



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 656**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/3492** (2006.01)  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06723903 .8**  
96 Fecha de presentación : **31.03.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1874856**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.01.2008**

54 Título: **Piezas moldeadas de policarbonato estabilizadas frente a UV.**

30 Prioridad: **13.04.2005 DE 10 2005 017 023**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**07.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**07.11.2011**

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

72 Inventor/es: **Buckel, Frank;**  
**Stollwerck, Gunther y**  
**Maleika, Robert**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 656 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

Piezas moldeadas de policarbonato estabilizadas frente a UV

5 La presente invención se refiere a un producto de múltiples capas que comprende una primera y una segunda capa, en el que la segunda capa contiene policarbonato, y en el que la primera capa es una capa protectora frente a UV a base de poli((met)acrilato de alquilo), que contiene una triazina sustituida con bifenilo como estabilizador UV. Además, la invención se refiere a la fabricación de estos productos de múltiples capas y productos, como por ejemplo acristalamientos, que contienen los productos de múltiples capas mencionados.

10 Desde hace tiempo se conocen ya las piezas moldeadas de policarbonato. Sin embargo el policarbonato tiene el inconveniente de que no es estable frente a UV de manera propiamente inherente. La curva de sensibilidad de policarbonato de bisfenol A presenta la sensibilidad más alta entre 320 nm y 330 nm. Por debajo de 300 nm no llega ninguna radiación solar a la tierra, y por encima de 350 nm este policarbonato es insensible de modo que ya no tiene lugar ningún amarilleo.

Para proteger al policarbonato de la influencia dañina de los rayos UV en la atmósfera, se usan generalmente estabilizadores UV que absorben la radiación UV y la transforman en energía térmica no dañina.

15 A este respecto es ventajoso para una protección duradera filtrar la radiación UV dañina de manera eficaz ya antes de obtener la superficie de policarbonato, lo que es posible mediante el uso de capas protectoras frente a UV, por ejemplo capas de coextrusión que contienen absorbedores UV, láminas que contienen absorbedores UV o también lacas que contienen absorbedores UV, sobre policarbonato.

20 Ciertas clases de absorbedores UV típicas, que pueden usarse para ello de manera conocida, son 2-hidroxibenzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas.

A continuación se resume a modo de ejemplo el estado de la técnica para productos de múltiples capas.

25 El documento EP-A 0 110 221 da a conocer placas de dos capas de policarbonato, conteniendo una capa al menos el 3 % en peso de un absorbedor UV. La fabricación de estas placas puede realizarse según el documento EP-A 0 110 221 mediante coextrusión.

30 El documento EP-A 0 320 632 da a conocer piezas moldeadas de dos capas de material sintético termoplástico, preferentemente policarbonato, conteniendo una capa benzotriazoles sustituidos especiales como absorbedores UV. El documento EP-A 0 320 632 da a conocer también la fabricación de estas piezas moldeadas mediante coextrusión. El documento EP-A 0 247 480 da a conocer placas de múltiples capas, en las que además de una capa de material sintético termoplástico está presente una capa de policarbonato ramificado, conteniendo la capa de policarbonato benzotriazoles sustituidos especiales como absorbedores UV. Se da a conocer igualmente la fabricación de estas placas mediante coextrusión.

35 El documento EP-A 0 500 496 da a conocer composiciones poliméricas que están estabilizadas con triazinas especiales frente a la luz UV y su uso como capa exterior en sistemas de múltiples capas. Como polímeros se mencionan policarbonato, poliésteres, poliamidas, poliacetales, poli(óxido de fenileno) y poli(sulfuro de fenileno).

El documento GB 2.290.745 describe artículos termoplásticos, en los que la capa de sustrato y la capa de cubierta pueden ser de la misma resina termoplástica o de distintas resinas termoplásticas. Se enumeran una serie de resinas. Además se mencionan distintas hidroxifenil-s-triazinas como estabilizadores UV. La combinación especial de la presente invención no se menciona.

40 El documento US 2004/0209020 describe distintos materiales poliméricos y absorbedores UV, mencionándose entre otros también hidroxifenil-triazinas como absorbedores UV. En caso de los materiales poliméricos se trata de películas de poliéster, encontrándose el absorbedor UV en la capa de poliéster, mientras que éste está en la capa de PMMA según la presente invención.

45 El documento US 2005/0031855 describe artículos de múltiples capas que están compuestos de una capa base (una resina termoplástica) y una segunda capa, que contiene un (co)poliformal termoplástico. La capa protectora es la capa de poliformal. La capa base puede ser de policarbonato, copolicarbonato, poli(acrilato de metilo) o mezclas. Se menciona que estas capas pueden contener aditivos UV, pudiéndose seleccionar los absorbedores UV de una pluralidad de compuestos.

50 El documento US 5.783.307 describe estructuras de múltiples capas estabilizadas frente a UV que contienen una capa protectora frente a UV y una capa base polimérica. La capa protectora puede ser de policarbonato, poliéster o también una resina acrílica y contiene un blanqueante óptico y un absorbedor UV. La capa base polimérica contiene poliéster o un policarbonato. Como absorbedores UV se mencionan una serie de clases de estructuras.

El documento US-A-5.061.558 describe un laminado de múltiples capas con una capa de policarbonato y una capa de poli(metacrilato de metilo) estabilizada frente a UV; no se menciona ninguna triazina sustituida con bifenilo como

estabilizador UV.

La combinación especial de la presente invención no se describe en estos documentos.

Sin embargo se ha demostrado que las piezas moldeadas de policarbonato estabilizadas frente a UV conocidas para algunas aplicaciones, especialmente para aplicaciones exteriores con altos requerimientos duraderos con respecto a la impresión visual tal como por ejemplo acristalamientos, presentan una estabilidad a largo plazo aún insuficiente frente al amarilleo.

Para tales aplicaciones es necesario que una pieza moldeada de policarbonato con una irradiación de 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (correspondiente a 10 años de exposición exterior en Florida) se amarillee en no más de Δ YI de 3 (YI = índice de amarilleo).

La exposición se realiza en caso de esta prueba en un medidor de tiempo Atlas Ci 5000 con una intensidad de irradiación de 0,75 W/m<sup>2</sup>/nm a 340 nm y un ciclo de secado/riego por aspersión de 102:18 minutos. La temperatura del panel negro asciende a 70 °C, la temperatura del entorno de la muestra es de 55 °C y la humedad del aire es del 40 %.

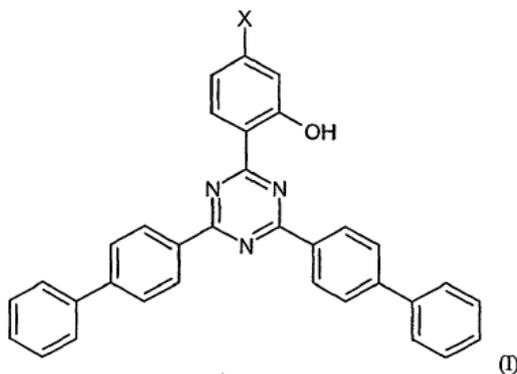
La presente invención se basa en el objetivo de poner a disposición piezas moldeadas de policarbonato que con una irradiación de 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm se amarillean en no más de un Δ YI de 3 con las condiciones mencionadas. Para ello se encontró que la combinación de absorbentes UV y matriz debe presentar una extinción suficiente y baja degradación.

