

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 058**

51 Int. Cl.:
B32B 27/08 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **09713202 .1**
96 Fecha de presentación: **11.02.2009**
97 Número de publicación de la solicitud: **2247446**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.11.2010**

54 Título: **Material compuesto de varias capas asimétrico**

30 Prioridad:
23.02.2008 DE 102008010752

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
18.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
18.06.2012

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

72 Inventor/es:
HOBEIKA, Sven;
CAPELLEN, Peter;
KAMMERER, Roderich y
BRAMBRINK, Roland

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 383 058 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

Material compuesto de varias capas asimétrico

5 La presente invención se refiere a acristalamientos estables a la intemperie y a piezas para exteriores con excelente estabilidad a la intemperie y muy buena tenacidad a baja temperatura y a su fabricación, especialmente a un material compuesto de varias capas que comprende en este orden la capa A), la capa B) y la capa C) siendo

la capa A) un barniz resistente al rayado;

la capa B) un termoplástico;

la capa C) un barniz resistente al rayado;

10 caracterizado porque la capa A) es distinta de la capa C) y presentando un material compuesto de varias capas con capas A) dispuestas en ambas caras de la capa B) una velocidad de impacto crítica para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 menor que un material compuesto de varias capas con las capas C) dispuestas en ambas caras de la capa B).

15 La presente invención se refiere además a una estructura de múltiples capas con dos caras diferentes, una cara externa y una interna, también denominada a continuación estructura asimétrica. Esta estructura de múltiples capas asimétrica está constituida por la siguiente sucesión de capas, que va desde la cara externa hacia la cara interna: recubrimiento estable a la intemperie resistente a la abrasión / sustrato termoplástico / recubrimiento resistente a la abrasión y se caracteriza porque la cara externa dispone de excelentes propiedades de resistencia a la intemperie y al rayado, mientras que la estructura total presenta una alta tenacidad a baja temperatura.

20 Además, la presente invención comprende un procedimiento para la fabricación de esta estructura de múltiples capas según la invención, así como el uso como material de acristalamiento, como, por ejemplo, acristalamiento para automóviles o acristalamiento arquitectónico, así como parabrisas, es decir, pantallas para automóviles o motocicletas, cubiertas y revestimientos de columnas y carrocería, estando la cara externa de la estructura asimétrica predominantemente expuesta a la influencia de la intemperie exterior.

25 Sustratos termoplásticos como, por ejemplo, los policarbonatos, se caracterizan en general por muchas propiedades ventajosas que incluyen claridad, alta ductilidad, alta resistencia a la deformación en caliente, así como estabilidad dimensional. Muchos de estos materiales son transparentes y en algunos casos se usan como sustitución para el vidrio en aplicaciones comerciales.

30 Aunque las resinas termoplásticas presentan las propiedades ventajosas anteriormente descritas, para algunas aplicaciones muestran una resistencia a la abrasión y a disolventes químicos demasiado baja. Además, como muchos otros materiales poliméricos orgánicos, también son sensibles a la degradación por luz ultravioleta. Esto conduce a amarilleamiento y erosión de la superficie del sustrato.

35 Por estos motivos, los sustratos termoplásticos como, por ejemplo, piezas de policarbonato se proveen de un revestimiento protector. A este respecto, para el uso en exteriores ya son especialmente adecuados aquellos sistemas de protección que forman tanto una protección mecánica contra la abrasión y el rayado como también una protección excelente contra influencias de la intemperie, es decir, lluvia, temperatura y especialmente radiación ultravioleta (UV).

Los sistemas de recubrimiento adecuados para esto que se usan, por ejemplo, para placas de policarbonato en el sector de la construcción, para pantallas de cubierta de faros de policarbonato o también en el sector de los acristalamientos para automóviles de policarbonato, pueden clasificarse aproximadamente en tres categorías:

40 (a) Sistemas de recubrimiento de curado térmico basados en un barniz de polisiloxano que pueden ser tanto de una capa como también de varias capas (con una única capa de imprimación promotora de la adhesión entre el sustrato y la capa de cubrición de polisiloxano). Éstos se describen, entre otros, en los documentos US 4.278.804, US 4.373.061, US 4.410.594, US 5.041.313 y EP-A-1 087 001. A modo de ejemplo se mencionan aquí los sistemas que pueden obtenerse comercialmente de Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT, EE.UU., como PHC 587; PHC 587B, PHC 587C; SHP 401 (imprimación) / AS 4000 (acabado ("topcoat")) o también SHP 401 (imprimación) / AS 4002 acabado ("topcoat")), así como - KASI Flex[®] o Sun Flex[®], ambos de KRD Coatings, Geesthacht, Alemania, o Silvue[®] MP 100, SDC Coatings, Alemania, o Sicralan[®] MRL de GFO, Schwäbisch Gmünd, Alemania.

50 Se denominan "única capa de imprimación promotora de la adhesión" aquellas capas de imprimación que están constituidas por un polímero promotor de la adhesión y opcionalmente uno o varios absorbentes de UV, pero que

debido a la ausencia completa de los absorbentes de UV, o debido a su baja concentración en absorbentes de UV en combinación con el espesor de capa demasiado pequeño, no pueden provocar las estabilidades a la intemperie deseadas. En los sistemas de imprimación gruesos convencionales (véase (b)), estos espesores de capa demasiado pequeños se encuentran en el intervalo de aproximadamente 0,3 -1,5 μm .

