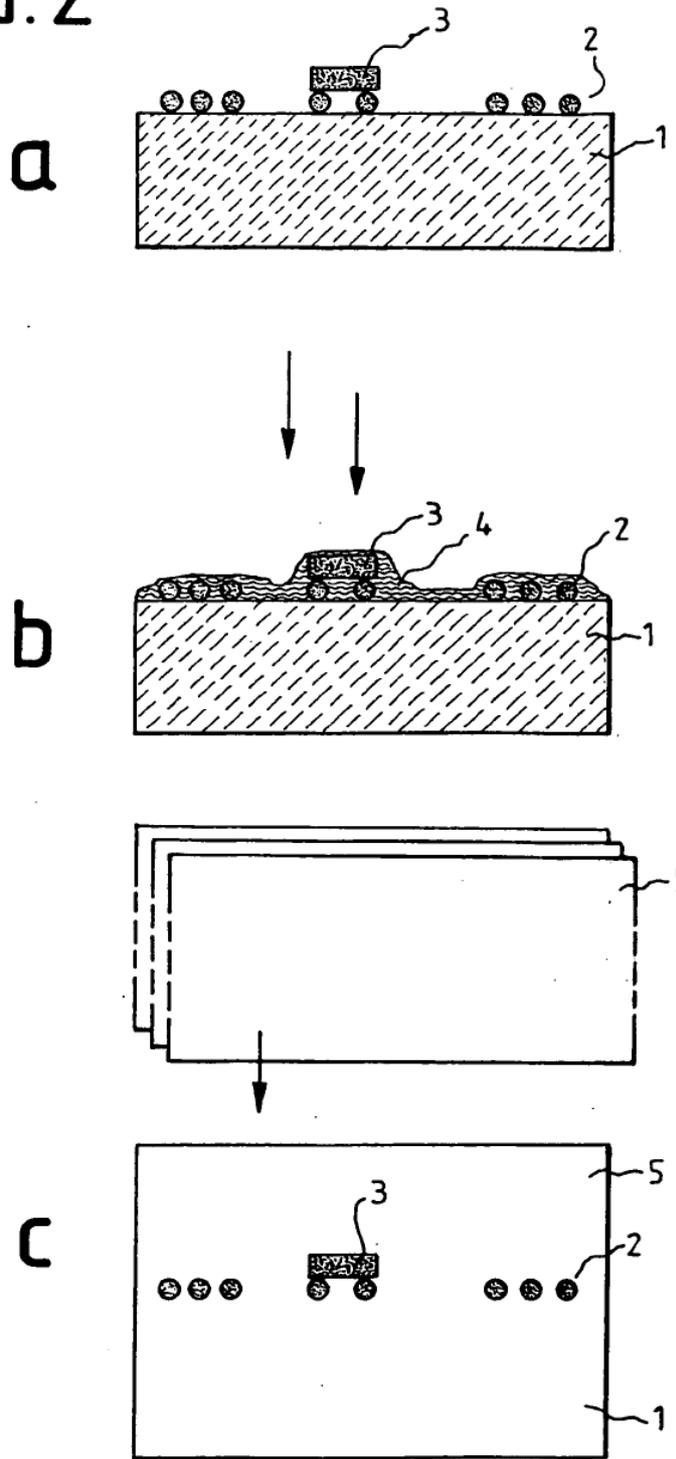


FIG.3

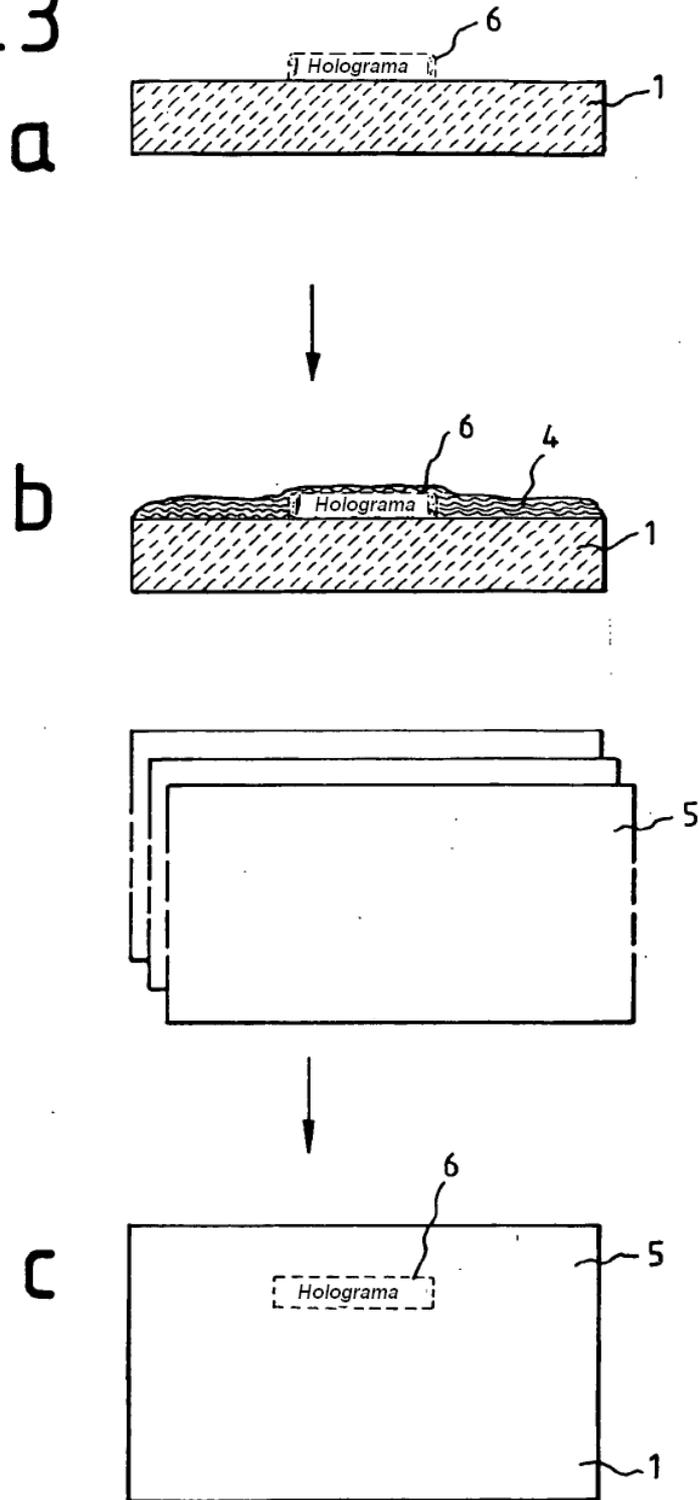


FIG.4