Este objetivo se alcanza sorprendentemente mediante un producto de múltiples capas que comprende una primera capa (A) y una segunda capa (B), en el que la primera capa (A) es una capa protectora frente a UV de poli((met)acrilato de alquilo), que contiene un estabilizador UV según la fórmula (I), y la segunda capa (B) contiene un policarbonato. La capa protectora frente a UV (A) puede adoptar, a este respecto, la forma de una lámina, de una capa coextruida o una capa de laca endurecida.

Este producto de múltiples capas es objeto de la presente invención.

El producto de múltiples capas según la invención puede comprender más capas, especialmente otra capa protectora frente a UV (C), que igualmente es una capa de poli((met)acrilato de alquilo) que contiene un estabilizador UV según la fórmula (I) y puede adoptar la forma de una lámina, una capa coextruida o una capa de laca endurecida. La secuencia de capas es en este caso de (A)-(B)-(C), y las capas (A) y (C) pueden tener la misma o distintas composiciones.

El absorbente UV usado en las capas (A) y eventualmente (C) de los productos de múltiples etapas según la invención tiene la fórmula general (I)



en la que X significa OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> o OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>, a este respecto R<sup>1</sup> representa respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o -CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado o no ramificado, R<sup>2</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, y R<sup>3</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>.

Para capas protectoras frente a UV (A) o (C) en forma de láminas o capas de coextrusión X es preferentemente OR<sup>1</sup>; de manera especialmente preferida con R<sup>1</sup> = CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Para capas protectoras frente a UV de formulaciones de laca endurecidas X es preferentemente OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>; de manera especialmente preferida con R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub> y R<sup>3</sup> = C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>

Tales triazinas sustituidas con bifenilo de fórmula general I se conocen en principio por los documentos WO 96/28431; DE 197 39 797; WO00/66675; US 6225384; US 6255483; EP 1 308 084 y FR 2812299.

5 Las capas protectoras frente a UV (A) o (C) según la invención de formulaciones de laca endurecidas contienen como material aglutinante una resina de poli((met)acrilato de alquilo) físicamente secante, que contiene preferentemente metacrilato de metilo como componente principal y eventualmente otro (met)acrilato de alquilo con cadena alquílica más larga, lineal o ramificada ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n > 1$ ), preferentemente  $1 \leq n \leq 10$ , de manera especialmente preferida lineal con  $n = 3$  (metacrilato de butilo). Preferentemente, la proporción de las dos unidades monoméricas de metacrilato asciende del 75 % al 100 % de metacrilato de metilo o del 25 % al 0 % de metacrilato de alquilo, preferentemente del 85 % al 100 % de metacrilato de metilo o del 15 % al 0 % de metacrilato de alquilo, de manera especialmente preferida del 90 % al 100 % de metacrilato de metilo y del 10 % al 0 % de metacrilato de alquilo (dato en % en peso).

10 Las capas protectoras frente a UV (A) o (C) según la invención en forma de láminas y capas de coextrusión contienen como matriz polimérica un poli((met)acrilato de alquilo), compuesto de monómeros de (met)acrilato de alquilo, preferentemente con longitudes de cadena alquílica por debajo de 10 átomos de carbono ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n < 10$ ), de manera especialmente preferida exclusivamente con  $n=1$  (metacrilato de metilo).

15 Dado que para una protección frente a UV duradera se requiere una determinada extinción mínima de la capa protectora frente a UV, la concentración de absorbedor UV necesaria depende del espesor de capa.

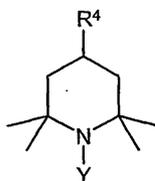
20 Las capas protectoras frente a UV según la invención de formulaciones de laca endurecidas contienen, en caso de espesores de capa de  $1 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $1 \mu\text{m}$  a  $30 \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de  $1 \mu\text{m}$  a  $10 \mu\text{m}$ , del 0,5 % al 20 % en peso, preferentemente del 1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferida del 1,5 % al 10 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca, de absorbedor UV de fórmula (I), conteniendo las formulaciones con espesores de capa tras la aplicación y el endurecimiento de  $1 \mu\text{m}$  al menos el 10 % en peso, preferentemente  $\geq 15$  % en peso, aquéllas de  $5 \mu\text{m}$  al menos el 2 % en peso preferentemente  $\geq 3$  % en peso y aquéllas de  $10 \mu\text{m}$  al menos el 1 % en peso, preferentemente  $\geq 1,5$  % en peso, que contienen como máximo las cantidades mencionadas anteriormente de absorbedor UV.

25 Las capas protectoras frente a UV según la invención de capas de coextrusión contienen, en caso de espesores de capa de  $1 \mu\text{m}$  a  $500 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $1 \mu\text{m}$  a  $100 \mu\text{m}$ , de manera especialmente preferida de  $2 \mu\text{m}$  a  $50 \mu\text{m}$ , del 0,05 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,5 % al 10 % en peso de absorbedor UV de fórmula (I), conteniendo las capas de coextrusión con un espesor de capa de  $2 \mu\text{m}$  al menos el 10 % en peso, preferentemente  $\geq 15$  % en peso, aquéllas de  $10 \mu\text{m}$  al menos el 2 % en peso, preferentemente  $\geq 3$  % en peso y aquéllas de  $30 \mu\text{m}$  al menos el 0,7 % en peso, preferentemente  $\geq 1$  % en peso, que contienen como máximo las cantidades mencionadas anteriormente de absorbedor UV.

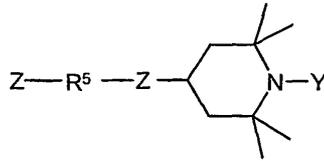
30 Las capas protectoras frente a UV según la invención de láminas contienen, en caso de espesores de capa de  $2 \mu\text{m}$  a  $2 \text{mm}$ , preferentemente de  $50 \mu\text{m}$  a  $1 \text{mm}$ , de manera especialmente preferida de  $80 \mu\text{m}$  a  $500 \mu\text{m}$ , del 0,01 % al 20 % en peso, preferentemente del 0,02 % al 5 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,04 % al 2 % en peso de absorbedor UV de fórmula (I), conteniendo las láminas con un espesor de capa de  $80 \mu\text{m}$  al menos el 0,25 % en peso, preferentemente  $\geq 0,4$  % en peso, aquéllas de  $200 \mu\text{m}$  al menos el 0,1 % en peso, preferentemente  $\geq 0,15$  % en peso y aquéllas de  $500 \mu\text{m}$  al menos el 0,04 % en peso, preferentemente  $\geq 0,06$  % en peso, que contienen como máximo las cantidades mencionadas anteriormente de absorbedor UV.