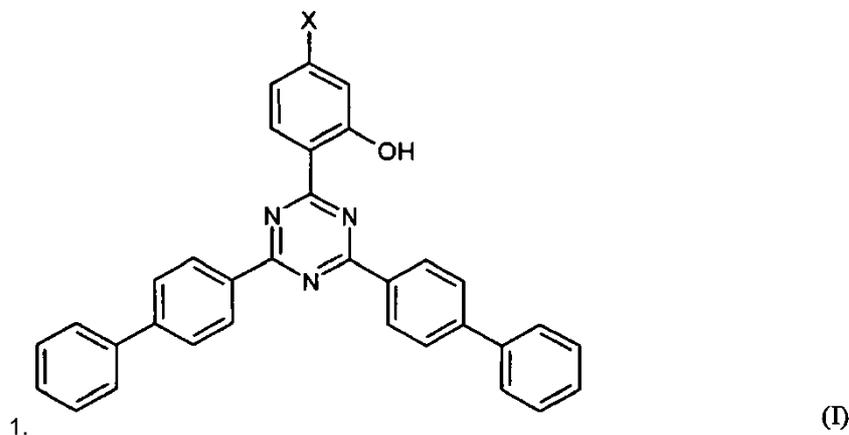
5 Sin embargo, para algunos casos de aplicación éstos no son todavía suficientemente estables a la intemperie. Para alcanzar una mayor vida útil de los componentes, se desarrollaron sistemas mejorados. Una variante satisfactoria es el uso de la imprimación adhesiva necesaria para el barniz de cubrición a base de siloxano como imprimación protectora de UV mezclando ésta con absorbente de UV y aplicándola en un mayor espesor de capa.

10 (b) Sistemas de varias capas de curado térmico con una imprimación protectora de UV y un barniz de cubrición basado en un barniz de polisiloxano. Sistemas adecuados son conocidos, por ejemplo, por los documentos US 5.391.795 y US 5.679.820 y "Paint & Coating Industrie; julio de 2001, página 64 a 76: The Next Generation in Weatherable Hardcoats for Polycarbonate" por George Medford / General Electric Silicones, LLC, Waterford, NY; James Pickett / The General Electric Co., Corporate Research and Development, Schenectady, NY; y Curt Reynolds / Lexamar Corp., Boyne City, MI. Un sistema que puede obtenerse comercialmente es el sistema SHP470 (imprimación protectora de UV) / AS4700 (barniz de cubrición) mencionado en este documento de Momentive Performance Materials. Este SHP470 es una imprimación protectora de UV promotora de la adhesión basada en poli(metacrilato de metilo), entre otros, con 1-metoxi-2-propanol y alcohol de diacetona como disolvente y dibenzoilresorcinol como absorbente de UV. El barniz de cubrición AS4700 es un barniz de cubrición de polisiloxano con absorbente de UV sililado. Además, sistemas adecuados son aquellos que se han descrito en el documento PCT/EP2008/008835 que contienen

a) 100.000 partes en peso de una composición de imprimación adecuada como promotor de la adhesión entre un sustrato termoplástico y un barniz de cubrición a base de siloxano y que contiene (a1) material aglutinante, disolvente (a2) y absorbente de UV (a3);

25 b) 0 a 900.000 partes en peso de un disolvente, y

c) 1 a 3.000 partes en peso de un compuesto de fórmula (I):



en la que $X = \text{OR}^6$, $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OR}^6$, $\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OR}^6$ o $\text{OCH}(\text{R}^7)\text{COOR}^8$ en las que

$\text{R}^6 =$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{13}$ ramificado o sin ramificar, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$ o $-\text{CO}$ -alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$,

30 $\text{R}^7 = \text{H}$ o alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$ ramificado o sin ramificar, y

$\text{R}^8 =$ alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$; alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ o cicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_6$,

presentando la composición una viscosidad de 40 s a 140 s medida según DIN EN ISO 2431 a 23 $^\circ\text{C}$ y un vaso de derrame con una boquilla que tiene un diámetro de 2 mm.

35 A este respecto, ambas capas, es decir, la imprimación y el barniz de cubrición, asumen juntas el acabado protector contra UV.

(c) Igualmente, sistemas de recubrimiento de curado por UV, por ejemplo, a base de acrilato, uretano-acrilato o acrililano, que dado el caso contienen cargas para mejorar la resistencia al rayado, pueden

5 formar una protección a la intemperie suficiente debido a su gran ventana de espesor de capa de aplicación. Aquellos sistemas son conocidos y, entre otros, se describen en los documentos US 3.707.397 o DE 69 71 7959, US 5.990.188, US 5.817.715 y US 5.712.325. A modo de ejemplo de un recubrimiento adecuado de este tipo son los sistemas UVHC 3000, UVHC 3000K y UVHC 3000S que se obtienen comercialmente de la empresa Momentive Performance Materials o UVT 200 y UVT 610 de la empresa Redspot.

Las capas protectoras del rayado (a) estables a la intemperie aquí mencionadas y las capas protectoras del rayado (b) y (c) altamente estables a la intemperie también se usan sobre otros sustratos termoplásticos como, por ejemplo, mezclas de policarbonatos.

10 En muchas aplicaciones planas con una cara expuesta a la intemperie, sobre esta cara externa no sólo se necesita una capa protectora, sino que la cara interna menos expuesta a la intemperie también debe protegerse contra el rayado, la acción de productos químicos y, en menor grado en comparación con la cara externa, también contra el ataque UV. En estos casos, la cara interna del componente también se recubre conjuntamente directamente, es decir, con el mismo sistema de recubrimiento.

15 El documento DE 3044450 A1 se refiere a laminado resistente al impacto o choque con un número de capas absorbentes de impactos o de choques seleccionado de policarbonatos, vidrios y materiales de resina sólidos, incluida una capa de policarbonato trasera con respecto a la dirección del impacto o choque, presentando esta capa de policarbonato sobre la cara opuesta a la dirección del impacto un revestimiento resistente al rayado que es más duro y más frágil que la capa de policarbonato que se encuentra debajo, y una capa intermedia que es menos quebradiza que el revestimiento resistente al rayado, dispuesta entre la capa de policarbonato trasera y el
20 revestimiento resistente al rayado, estando las capas unidas entre sí con un adhesivo compatible.