35 Cuanto más gruesa sea por tanto la capa (A), se requiere menos absorbedor UV.

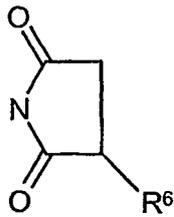
40 Una estabilización adicional de la capa protectora frente a UV puede obtenerse usándose además de las triazinas sustituidas con bifenilo, o sea los propios absorbedores UV, aún el denominado sistema HALS (*Hindered Amine Light Stabilizer*, estabilizadores de luz tipo amina impedida) de fórmula general (II)



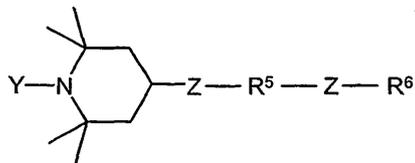
en la que Y representa H;  $R^1$  o  $OR^1$  y  $R^1$  tiene el mismo significado que en la fórmula (I),  $R^4$  se compone de:  $ZR^5-Z-R^6$ ,



o

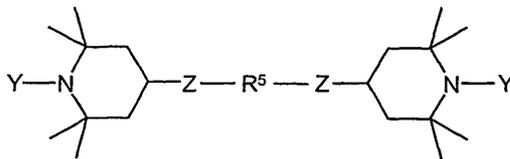


con lo que resultan las siguientes fórmulas



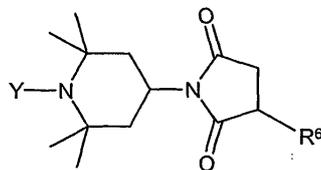
5

fórmula IIa



fórmula IIb

y



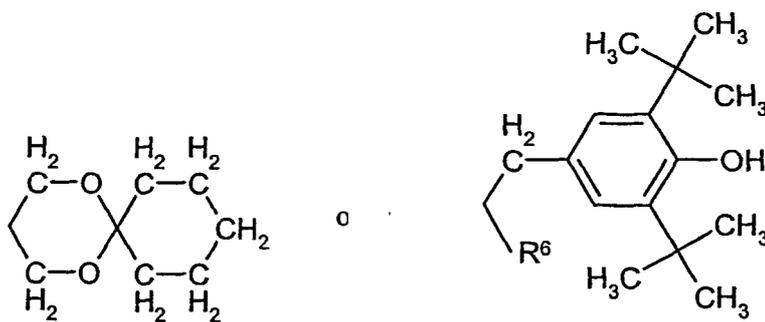
fórmula IIc

10

en las que:

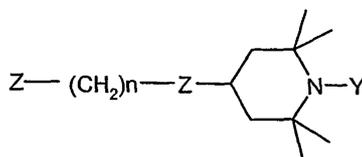
·Z· es un grupo funcional divalente como ·COO·; ·NH· o ·NHCO·

·R<sup>5</sup>· es un resto orgánico divalente como ·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>· con n=0 a 12; C=CH-Ph-OCH<sub>3</sub>;

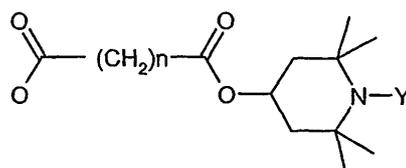


R<sup>6</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>

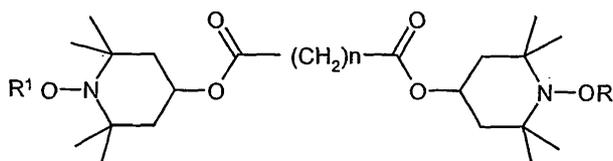
se prefiere para las capas protectoras frente a UV de formulaciones de laca endurecidas Y=OR<sup>1</sup> y R<sup>4</sup>=



5 se prefiere especialmente Y=OR<sup>1</sup> con R<sup>1</sup>= alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub> y R<sup>4</sup>=



con lo que resulta

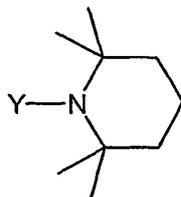


fórmula II d

- 10 Las capas protectoras frente a UV según la invención de formulaciones de laca endurecidas contienen a este respecto del 0 % al 5 % en peso, preferentemente del 0 % al 3 % en peso, de manera especialmente preferida del 0,5 % al 2 % en peso del compuesto de fórmula (II) con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca. Con el uso de la cantidad especialmente preferida del sistema HALS (II) especialmente preferido se reduce la cantidad necesaria de absorbedor UV (I) en preferentemente  $\geq 10$  % en peso con un espesor de capa tras la aplicación y endurecimiento de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente  $\geq 2$  % en peso con 5  $\mu\text{m}$  o preferentemente  $\geq 1$  % en peso con 10  $\mu\text{m}$ .
- 15

También en el caso de las capas protectoras frente a UV de capas de coextrusión o de láminas pueden usarse sistemas HALS en cantidades del 0 % al 3 % en peso. En este caso pueden preferirse sin embargo, debido a las temperaturas de procesamiento superiores, sistemas HALS de alto peso molecular, en los que está contenido el grupo funcional

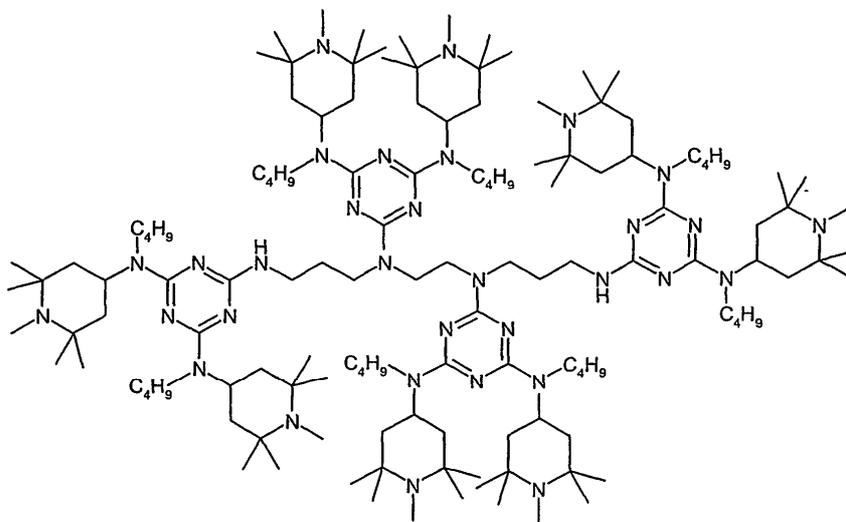
20



de fórmula general II más de dos veces por molécula.

Se prefieren especialmente sistemas HALS de alto peso molecular, cuya pérdida de peso a 300 °C determinada a través de TGA con una velocidad de calentamiento de 20 °C por min. en aire es  $\leq 3$  % en peso, tal como por ejemplo con Chimassorb 119 de la empresa Ciba Specialty Chemicals (fórmula IIe)

5



Fórmula IIe

Polycarbonatos adecuados para la segunda capa (B) de los productos de múltiples capas según la invención son todos los polycarbonatos conocidos que pueden ser homopolycarbonatos, copolycarbonatos y poliéstercarbonatos termoplásticos.

10

Éstos tienen preferentemente pesos moleculares medios  $\bar{M}_w$  de 18.000 a 40.000, preferentemente de 22.000 a 36.000 y especialmente de 24.000 a 33.000, determinados mediante medición de la viscosidad de disolución relativa en diclorometano o en mezclas de iguales cantidades en peso de fenol/o-diclorobenceno calibradas mediante dispersión de luz.

15 Para la preparación de polycarbonatos se remite a modo de ejemplo a "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, vol. 9, Interscience Publishers, New York, London, Sydney 1964", y a "D.C. PREVORSEK, B.T.DEBONA and Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 1975-90 (1980)", y a "D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, vol. 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718" y finalmente a "Dres. U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller 'Polycarbonate' en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, páginas 117-299".

20

La preparación de los polycarbonatos se realiza preferentemente según el procedimiento de interfase o el procedimiento de transesterificación en fundido, y se describe a continuación a modo de ejemplo en el procedimiento de interfase.

25

Los compuestos que van a usarse preferentemente como compuestos de partida son bisfenoles de fórmula general



en la que R es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono, que contiene uno o varios grupos

aromáticos.

Ejemplos de tales compuestos son bisfenoles que pertenecen al grupo de los dihidroxifenilos, bis(hidroxifenil)alcanos, indanbisfenoles, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)-sulfonas, bis(hidroxifenil)cetonas y  $\alpha,\alpha'$ -bis(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

- 5 Bisfenoles especialmente preferidos que pertenecen a los grupos de compuestos mencionados anteriormente son bisfenol-A, tetraalquilbisfenol-A, 4,4-(meta-fenilendiisopropilo), difenol (bisfenol M), 4,4-(para-fenilendiisopropil)difenol, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BP-TMC) así como eventualmente sus mezclas.

- 10 Preferentemente se hacen reaccionar los compuestos de bisfenol que van a usarse según la invención con compuestos de ácido carbónico, especialmente fosgeno, o en caso del procedimiento de transesterificación en fundido con carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

- 15 Los poliéstercarbonatos se obtienen preferentemente mediante la reacción de los bisfenoles ya mencionados, al menos de un ácido dicarboxílico aromático y eventualmente equivalentes de ácido carbónico. Ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 3,3'- o 4,4'-difenildicarboxílico y ácidos benzofenondicarboxílicos. Una parte, hasta el 80 % en moles, preferentemente del 20 % al 50 % en moles de los grupos carbonato en los policarbonatos puede estar sustituida por grupos éster de ácido dicarboxílico aromático.

- 20 Disolventes orgánicos inertes usados en caso del procedimiento de interfase son por ejemplo diclorometano, los distintos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, tetraclorometano, triclorometano, clorobenceno y clorotolueno, preferentemente se usan clorobenceno o diclorometano o mezclas de diclorometano y clorobenceno.

La reacción de interfase puede acelerarse mediante catalizadores como aminas terciarias, especialmente N-alquilpiperidinas o sales de onio. Preferentemente se usan tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina. En el caso del procedimiento de transesterificación en fundido se usan preferentemente los catalizadores mencionados en el documento DE-A 4 238 123.

- 25 Los policarbonatos pueden ramificarse de manera intencionada y controlada mediante el uso de cantidades bajas de ramificadores. Algunos ramificadores adecuados son: floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepteno-2; 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-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metilfenol; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano; éster del ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-ortotereftálico; tetra-(4-hidroxifenil)-metano; tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano;  $\alpha,\alpha'$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; ácido trimesínico; cloruro de cianuro; 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol; 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitritifenil)-metil)-benceno y especialmente: 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano y bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

- 35 El 0,05 % al 2 % en moles, con respecto a difenoles usados, de ramificadores o mezclas de ramificadores, que va a usarse de manera conjunta eventualmente puede usarse junto con los difenoles sin embargo puede añadirse también en una fase posterior de la síntesis.

Como interruptores de cadena se usan preferentemente fenoles como fenol, alquilfenoles como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas en cantidades del 1 – 20 % en moles, preferentemente del 2 - 1,0 % en moles por cada mol de bisfenol. Se prefieren fenol, 4-terc-butilfenol o cumilfenol.

- 40 Los interruptores de cadena y ramificadores pueden añadirse a las síntesis por separado o sin embargo también junto con el bisfenol.

La preparación de los policarbonatos según el procedimiento de transesterificación en fundido se describe a modo de ejemplo en el documento DE-A 4238 123.

- 45 Policarbonatos preferidos según la invención para la segunda capa del producto de múltiples capas según la invención son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

El homopolicarbonato a base de bisfenol A es especialmente preferido.

- 50 El policarbonato puede contener estabilizadores. Ciertos estabilizadores adecuados son por ejemplo fosfinas, fosfitos o estabilizadores que contienen Si y otros compuestos descritos en el documento EP-A 0 500 496. Se mencionan a modo de ejemplo trifenilfosfitos, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris-(nonilfenil)fosfito, tetrakis-(2,4-diterc-butilfenil)-4,4'-bifenileno-difosfito y triarilfosfito. Se prefieren especialmente trifenilfosfina y tris-(2,4-diterc-butilfenil)fosfito.

Además, la segunda capa (B) que contiene policarbonato del producto de múltiples capas según la invención puede

contener del 0,01 % al 0,5 % en peso de ésteres o ésteres parciales de alcoholes de monovalentes a sextavalentes, especialmente de glicerina, de pentaeritritol o de alcoholes de Guerbet.

Alcoholes monovalentes son por ejemplo alcohol estearílico, alcohol palmítico y alcohol de Guerbet.

Un alcohol divalente es por ejemplo glicol.

- 5 Un alcohol trivalente es por ejemplo glicerina.

Alcoholes tetraivalentes son por ejemplo pentaeritritol y mesoeritritol.

Alcoholes pentavalentes son por ejemplo arabitol, ribitol y xilitol.

Alcoholes sextavalentes son por ejemplo manitol, glucitol (sorbitol) y dulcitol.

- 10 Los ésteres son preferentemente los monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres, pentaésteres y hexaésteres o sus mezclas, especialmente mezclas estadísticas, de ácidos monocarboxílicos  $C_{10}$  a  $C_{36}$  alifáticos, saturados y eventualmente ácidos hidroxí-monocarboxílicos, preferentemente con ácidos monocarboxílicos  $C_{14}$  a  $C_{32}$  alifáticos, saturados y eventualmente ácidos hidroxí-monocarboxílicos.

Los ésteres de ácidos grasos obtenidos comercialmente, especialmente de pentaeritritol y de glicerina, pueden contener de manera condicionada por la preparación <60 % de ésteres parciales distintos.

- 15 Ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados con 10 a 36 átomos de C son por ejemplo ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico y ácidos montánicos.

Ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados preferidos con 14 a 22 átomos de C son por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquídico, ácido behénico.

- 20 Se prefieren especialmente ácidos monocarboxílicos alifáticos, saturados como ácido palmítico, ácido esteárico y ácido hidroxiesteárico.

Los ácidos carboxílicos  $C_{10}$  a  $C_{36}$  alifáticos, saturados y los ésteres de ácidos grasos pueden fabricarse como tales o bien de manera conocida en la bibliografía o según procedimientos conocidos en la bibliografía. Ejemplos de ésteres de ácido graso de pentaeritritol son los de los ácidos monocarboxílicos mencionados anteriormente, especialmente preferidos.