El documento DE 10 2004014023A1 se refiere a una pantalla de material compuesto de plástico con una cara interna y externa para el acristalamiento de vehículos que se caracteriza porque la pantalla interna y la pantalla externa están unidas por una capa de poliuretano termoplástico.

25 Aunque los sistemas de recubrimiento de curado térmico (a) frecuentemente no son todavía suficientemente estables a la intemperie, en los componentes provistos igualmente por ambas caras de capas protectoras del rayado (b) y (c) altamente estables a la intemperie se observa una espectacular disminución de las tenacidades del componente completo, especialmente a bajas temperaturas. Bajas temperaturas significa a este respecto inferiores a ≤ 0 °C, especialmente ≤ -10 °C ≈ 0 hasta aproximadamente -30 °C. En ensayos de punción en componentes de
30 policarbonato y sus mezclas con recubrimientos resistentes al rayado altamente estables a la intemperie, aquí se comprobó una pérdida de tenacidad a baja temperatura bajo carga dinámica después del recubrimiento por ambas caras.

Planteamiento del problema

35 Por tanto, a partir del estado de la técnica era un objetivo proporcionar una estructura de pantallas que presentara las propiedades de resistencia a la intemperie y al rayado deseadas y la tenacidad a baja temperatura deseada.

Solución del problema

Por tanto, la presente invención se refiere a un material compuesto de varias capas que comprende en este orden la capa A), la capa B) y la capa C) siendo

la capa A) un barniz resistente al rayado;

40 la capa B) un termoplástico;

la capa C) un barniz resistente al rayado;

caracterizado porque la capa A) es distinta de la capa C) y presentando un material compuesto de varias capas con capas A) dispuestas en ambas caras de la capa B) una velocidad de impacto crítica menor para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 que un material compuesto de varias capas con las capas C) dispuestas en ambas caras de la capa B).

45 Dicho en otras palabras, por tanto, la invención se refiere a un material compuesto de varias capas que comprende en este orden la capa A), la capa B) y la capa C) siendo

la capa A) un barniz resistente al rayado;

la capa B) un termoplástico;

la capa C) un barniz resistente al rayado;

5 caracterizado porque la capa A) es distinta de la capa C) y presentando la capa A) en un material compuesto de varias capas con capa A) y C) idénticas una velocidad de impacto crítica menor para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 que la capa C) en un material compuesto de varias capas con capas A) y C) idénticas.

10 Sin vincularse con la teoría, las propiedades mejoradas del objeto de la presente invención se basan en que el recubrimiento que se encuentra en la zona de tracción determina principalmente el comportamiento de rotura. La cara externa sometida a presión (superficie de contacto del impactador) sólo influye secundariamente en el comportamiento de rotura. Las piezas de muestra recubiertas por una cara con sistemas altamente estables a la intemperie muestran correspondientemente un comportamiento tenaz sobre la cara externa o expuesta a la intemperie en un experimento de punción según DIN EN ISO 6603.

Por tanto, en otras palabras, el objetivo planteado puede alcanzarse con una estructura de múltiples capas asimétrica

- 15
- que está constituida por un sustrato termoplástico,
 - que está recubierta sobre la cara externa con un barniz A de la categoría "barniz resistente al rayado altamente estable a la intemperie" y
 - sobre la cara interna está recubierta con un barniz B de la categoría "barniz resistente al rayado" que sólo influye insignificativamente negativamente en la tenacidad a baja temperatura del sustrato termoplástico.

20 Esta influencia insignificativamente negativa de la tenacidad a baja temperatura se caracteriza porque un recubrimiento por ambas caras del sustrato termoplástico con este barniz B de la categoría "barniz resistente al rayado" todavía da una velocidad de impacto crítica para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603 de > 2,5 m/s, especialmente > 3 m/s, y, por tanto, también garantiza un comportamiento correspondientemente tenaz de la estructura asimétrica según la invención.

25 Los sistemas de barniz comerciales SHP401 / AS4000, PHC587 y sus modificaciones (PHC587B y PHC587C), así como el sistema SHP470 / AS4700 con un espesor de capa SHP470 < aproximadamente 1,5 µm (a continuación llamado "capa delgada") de Momentive Performance Materials muestran una tenacidad a baja temperatura suficiente, caracterizados porque un recubrimiento por ambas caras de un sustrato termoplástico como policarbonato con estos barnices todavía da una velocidad de impacto para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603 de > 3 m/s.

30

Sin embargo, las propiedades de exposición a la intemperie de estos sistemas se encuentran por debajo de los requisitos aquí necesarios, por lo que no pueden usarse en la capa A.

35 A diferencia de éste, aunque el sistema comercial SHP470 / AS4700 satisface con un espesor de capa de SHP470 > a aproximadamente 2 µm (a continuación llamado "capa gruesa") los requisitos de exposición a la intemperie, reduce la tenacidad a baja temperatura del sustrato a un nivel no aceptable, produciendo un recubrimiento por ambas caras de un sustrato termoplástico como policarbonato con este barniz una velocidad de impacto para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603 de < 3 m/s. Por lo tanto, este barniz no es adecuado como capa C.

40 Una pérdida de tenacidad a baja temperatura bajo carga dinámica se comprobó igualmente después del recubrimiento por ambas caras de un sustrato termoplástico como policarbonato con sistemas altamente estables a la intemperie de curado por UV como, por ejemplo, UVHC 3000, de manera que estos sistemas tampoco se consideran para la capa C.