- 25

Se prefieren especialmente ésteres de pentaeritritol y de glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico.

Se prefieren especialmente también ésteres de alcoholes de Guerbet y de glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico y eventualmente ácido hidroxiesteárico.

- 30 Los productos de múltiples capas según la invención pueden contener colorantes orgánicos, pigmentos inorgánicos, colorantes fluorescentes y de manera especialmente preferida blanqueantes ópticos.

La fabricación de las capas protectoras frente a UV (A) o (C) según la invención se realiza o bien mediante la fabricación de un compuesto (a) de (a1) un poli((met)acrilato de alquilo), compuesto por (met)acrilato de alquilo, preferentemente con longitudes de cadena alquílica por debajo de 10 átomos de carbono ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n < 10$ ), de manera especialmente preferida exclusivamente con  $n=1$  (metacrilato de metilo) y (a2) una triazina sustituida con bifenilo de fórmula general (I). A continuación se coextruye el compuesto (a) o bien (i) con policarbonato de manera que se encuentra bien adherida una capa protectora frente a UV delgada del compuesto (a) sobre la superficie de policarbonato, o bien (ii) el compuesto (a) se transforma en una lámina delgada que a continuación se moldea por inyección o se lamina con policarbonato para dar un material compuesto bien adherido.

- 35

De manera alternativa se realiza la fabricación de las capas protectoras frente a UV (A) o (C) según la invención mediante la introducción (b2) de una triazina sustituida con bifenilo de fórmula general (I) en una formulación de laca (b) que contiene (b1) una resina de poli((met)acrilato de alquilo), que contiene metacrilato de metilo como componente principal y eventualmente otro metacrilato de alquilo con cadena alquílica lineal o ramificada, más larga ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n > 1$ ), preferentemente  $1 \leq n \leq 10$ , de manera especialmente preferida lineal con  $n = 3$  (metacrilato de butilo), y uno o varios disolventes, así como eventualmente otros aditivos de laca como por ejemplo cargas, agentes niveladores, captadores de radicales etc. A continuación se aplica la formulación de laca que contiene absorbedores UV (b) por medio de anegación, inmersión, pulverizado, aplicación con rodillo o proyección sobre la superficie de una pieza moldeada de policarbonato y a continuación se seca físicamente, de modo que resulta un revestimiento bien adherido de PC.

- 40
- 45

Otra ventaja de los productos de múltiples capas según la invención así fabricados se encuentra en que puede sobrerrevestirse la capa protectora frente a UV con sistemas de revestimiento resistentes al rayado o resistentes a la abrasión. Para ello se aplica una formulación de una laca resistente al rayado o resistente a la abrasión, por ejemplo,

- 50

pero no exclusivamente una laca de polisiloxano, un revestimiento de silicato (vidrio soluble), o también una formulación que contiene nanopartículas mediante anegación, inmersión, pulverizado, aplicación con rodillo o proyección sobre la superficie de la capa protectora frente a UV y a continuación se endurece para dar un material compuesto bien adherido de PC / capa protectora frente a UV / capa resistente al rayado.

- 5 Según la invención se prefieren aquellos productos de múltiples capas que se seleccionan del grupo constituido por placas, láminas y piezas moldeadas tridimensionales.

Igualmente es objeto de la presente invención el uso de tales productos de múltiples capas especialmente para aplicaciones externas con altos requerimientos duraderos con respecto a la impresión visual, como por ejemplo el acristalamiento.

- 10 La invención se explica mediante los siguientes ejemplos adicionalmente sin limitarse a éstos. Los ejemplos según la invención reproducen únicamente formas de realización preferidas de la presente invención.

### **Ejemplos**

#### **Ejemplo 1:**

- 15 Policarbonato de bisfenol A (tipo Makrolon 2808 (BPA-PC de viscosidad media (MFR 10 g/10 min. según la norma ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg), sin estabilización frente a UV) revestido con una capa protectora frente a UV de CGL 479 de la empresa Ciba Specialty Chemicals (triazina sustituida con bifenilo de fórmula I con  $X=OCH(CH_3)COOC_8H_{17}$ ) en una matriz de laca de PMMA.

#### **Preparación de la formulación de laca:**

- 20 Para determinar el contenido en sólidos de la formulación de laca usada se disolvieron 4 g de un polimetacrilato constituido por el 92 % en peso de metacrilato de metilo y el 8 % en peso de metacrilato de butilo (determinado por RMN-<sup>1</sup>H, Mw=41,5 kg/mol determinado por GPC calibrado con respecto a PS) en una mezcla de acetato de etilo, metoxipropanol; alcohol diacetónico y butanona con 2 g de una mezcla de disolventes usada como diluyente de acetato de etilo, butanol y metoxipropanol, se concentró durante 1 h a 100 °C y se pesó el sólido que quedaba. Los 0,874 g obtenidos corresponden a un contenido en sólidos del 14,56 %.

- 25 Se mezclan 20 g de la mezcla de disolventes usada como diluyente (véase anteriormente) con 0,874 g de CGL 479 (esto corresponde al 10 % en peso con respecto al contenido en sólidos de la laca sin absorbedor UV) y se agita durante aproximadamente 5 min. a TA. A esta solución homogénea se añadieron 40 g del polimetacrilato disuelto (véase anteriormente) y se agitó una vez más durante aproximadamente 5 min. a TA, de manera que se obtuvo la formulación de laca con capa protectora frente a UV homogénea lista para su uso.

- 30 **Revestimiento de los sustratos con la formulación de laca con capa protectora frente a UV:**

- 35 Las placas de policarbonato moldeadas por inyección usadas en calidad óptica de Makrolon 2808 de dimensiones 10 x 15 x 0,32 cm se lavaron, secaron y purgaron con aire ionizado. A continuación se aplicó la formulación de laca con capa protectora frente a UV en el procedimiento de anegación, se purgó y después se endureció durante 30 min. a 50 °C en una estufa de aire circulante. El espesor del revestimiento transparente así obtenido se determinó por medio de un Eta SD 30 de la empresa Eta Optik GmbH hasta 7 µm a 10 µm a lo largo de la placa en la dirección de la anegación.

#### **Ensayo de la adherencia de la capa protectora frente a UV sobre el sustrato de PC:**

- 40 Se realizaron las siguientes pruebas de adherencia a.) destrucción de la banda adhesiva (banda adhesiva usada 3M 898) sin y con corte de rejillas (de manera análoga a la norma ISO 2409 o ASTM D 3359); b.) destrucción de la banda adhesiva tras 4 h de almacenamiento en agua hirviendo; c.) destrucción de la banda adhesiva tras 10 días de almacenamiento en agua caliente a aproximadamente 65 °C (de manera análoga a la norma ISO 2812-2 y ASTM 870-02) y todas se superaron, es decir no se llegó a ninguna destrucción del revestimiento (evaluación 0 según la norma ISO 2409 o 5B según la norma ASTM D 3359).

- 45 Determinación de la degradación del absorbedor UV de CGL 479 en la capa protectora frente a UV fabricada en Makrolon 2808 en un medidor de tiempo Atlas Ci 5000 con una intensidad de irradiación de 0,75 W/m<sup>2</sup>/nm a 340 nm y un ciclo de secado/riego por aspersión de 102:18 minutos:

- 50 La extinción inicial del revestimiento del ejemplo 1 asciende en caso de 340 nm a 5,0 y presenta una degradación de 0,049 MJ<sup>-1</sup>. A partir de esto resulta una acción de filtro UV de esta capa protectora frente a UV claramente superior a 30 MJ/m<sup>2</sup> en caso de 340 nm (correspondiente a 10 años en Florida) o calculada en un aumento de amarilleo con 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm para policarbonato del tipo AL 2647 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min. según la norma ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg) de Δ YI igual a 0,1 y con ello cumple el objetivo según la invención de obtener tras 10 años en Florida un Δ YI no superior a 3 unidades.

El índice de amarilleo se calcula tal como sigue: se determina en primer lugar el amarilleo dependiente de la longitud de onda del material según el procedimiento de sensibilidad espectral (Interpretation of the spectral sensitivity and of the activation spectrum of polymers, P. Trubiroha, Tagungsband der XXII. Donauländergespräche, 17.8.2001, Berlín, páginas 4-1). Entonces se calcula la distribución espectral de la luz UV del sol detrás de la capa protectora frente a UV. A partir de estos dos conjuntos de datos puede calcularse de manera conocida mediante una convolución e integración con respecto al tiempo, el amarilleo tras la exposición. (Grundsätzliches zur Lebensdauervorhersage in der Bewitterung, A. Geburtig, V. Wachtendorf, Tagungsband 34. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation, Umwelteinflüsse erfassen, simulieren y bewerten, 2.3. 2005, Pfinztal, página 159).

Con el conocimiento de la sensibilidad espectral SR puede calcularse el amarilleo durante la exposición con la siguiente fórmula:

$$\Delta YI = \int_0^T \int_{280nm}^{400nm} \Gamma(\lambda) * 10^{-Ext(\lambda,t)} * SR(\lambda, YI) d\lambda dt$$

En ella, Δ YI es la modificación del valor amarillo YI del material de sustrato, que debe protegerse mediante el absorbedor UV. T es el tiempo de exposición y Γ es el espectro de exposición. Ext(λ,t) es la extinción dependiente de la longitud de onda y decreciente con el tiempo mediante la degradación del absorbedor UV y SR (λ,YI) es la sensibilidad espectral dependiente de la longitud de onda y del valor amarillo del material de sustrato. Con esta fórmula puede calcularse el amarilleo del material de sustrato. Dado que, sin embargo, la fórmula no puede solucionarse analíticamente, el cálculo debe realizarse numéricamente.

La combinación del absorbedor UV CGL 479 y la matriz de laca cumple, por tanto, los requerimientos con respecto a la extinción y degradación y conduce por tanto a un amarilleo bajo.

**Ejemplo 2:**

Ejemplo comparativo idéntico al ejemplo 1 excepto el uso de un absorbedor UV no según la invención (Chimassorb 81). La preparación de la capa protectora frente a UV se realiza de manera análoga al ejemplo 1, en la que en lugar del 10 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca, de CGL 479 se usó el 10 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca, de Chimassorb 81 (2-hidroxi-4-(octiloxi)benzofenona de la empresa Ciba Specialty Chemicals).

**Ejemplo 3:**

Ejemplo comparativo idéntico al ejemplo 1 excepto el uso de una cantidad demasiado baja para el espesor de capa medio de aproximadamente 8,5 μm de únicamente el 1 % en peso del absorbedor UV CGL 479. La preparación de la capa protectora frente a UV se realiza de manera análoga al ejemplo 1, en la que en lugar del 10 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca, de CGL 479 se usó únicamente el 1 % en peso, con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca, de CGL 479.

**Ejemplo 4:**

Ejemplo comparativo idéntico al ejemplo 3 excepto el uso adicional del sistema HALS Tinuvin 123 (éster del ácido bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)decanodioico, fórmula IId con n=8 y R<sup>1</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> de la empresa Ciba Specialty Chemicals). Mediante la estabilización adicional obtenida de ese modo del absorbedor UV CGL 479, se obtiene además de la exclusiva cantidad demasiado baja de absorbedor UV de sólo el 1 % en peso con el espesor de capa medio de aproximadamente 8,5 μm, de nuevo una formulación según la invención con estabilidad a largo plazo correspondiente.

N.º de ejemplo	Absorbedor UV	Extinción inicial a 340 nm	Degradación en MJ <sup>-1</sup>	Observación
1	10 % en peso de CGL 479	5,0	0,049	acción de filtro UV para ≥30 MJ/m2 a 340 nm, correspondiente a un Δ YI de 0,1 según el equivalente de 10 años de exposición en Florida
2 (ejemplo comparativo)	10 % en peso de Chimassorb 81	3,0	0,18	acción de filtro UV para aproximadamente 20 MJ/m2 a 340 nm, correspondiente a un Δ YI de 12,6 según el equivalente de 10 años de exposición en Florida

3 (ejemplo comparativo)	1 % en peso de CGL 479	1,0	0,022	acción de filtro UV para aproximadamente 21 MJ/m <sup>2</sup> a 340 nm, correspondiente a un $\Delta$ YI de 5,0 según el equivalente de 10 años de exposición en Florida
4	1 % en peso de CGL 479 + 1 % en peso de Tinuvin 123	1,1	< 0,001	acción de filtro UV para aproximadamente 30 MJ/m <sup>2</sup> a 340 nm, correspondiente a un $\Delta$ YI de 1,8 según el equivalente de 10 años de exposición en Florida

**Ejemplo 5:**

El uso del absorbedor UV CGL 479 en una formulación de laca a base de policarbonato, aplicada y endurecida sobre un sustrato de PC, conduce a una superficie de PC que contiene absorbedores LTV altos y da a conocer mediante la acción de filtro UV insuficiente, determinada experimentalmente el significado de la matriz de laca para la construcción de una capa protectora frente a UV según la invención.

Preparación de la formulación de laca:

En 75 g de cloruro de metileno se disolvieron 25 g de policarbonato de bisfenol A (tipo Makrolon 2808) y se mezclaron con 125 mg de CGL 479 (0,5 % en peso con respecto al contenido en sólidos de la formulación de laca) de la empresa Ciba Specialty Chemicals (triazina sustituida con bifenilo de fórmula I con X=OCH(CH<sub>3</sub>)COOC<sub>8</sub>H<sub>17</sub>).

Revestimiento de los sustratos de PC con la formulación de laca:

Las placas de policarbonato moldeadas por inyección usadas en calidad óptica de Makrolon 2808 de dimensiones 10 x 15 x 0,32 cm se lavaron, secaron y purgaron con aire ionizado. A continuación se aplicó la formulación de laca con ayuda de una rasqueta y se dejó ventilar a temperatura ambiente hasta el secado. El espesor del revestimiento transparente así obtenido se determinó por medio de un Eta SD 30 de la empresa Eta Optik GmbH hasta aproximadamente 23  $\mu$ m.