45 La presente invención también se refiere además al material compuesto de varias capas según la invención, sirviendo SHP 470 (capa gruesa) / AS4700 o UVHC 3000 de barniz A y, por ejemplo, pero no de forma limitante, SHP 470 (capa delgada) / AS4700 o SHP 401 / AS4000 o PHC 587 o modificaciones de PHC 587 de barniz B.

Definiciones

El término material compuesto de varias capas significa en el marco de la presente invención un material compuesto continuo de varias capas.

El término sustrato termoplástico significa en el marco de la presente invención policarbonato, poliéstercarbonato,

poliéster (como, por ejemplo, poli(tereftalato de alquileo), éter polifenilénico, copolímeros de injerto (como, por ejemplo, ABS) y sus mezclas. Los termoplásticos adecuados pueden contener adicionalmente cargas como, por ejemplo, fibra de vidrio o cargas minerales, así como modificadores de la resistencia al impacto, agentes de desmoldeo y estabilizadores.

5 A modo de ejemplo, pero no de forma limitante, entre otros se mencionan Makrolon[®] AG 2677 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg), Makrolon[®] AL 2647 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg), Makrolon[®] 3103 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 6,5 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg), Makrolon[®] 2405 (policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 20 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg), Bayblend[®] T 95MF (mezcla de PC+ABS con carga mineral, MFR 18 g/10 min según ISO1133 a 260 °C y 5 kg), Makroblend[®] 7665 (mezcla de PC+PET con carga mineral, MFR 4 g/10 min según ISO1133 a 260 °C y 5 kg).

15 El término barniz A (categoría “barniz resistente al rayado altamente estable a la intemperie”) significa en el marco de la presente invención el sistema de varias capas de curado térmico anteriormente descrito con una imprimación protectora de UV (capa gruesa) y un barniz de cubrición basado en un barniz de polisiloxano (b) o el sistema de recubrimiento de curado por UV anteriormente descrito a base de acrilato, uretano-acrilato o acrilsilano (c).

20 El término barniz B (categoría “barniz resistente al rayado”) significa en el marco de la presente invención el sistema de recubrimiento de curado térmico anteriormente descrito basado en un barniz de polisiloxano (a) o el sistema de varias capas de curado térmico anteriormente descrito con una imprimación protectora de UV (capa delgada) y un barniz de cubrición basado en un barniz de polisiloxano (b).

Por tanto, en el marco de la presente invención, el término barniz o barniz resistente al rayado describe un sistema que está constituido por un barniz de cubrición (acabado, “topcoat”) y opcionalmente por una capa de imprimación.

25 El término “la capa A) es distinta de la capa C)” describe en el marco de la presente invención capas que se diferencian o bien por los sistemas de barniz descritos o bien por el espesor de las capas de imprimación y opcionalmente de las capas de barniz de cubrición.

Descripción de los sistemas:

PHC 587 y sus modificaciones (PHC 587 B; PHC 587 C) o SPH 401 / AS 4000: que contienen

- a. compuestos de organosilicio de fórmula general $R'_nSi(OR)_{4-n}$ o condensados parciales de los mismos;
- 30 b. nanopartículas inorgánicas, preferiblemente de SiO_2 ;
- c. disolvente a base de alcohol;
- d. dado el caso absorbente de UV, preferiblemente absorbente de UV sililado,

así como un promotor de la adhesión orgánico a base de acrilato como aditivo en el barniz que contiene el compuesto de organosilicio.

35 A este respecto, R' y R representan, por ejemplo, restos orgánicos como restos alifáticos (alquilo), restos aromáticos (fenilo o naftilo) o restos con proporción alifática y aromática (por ejemplo, bencilo).

SPH 401 / AS 4000:

El barniz de cubrición AS 4000 que contiene

- a. compuestos de organosilicio de fórmula general $R'_nSi(OR)_{4-n}$ o condensados parciales de los mismos;
- 40 b. nanopartículas inorgánicas, preferiblemente de SiO_2 ;
- c. disolvente a base de alcohol;
- d. dado el caso absorbente de UV, preferiblemente absorbente de UV sililado.

A este respecto, R' y R representan, por ejemplo, restos orgánicos como restos alifáticos (alquilo), restos aromáticos (fenilo o naftilo) o restos con proporción alifática y aromática (por ejemplo, bencilo).

45 La formulación de barniz de imprimación separada SPH 401 que contiene un promotor de la adhesión orgánico que

se aplica sobre el sustrato se ventila y se seca antes de que el barniz se aplique a continuación con los componentes a a d.

SHP 470 / AS 4700 y SHP 470 FT 2050 / AS 4700:

El barniz de cubrición a base de polisiloxano AS 4700 que contiene

- 5
- a. compuestos de organosilicio de fórmula general $R'_nSi(OR)_{4-n}$ o condensados parciales de los mismos;
 - b. compuestos inorgánicos finamente divididos, preferiblemente SiO_2 ;
 - c. un disolvente a base de alcohol;
 - d. dado el caso absorbente de UV y otros aditivos.

10 A este respecto, R' y R representan, por ejemplo, restos orgánicos como restos alifáticos (alquilo), restos aromáticos (fenilo o naftilo) o restos con una proporción alifática y aromática (por ejemplo, bencilo).

La formulación de barniz de imprimación separada SHP 470 o SHP 470 FT 2050 o sistemas comparables que contienen

- 15
- a. aglutinante orgánico que hace posible una promoción de la adhesión entre PC y un barniz a base de polisiloxano,
 - b. absorbente de UV,
 - c. un disolvente;

que se aplica sobre el sustrato, se ventila y se seca antes de que el barniz se aplique a continuación con los componentes a a d.