La determinación de la tasa de degradación del absorbedor UV se realizó como se describió en el ejemplo 1. La extinción inicial del revestimiento del ejemplo 5 asciende en caso de 340 nm a 1,3 y presenta una degradación de 0,096 MJ<sup>-1</sup> y con ello cuenta con una extinción inicial comparable de 4 veces más que en el ejemplo 3. Es decir con esta capa protectora se obtiene únicamente una acción de filtro UV de aproximadamente 12 MJ/m<sup>2</sup>. Calculada en un aumento de amarilleo con 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (correspondiente a 10 años en Florida) para policarbonato del tipo AL 2647 (véase el ejemplo 1) esto da como resultado un valor de  $\Delta$  YI de 18,1, con lo que no se cumplen los requerimientos según la invención.

**Ejemplo 6:**

Construcción: policarbonato de bisfenol A (tipo Makrolon AL 2647 (policarbonato de bisfenol de viscosidad media con estabilizador UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min. según la norma ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) / capa protectora frente a UV con CGL479 como absorbedor UV en una matriz de laca de PMMA / laca de cubierta resistente a la abrasión a base de una laca de siloxano.

Preparación de la formulación de laca:

En primer lugar se determinó de nuevo tal como se describió en el ejemplo 1 el contenido en sólidos de la laca constituida por una mezcla 2 a 1 del polimetacrilato disuelto del ejemplo 1 y la mezcla de disolventes usada como diluyente (véase igualmente el ejemplo 1), esta vez hasta el 13,23 %.

Se mezclan 12 g del polimetacrilato disuelto (véase el ejemplo 1) con 6 g de la mezcla de disolventes usada como diluyente (véase igualmente el ejemplo 1) y se agitan durante aproximadamente 5 min. A esta solución homogénea se añaden sucesivamente 0,119 g de CGL 479 (correspondiente al 5 % en peso con respecto al contenido en sólidos determinado anteriormente sin absorbedor UV), 0,024 g de un sistema HALS (Tin. 123 (éster del ácido bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)decanodioico, fórmula II d con n=8 y R<sup>1</sup>=C<sub>8</sub>H<sub>17</sub> de la empresa Ciba Specialty Chemicals) (correspondiente al 1 % en peso con respecto al contenido en sólidos determinado anteriormente sin los aditivos adicionales), así como 0,091 g de un agente nivelador (BYK 347 de la empresa BYK-Chemie GmbH) (correspondiente al 0,5 % en peso con respecto a la cantidad total de laca sin agente nivelador). Tras agitar durante otros aproximadamente 5 min., la formulación de laca está lista para su uso.

Revestimiento de los sustratos con la formulación de laca con protección frente a UV:

Las placas de policarbonato moldeadas por inyección usadas en calidad óptica de Makrolon AL2647 (véase anteriormente) de dimensiones 10 x 15 x 0,32 cm se lavaron, se revistieron con la formulación de laca anterior y a continuación se endurecieron.

Sobrerrevestimiento de la capa protectora frente a UV con una laca de cubierta resistente a la abrasión:

5 La laca de siloxano (Silvue MP 100) almacenada en el refrigerador a aproximadamente 8 °C de la empresa SDC Technologie Inc. Se lleva con agitación hasta temperatura ambiente. Las placas de AL 2647 dotadas de la capa protectora frente a UV se purgaron en el lado revestido con aire ionizado, se sobrerrevistieron con la laca Silvue MP 100 en el procedimiento de anegación en la misma dirección de flujo que con la laca con protección frente a UV, a continuación se purgan y después se endurecen durante 1 h a 100 °C en una estufa con aire circulante. El espesor total del revestimiento de dos capas transparente, ópticamente libre de una pared así obtenido de capa protectora frente a UV y laca de cubierta se determinó por medio de un Eta SD 30 de la empresa Eta Optik GmbH hasta 8 a 14 µm a lo largo de la placa en dirección de la anegación.

10 Ensayo de la adherencia de PC / capa protectora frente a UV / laca de cubierta:

La adherencia de la estructura Makrolon AL2647 / capa protectora frente a UV / Silvue MP 100 se sometió a prueba según los tres procedimientos descritos en el ejemplo 1 y los superó.

**Ejemplo 7:**

15 Láminas coextruidas con la estructura de policarbonato de bisfenol A (tipo Makrolon 3108 (BPA-PC de viscosidad alta (MFR 6,5 g/10 min. según la norma ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg) sin estabilización frente a UV)) / capa coextruida protectora frente a UV de CGXUVA 006 de la empresa Ciba Specialty Chemicals (triazina sustituida con bifenilo de fórmula I con X=OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) en una matriz de PMMA de Plexiglas 8H (PMMA con un Mw de 103,5 kg/mol determinado mediante GPC calibrado con respecto a PS) de la empresa Röhm GmbH & Co. KG.

Preparación del compuesto protector frente a UV:

20 A 14,25 kg de Plexiglas 8H secado previamente a 100 °C durante 3 h se dosificaron, en una prensa extrusora de doble husillo (ZSK32/3) a un número de revoluciones de 150 min<sup>-1</sup>, 750 g del absorbedor UV CGX UVA 006 (correspondiente al 5 % en peso). La temperatura de la masa ascendió a 260 °C y el granulado obtenido era claro y transparente.

Fabricación de la lámina coextruida:

25 En la fabricación de la lámina coextruida por un lado se fundió el material base Makrolon 3108 tras el secado previo (4 h a 120 °C) en la prensa extrusora principal (número de revoluciones 65,7 min<sup>-1</sup>, temperatura de la masa de 296 °C y presión de la masa de 9,9 mPa). Por el otro lado se alimentó el material coextruido constituido por el compuesto protector frente a UV secado previamente a 100 °C durante 3 h (véase anteriormente) a través de una prensa coextrusora (número de revoluciones 10 min<sup>-1</sup>, temperatura de la masa de 286 °C y presión de la masa de 5,4 mPa) y se transfirió junto con el material base a través de una boquilla de placa a una laminadora. La lámina coextruida  
30 así obtenida tenía un espesor de material base de aproximadamente 400 µm y una capa coextruida protectora frente a UV de aproximadamente 10 µm.

La determinación de la degradación del absorbedor UV de CGX UVA 006 en la capa coextruida protectora frente a UV en Makrolon 3108 se realizó tal como se describió en el ejemplo 1. La extinción inicial de la capa coextruida  
35 asciende en caso de 340 nm a 3,3 y presenta una degradación de 0,036 MJ<sup>-1</sup> y con ello proporciona una acción de protección frente a UV e >30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm, es decir esta capa protectora frente a UV cumple los requerimientos según la invención con respecto a la estabilidad a largo plazo. Calculada en un aumento del amarilleo con 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (correspondiente a 10 años en Florida) para policarbonato del tipo AL 2647 (véase el ejemplo 1) esto da como resultado un valor Δ YI de 0,5.

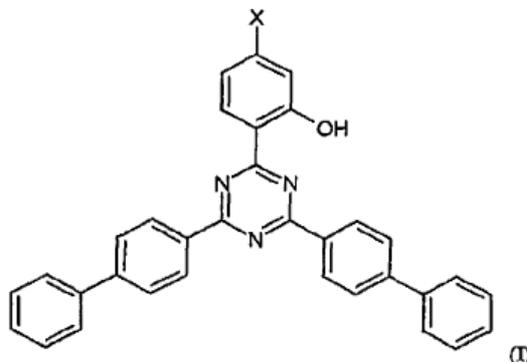
40 **Ejemplo 8:**

Ejemplo comparativo análogo a la ejemplo 7, sin embargo con el uso de una matriz no según la invención para la capa coextruida de UV constituida por Plexiglas HW55 (copolímero del 83 % en peso de metacrilato de metilo con el 17 % en peso de estireno determinado mediante RMN<sup>-1</sup>H; Mw=146,8 kg/mol determinado mediante GPC calibrado con respecto a PS)

45 La extinción inicial de esta capa coextruida fabricada de manera análoga al ejemplo 7 de Plexiglas HW55 con el 5 % en peso de CGX UVA 006 asciende en caso de 340 nm a 3,7 y presenta una degradación de 0,19 MJ<sup>-1</sup> y con ello proporciona una acción protectora frente a UV de únicamente 21 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm, o calculada en un aumento del amarilleo con 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (correspondiente a 10 años en Florida) para policarbonato del tipo AL 2647 (véase el ejemplo 1) un valor Δ YI de 8,3, es decir esta capa protectora frente a UV no cumple los requerimientos según la  
50 invención con respecto a la estabilidad a largo plazo.

REIVINDICACIONES

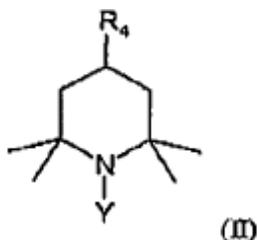
1. Producto de múltiples capas que comprende una primera capa (A) y una segunda capa (B), **caracterizado porque** la primera capa (A) es una capa protectora frente a UV de poli((met)acrilato de alquilo) con un espesor de capa de 1 μm a 2 mm, que contiene del 0,01 al 20 por ciento en peso (con respecto a (A)) de un estabilizador UV según la fórmula (I)



en la que X significa OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> o OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>, a este respecto R<sup>1</sup> representa respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o -CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado o no ramificado, R<sup>2</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, y R<sup>3</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>1</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>,

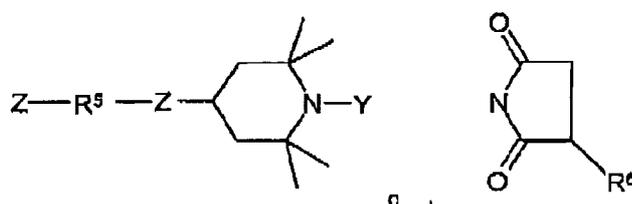
y la segunda capa contiene un policarbonato.

2. Producto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la capa (A) es una formulación de laca endurecida con un espesor de capa de 1 μm a 100 μm y el porcentaje de absorbedor UV de fórmula (I) asciende del 0,5 % al 20 % en peso, con respecto a la capa (A).
3. Producto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la capa (A) es una capa de coextrusión con un espesor de capa de 1 μm a 500 μm y el porcentaje de absorbedor UV de fórmula (I) asciende del 0,05 % al 20 % en peso con respecto a la capa (A).
4. Producto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la capa (A) es una lámina con un espesor de capa de 2 μm a 2 mm y el porcentaje de absorbedor UV de fórmula (I) asciende del 0,01 % al 20 % en peso con respecto a la capa (A).
5. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** la capa (A) contiene hasta el 5 % en peso con respecto a la capa (A) de un estabilizador de fórmula (II)



en la que Y representa H; R<sup>1</sup> o OR<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> tiene el mismo significado que en la fórmula (I) y

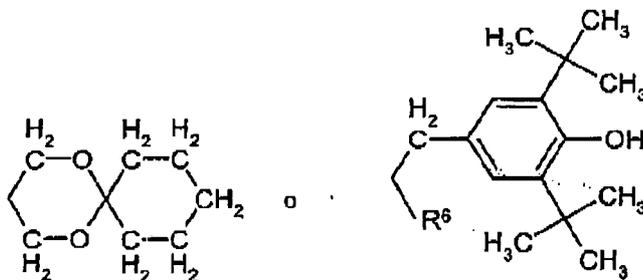
R<sup>4</sup> representa -Z-R<sup>5</sup>-Z-R<sup>6</sup> o



en los que

·Z· es un grupo funcional divalente tal como ·COO·; ·NH· o ·NHCO·

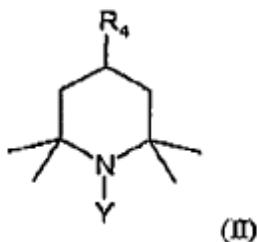
·R<sup>5</sup>· es un resto orgánico divalente tal como ·(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>· con n=0 a 12; C=CH-Ph-OCH<sub>3</sub>;



5 y

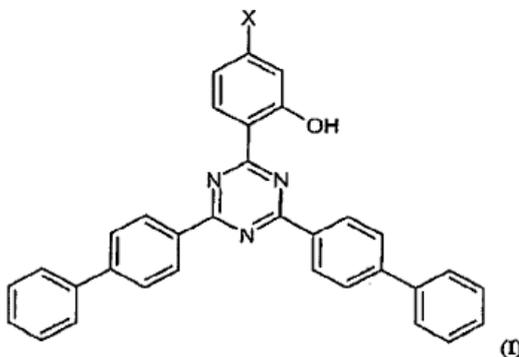
R<sup>6</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

6. Producto de múltiples capas según la reivindicación 2, **caracterizado porque** la capa (A) contiene del 0,5 % al 2 % en peso con respecto a la capa (A) de un estabilizador de fórmula (II)



10 en la que Y y R<sup>4</sup> tienen el mismo significado que en la reivindicación 5.

7. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** presenta una capa (C) adicional, en el que la capa (C) es una capa protectora frente a UV de poli((met)acrilato de alquilo) con un espesor de capa de 1 μm a 2 mm, que contiene del 0,01 al 20 por ciento en peso (con respecto a (A)) de un estabilizador UV según la fórmula (I)



15 en la que X significa OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> o OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>, en los que R<sup>1</sup> representa respectivamente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o -CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub> ramificado o no ramificado, R<sup>2</sup> representa H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, y R<sup>3</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, y

20 la secuencia de capas es de (A)-(B)-(C).

8. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** presenta sobre la capa (A) (y opcionalmente también sobre la capa (C) o la capa (B)) una capa de laca adicional resistente al rayado o

resistente a la abrasión a base de una laca de polisiloxano, un revestimiento de silicato o una formulación que contiene nanopartículas.

9. Producto de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 8, seleccionado del grupo constituido por placas, láminas y piezas moldeadas tridimensionales.

5 10. Producto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que en la fórmula (I) X representa  $OR^1$  con  $R^1 = CH_2CH(CH_2CH_3)C_4H_9$  o

X representa  $OCH(R^2)COOR^3$  con  $R^2=CH_3$  y  $R^3=C_8H_{17}$ .

11. Uso de productos de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 9, para aplicaciones exteriores con altos requerimientos duraderos con respecto a la impresión visual, especialmente para acristalamientos.