UVHC 3000:

20 contiene

a. uno o varios precursores de polímero seleccionados de uno de los grupos constituidos por los componentes a_1 y a_2 , en los que

a_1 oligómeros con al menos una función acrilato o sus mezclas

25 a_2 diluyentes reactivos con al menos una función acrilato o mezclas correspondientes de diluyentes reactivos;

b. dado el caso compuesto inorgánico finamente dividido, preferiblemente partículas de SiO_2 ;

c. fotoiniciador;

d. absorbente de UV;

e. disolvente.

30 Absorbentes de UV adecuados son preferiblemente derivados de los siguientes grupos generales: benzotriazoles, oxalanilidas, 2-cianacrilatos, malonatos de bencilideno y formamidinas, así como benzofenonas, especialmente dibenzoilresorcinas, y triazinas, especialmente 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas.

35 La presente invención se refiere además al material compuesto de varias capas según la invención para placas y piezas moldeadas por inyección para aplicaciones en exteriores como acristalamiento arquitectónico, acristalamiento para automóviles o piezas de cubierta de carrocerías. Éstos son, por ejemplo, revestimientos laterales de vehículos, cristales laterales, lunas traseras o aplicaciones para el techo.

40 A este respecto, la valoración de la tenacidad se realizó mediante un ensayo de caída basado en la norma DIN EN ISO 6603-1. Análogamente a la norma, a este respecto se realiza un ensayo de punción con energía de caída variada, realizándose éste por variación de la altura de caída a masa de caída constante. Como medida para la energía de caída, la velocidad de impacto se mide directamente mediante barrera fotoeléctrica y se facilita como parámetro de variación.

A diferencia de la norma, se usa una combinación de diámetro de apoyo y diámetro del mandril de 40 mm o 20 mm

y un tamaño de muestra de 50x50 mm². La masa de caída ascendió a 13 kg, la temperatura del ensayo se encontró en -30 °C.

5 Para la caracterización de la tenacidad se usó el hecho de que los materiales poliméricos muestran una transición del comportamiento de rotura de tenaz a frágil al variar terminados parámetros (por ejemplo, temperatura, tasas de deformación, radio de la muestra o similares). En el presente caso, la velocidad de impacto del mandril sobre la cara superior de la muestra se usó como parámetro variable.

Como valor característico para la tenacidad se definió una “velocidad de impacto crítica” que se representa a partir del valor medio geométrico de la mayor velocidad con comportamiento de rotura tenaz y la menor velocidad con comportamiento de rotura frágil:

$$10 \quad v_{\text{crít}} = 0,5 * [(v_{\text{tenaz}})_{\text{máx}} + (v_{\text{frágil}})_{\text{mín}}]$$

15 Para determinar este valor característico de tenacidad, la velocidad de impacto crítica se varió en un intervalo adecuado y se determinó el comportamiento de rotura (tenaz/frágil) perteneciente a una velocidad elegida. El tipo de rotura (rotura tenaz/frágil) se determinó mediante la fractografía de las probetas de ensayo golpeadas: como rotura tenaz se aplica a este respecto tanto una deformación plástica sin formación de fisuras (según la norma) como también (a diferencia de la norma) una punción de la probeta cuando permanece de una pieza – como rotura frágil se valora la rotura de la muestra en dos o más partes.

Las velocidades de impacto críticas medidas se encuentran entre 2 - 2,5 m/s y 13 m/s. Las muestras que también muestran una rotura frágil con velocidad de impacto mínima se evalúan generalmente como frágiles, la velocidad de impacto crítica se especifica con “< 2,5 m/s”.

20 Por tanto, cada estructura de múltiples capas se caracteriza por la velocidad de impacto crítica y, por tanto, puede compararse y evaluarse con otros sistemas.

25 El espesor de las probetas de ensayo influye por naturaleza en el comportamiento de deformación y de rotura bajo esfuerzo mecánico. Los valores de medición absolutos (fuerza máxima, alargamiento a la rotura, ...) muestran especialmente una dependencia del espesor de la muestra y no pueden compararse directamente entre sí para probetas de ensayo de diferente espesor. Por tanto, en el marco de la presente invención se usaron muestras de 5 mm de espesor cuyo comportamiento puede compararse entre sí y cuyo espesor se encuentra en un tamaño típico para muchas aplicaciones como acristalamientos.

30 Pero las diferencias relativas en la tenacidad de los distintos sistemas - en forma de la posición de la transición tenaz/frágil o de la velocidad de impacto crítica - también pueden transferirse a otros espesores de probeta. Por tanto, las diferencias de tenacidad relativas aquí determinadas a modo de ejemplo en especímenes de 5 mm de espesor entre los distintos sistemas y construcciones de barniz también se aplican a muestras con mayores o menores espesores.

35 El término zona de tracción significa a este respecto la cara de la muestra que se encuentra opuesta al impactador y, por tanto, se somete al esfuerzo de tracción en el ensayo de punción. A diferencia de ésta, la zona de presión designa la zona de la muestra debajo del impactador sobre la cara de impacto en la que se realiza la mayor parte de una carga de presión.

40 En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un material compuesto de varias capas de este tipo, caracterizado porque el barniz resistente al rayado en la capa A) presenta una velocidad de impacto crítica menor que el barniz resistente al rayado en la capa C) de superior o igual a 2 m/s. Preferiblemente, la velocidad de impacto crítica es inferior a superior o igual a 1,5 m/s, especialmente 2 m/s y muy especialmente 2,5 m/s.

45 En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un material compuesto de varias capas de este tipo, caracterizado porque el barniz resistente al rayado en la capa C) en el recubrimiento por ambas caras del sustrato termoplástico tiene una velocidad de impacto crítica para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 a un espesor del material compuesto de varias capas de 5 mm superior a 2,5 m/s, especialmente superior a 3 m/s, especialmente superior a 3,3 m/s, cuando la capa C se encuentra en la zona de tracción.

50 En otra forma de realización, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un material compuesto de varias capas que comprende la capa A), la capa B) y la capa C), que comprende las etapas i) posicionar la capa B) de manera que un borde de la capa B) se encuentre más profundo que el borde más elevado; ii) revestir por flujo la capa B) en la parte superior del borde más elevado con barniz resistente al rayado líquido con formación de una capa A); iii) revestir por flujo la capa B) en la parte inferior del borde más elevado con barniz resistente al rayado líquido con formación de una capa C); y iv) secar los barnices. Este procedimiento es especialmente adecuado para la fabricación de material compuesto de varias capas según la invención. En otra

forma de realización, la presente invención se refiere a este procedimiento, caracterizado porque las etapas ii) y iii) se realizan esencialmente al mismo tiempo, especialmente se realizan separadas de 1 a 30 min, 1 a 10 min, 2 a 5 min o 2 a 3 min.

5 Fabricación de la estructura de múltiples capas (descripción de la fabricación del sustrato; descripción del procedimiento de recubrimiento)

A partir de los sustratos termoplásticos anteriormente descritos pueden fabricarse cuerpos moldeados mediante moldeo por inyección y mediante extrusión. Los procedimientos para esto son conocidos y se describen en "Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannaber / Walter Michaeli, Munich; Wien: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 o "Anleitung zum Bau de Spritzgießwerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, Munich; Wien: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2.

10 El moldeo por inyección es un procedimiento de conformación primaria que se usa en el procesamiento del plástico. Con este procedimiento, piezas moldeadas que pueden usarse directamente pueden fabricarse económicamente en gran número de piezas. Para esto, el material respectivo, o la masa de moldeo, se plastifica en una unidad de inyección con una máquina de moldeo por inyección y se inyecta en un molde de moldeo por inyección. El espacio hueco, la cavidad, del molde determina la forma y la estructura superficial del componente acabado.

15 El moldeo por inyección comprende aquí todos los procedimientos de moldeo por inyección, incluidos el moldeo por inyección de varios componentes y los procedimientos de moldeo por inyección y compresión.

20 Las variantes de moldeo por inyección y moldeo por inyección y compresión conocidas en el procesamiento de los plásticos se usan para la fabricación de piezas moldeadas de plástico de uno y varios componentes. Los procedimientos de moldeo por inyección convencionales sin la técnica de moldeo por inyección y compresión se usan especialmente para la fabricación de piezas moldeadas por inyección más pequeñas en las que aparecen trayectorias de flujo cortas y puede trabajarse con presiones de inyección moderadas. En los procedimientos de moldeo por inyección convencionales, la masa de plástico se inyecta en una cavidad formada entre dos placas de moldeo cerradas de posición fija y allí solidifica. Los procedimientos de moldeo por inyección y compresión se diferencian de los procedimientos de moldeo por inyección convencionales en que el proceso de inyección y/o solidificación se realiza realizando un movimiento de las placas de moldeo. En el procedimiento de moldeo por inyección y compresión conocido, las placas de moldeo ya están algo abiertas antes del proceso de inyección para compensar la contracción de moldeo que aparece en la posterior solidificación y reducir la presión de inyección necesaria. Por tanto, ya al principio del proceso de inyección está presente una cavidad previamente agrandada. Los bordes sumergidos del molde todavía garantizan una hermeticidad suficiente de la cavidad previamente agrandada incluso con placas de moldeo algo abiertas. La masa de plástico se inyecta en esta cavidad previamente agrandada y mientras tanto o a continuación se comprime realizando un movimiento del molde en la dirección de cierre. La técnica de moldeo por inyección y compresión más costosa se prefiere, o dado el caso se necesita forzosamente, especialmente en la fabricación de piezas moldeadas de grandes superficies y de paredes delgadas con largas trayectorias de flujo. Sólo de esta manera se consigue una reducción de las presiones de inyección necesarias en grandes piezas moldeadas. Además, las tensiones o distorsión en la pieza moldeada por inyección que aparecen debido a las altas presiones de inyección pueden evitarse mediante moldeo por inyección y compresión. Esto es especialmente importante en la fabricación de aplicaciones ópticas del plástico como, por ejemplo, acristalamiento (ventanas) en vehículos, ya que en las aplicaciones ópticas del plástico deben cumplirse elevados requisitos de la ausencia de tensiones.

30 Las piezas moldeadas de plástico de varios componentes pueden fabricarse mediante inyección superficial o inyección superior del segundo componente de plástico sobre el primer componente prefabricado de la pieza moldeada. Para esto, una placa de moldeo por inyección superficial (una segunda cavidad en el molde de placas giratorias) se monta sobre el primer componente ya previamente fabricado de la pieza moldeada de plástico, estando presente entre el primer componente de la pieza moldeada de plástico y la placa del moldeo por inyección superficial un espacio libre para la formación del segundo componente.

35 Makrolon[®], Bayblend[®] y Makroblend[®] deben secarse antes del procesamiento, ya que la humedad conduce en la masa fundida a defectos superficiales, así como a una elevada degradación del peso molecular. El secado de Makrolon[®], Bayblend[®] y Makroblend[®] se realiza en secadoras adecuadas para esto. La duración del secado del gránulo humedecido depende ampliamente del modo y tipo de aparato de secado y puede ascender, dependiendo de la potencia de secado, a entre 2 y 12 horas.

40 Para el procesamiento de Makrolon[®], Bayblend[®] y Makroblend[®] son adecuadas todas las máquinas de moldeo por inyección modernas. Las temperaturas de masa usuales en el procesamiento se encuentran para Makrolon[®] en general entre 280 y 320 °C, así como para Bayblend[®] entre 240 y 280 °C y para Makroblend[®] en 240 a 280 °C

Los moldes se acondicionarán térmicamente intensa y homogéneamente. Para conseguir piezas lo más libres posibles de tensiones con buena superficie, la temperatura del molde ascenderá en el caso de Makrolon a al menos 80 °C y en el caso de los tipos Makroblend® y Bayblend® a entre 60 °C y 80 °C.

5 Para evitar contaminaciones hasta el recubrimiento, los componentes fabricados se almacenan en bolsas de polietileno libres de aditivos.

10 En la extrusión, plásticos u otros materiales curables viscosos se comprimen a través de una boquilla en un procedimiento continuo. Para esto, el plástico - el extruido - se funde inicialmente y se homogeneiza mediante una prensa extrusora mediante calentamiento y fricción interna. Además, en la prensa extrusora se forma la presión necesaria para fluir por la boquilla. Después de salir de la boquilla, el plástico solidifica principalmente en una unidad de calibrado enfriada con agua. La aplicación de vacío hace que el perfil se presione contra la pared del calibrador y, por tanto, se termine el moldeo. A continuación de esto todavía sigue frecuentemente una sección de enfriamiento en forma de un baño de agua refrigerado. La sección transversal del cuerpo geométrico así formado se corresponde con la boquilla o unidad de calibrado usada. Las posibles tolerancias de acabado oscilan en el intervalo de +/- 0,05 mm.

15 Para el procesamiento por extrusión, el tipo Makrolon® 3103 altamente viscoso es especialmente adecuado. A partir del mismo pueden fabricarse placas según procedimientos de procesamiento conocidos. Se usan casi exclusivamente prensas extrusoras de un solo husillo. El control de la temperatura se realiza mediante un perfil de temperatura del cilindro descendente desde la tolva de alimentación hasta el molde de 280 °C a 250 °C. La temperatura de la masa en la salida del molde asciende, dependiendo del procedimiento de procesamiento, a 240 °C a 300 °C. A continuación se realiza un laminado de la placa en una calandria de laminado. A continuación, 20 ambas caras de la placa se proveen de una lámina de laminado y se fresan en placas transportables.

Las placas de muestra se preparan a partir de los artículos de extrusión por procedimientos adecuados. Éstos son, entre otros, aserrado, corte, estampado, fresado, corte con láser.

Recubrimiento

25 Descripción del procedimiento de recubrimiento

La aplicación de los barnices de imprimación y de acabado ("topcoat") puede realizarse mediante revestimiento por flujo o pulverización. Se prefiere especialmente el procedimiento de revestimiento por flujo ("revestimiento por flujo") debido a la alta calidad óptica resultante. El procedimiento de revestimiento por flujo puede realizarse manualmente con tubo flexible o cabezal de recubrimiento adecuado o automáticamente en continuo mediante boquillas 30 robotizadas de barniz de revestimiento por flujo y dado el caso de ranura.

A este respecto, los componentes pueden recubrirse tanto suspendidos como también montados en un soporte de productos correspondiente.

En el caso de componentes mayores y/o 3D, la pieza que va a recubrirse se suspende o se pone en un soporte de productos adecuado.

35 En el caso de piezas pequeñas, el recubrimiento también puede realizarse a mano. A este respecto, la solución de imprimación o de barniz líquida con la que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida del barniz sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. Las placas barnizadas se ventilan verticalmente suspendidas en una pinza y se curaron según las instrucciones del fabricante.

40 Ejemplos

A continuación, las cantidades se refieren, cuando no se mencione lo contrario, al % en peso.

Todos los disolventes se adquirieron como producto técnico y se usaron sin secar.

Pretratamiento/limpieza de los componentes de muestra

45 Antes del recubrimiento, las placas de policarbonato se soplaron con aire ionizado para eliminar las impurezas adherentes.

Determinación del contenido de sólidos (procedimiento A):

5 El contenido de sólidos de los barnices se determinó con ayuda del probador de sólidos Sartorius MA40 evaporándose una muestra de barniz pesada a 140 °C hasta que se alcanzó la constancia de masa. El contenido de sólidos resulta entonces en porcentaje a partir del cociente de la masa después con respecto a la masa antes de la evaporación. A este respecto, el contenido de sólidos del barniz después del curado del barniz asciende en el caso más sencillo al peso del barniz menos el peso del disolvente.

Determinación del espesor de capa (procedimiento B):

El espesor de capa de los barnices curados se determinó mediante interferencia de luz blanca con ayuda del aparato de medición Eta SD30 de la empresa Eta Optik GmbH, Alemania.

10 Determinación de las propiedades de adhesión (procedimiento C):

15 La adhesión de los recubrimientos se determinó mediante las siguientes pruebas a.) desprendimiento de cinta adhesiva (cinta adhesiva usada 3M[®] 610) sin y con trama (análogamente a ISO 2409 o ASTM D 3359); b.) desprendimiento de cinta adhesiva después de 4 h de almacenamiento en agua hirviendo. Las pruebas a) y b) se pasan cuando no se produce ningún tipo de rotura del recubrimiento (evaluación 0 según ISO 2409 o 5B según ASTM D 3359). En ISO 2409 la evaluación 0 o en ASTM D 3359 5B significa que no se apreció ningún desprendimiento.

Tenacidad

A este respecto, la evaluación de la tenacidad se realizó mediante una prueba de caída basada en la norma DIN EN ISO 6603-1.

20 Realización del recubrimiento

El recubrimiento se realizó en una sala de recubrimiento de ambiente controlado bajo las especificaciones respectivas del fabricante de barnices a 23 a 25 °C y 40 al 48 % de humedad relativa.

25 Las placas de muestra se limpiaron con los llamados iso-paños (LymSat[®] de la empresa LymTech Scientific; saturados con 70 % de isopropanol y 30 % de agua desionizada), se aclararon con isopropanol, se secaron 30 min al aire y se soplaron con aire ionizado.

El procesamiento de las imprimaciones y barnices se realiza según las indicaciones del fabricante. Aquí, las imprimaciones y los barnices pueden usarse en el estado de suministro, como también después de la dilución con disolventes adecuados para conseguir la ventana de espesores de capa prefijada.

Ejemplo 1 AS 4700 / AS 4000 (según la invención)

30 Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,90 %) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 300,0 g de SHP 470 (9,9 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 97,5 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol.

35 Esta imprimación se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon[®] AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 1,5 x 0,5 cm de tamaño.

40 El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP470 líquida con la que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. La placa imprimada se ventiló verticalmente suspendida en una pinza según las instrucciones respectivas del fabricante hasta sequedad del polvo y se curó en el horno de circulación con aire. Después de enfriarse a temperatura ambiente se realizó el recubrimiento de la superficie imprimada con AS 4700. Después de ventilarse hasta sequedad del polvo, el reverso sin recubrir puede recubrirse con SHP 401 según el mismo procedimiento de trabajo. Las placas así recubiertas se ventilaron de nuevo hasta sequedad del polvo según las instrucciones respectivas del fabricante.

45 A continuación, la placa imprimada con SHP 401 se recubrió con AS 4000. Después de ventilarse hasta sequedad del polvo, el curado se realizó durante 60 min a 130 °C en el horno de circulación con aire.

El espesor del recubrimiento de dos capas transparente así obtenido (imprimación SHP 470 / acabado ("Topcoat") AS4700) se determinó según el procedimiento B, la adhesión del recubrimiento mediante el procedimiento C.

Ejemplo 2 AS 4700 / PHC 587 (según la invención)

5 Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,90 %) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 300,0 g de SHP 470 (9,9 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 97,5 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol.

10 Este barniz se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño.

15 El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP470 líquida con la que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. Las placas imprimadas se ventilaron verticalmente suspendidas en una pinza según las instrucciones respectivas del fabricante hasta sequedad del polvo y se curaron en el horno de circulación con aire. Después de enfriarse a temperatura ambiente, el recubrimiento de la superficie imprimada se realizó con AS 4700. Después de 120 s de tiempo de ventilación, el recubrimiento reverso se realizó con el recubrimiento duro sin imprimación ("primerless-hardcoat") PHC 587. Después de ventilarse hasta sequedad del polvo, el curado se realizó
20 en el horno de circulación con aire.

La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 3 UVHC 3000 / PHC 587 (según la invención)

25 Una solución de recubrimiento constituida por el UVHC 3000 que puede obtenerse comercialmente se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño.

30 El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, el UVHC 3000 con el que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. Éste se diluye normalmente antes del revestimiento por flujo para la reducción de la viscosidad. Disolventes habituales son, entre otros, metoxipropanol, alcohol de diacetona o sus mezclas. Después de un tiempo de evaporación de 5 min, las placas se curaron previamente durante 6 min a 75 °C. A continuación se realizó el curado por UV con una dosis de ~ 6 - 8 J/cm² con una lámpara de UV dopada con mercurio (80 W/cm). Después de enfriarse a
35 temperatura ambiente, el recubrimiento de la cara sin recubrir se realizó con PHC 587. La placa recubierta se ventiló verticalmente suspendida en una pinza hasta sequedad del polvo según las instrucciones respectivas del fabricante.

Después de 30 min de evaporación a temperatura ambiente se curó durante 60 min a 130 °C en el horno de circulación con aire.

40 La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 4 SHP470 (capa gruesa) / AS 4700 (no según la invención) por ambas caras

45 Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT, EE.UU.) (contenido de sólidos 9,90 % y viscosidad en vaso de 4 mm 46,25 s (determinación, véase el procedimiento A y B) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 300,0 g de SHP 470 (9,9 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 97,5 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol.

50 Este barniz se aplicó por ambas caras en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño .

5 El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP470 líquida con la que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida del barniz sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. En el recubrimiento por ambas caras, el recubrimiento del reverso se realiza inmediatamente después del anverso.

Las placas imprimadas se ventilan verticalmente suspendidas en una pinza durante 30 min a temperatura ambiente y se curaron durante 15 min a 125 °C en el horno de circulación con aire.

Después de enfriarse a temperatura ambiente, el recubrimiento de la superficie imprimada se realizó con AS 4700. En el recubrimiento por ambas caras, el recubrimiento del reverso se realiza inmediatamente después del anverso.

10 Las placas barnizadas se ventilan verticalmente suspendidas en una pinza durante 30 min a temperatura ambiente y se curaron durante 60 min a 130 °C.

La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 5 UVHC 3000 (no según la invención) por ambas caras

15 Una solución de recubrimiento constituida por el UVHC 3000 que puede obtenerse comercialmente (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT, EE.UU.) se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño. El recubrimiento con UVHC 3000 se realizó a mano. Éste se diluye normalmente antes del revestimiento por flujo para la reducción de la viscosidad.

20 El UVHC 3000 con el que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida del barniz sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. Disolventes habituales son, entre otros, metoxipropanol, alcohol de diacetona o sus mezclas.

25 Después de un tiempo de evaporación de 5 min, las placas se curaron previamente durante 6 min a 75 °C. A continuación se realizó el curado por UV con una dosis de ~ 6 - 8 J/cm² con una lámpara de UV dopada con mercurio (80 W/cm). La placa de muestra así obtenida también se revistió ahora por flujo con UVHC 3000 sobre el reverso sin recubrir y después de un tiempo de evaporación de 5 min las placas se curaron previamente durante 6 min a 75 °C. A continuación se realizó el curado por UV con una dosis de ~ 6 - 8 J/cm² con una lámpara de UV dopada con mercurio (80 W/cm).

30 La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 6 PHC 587 (no según la invención) por ambas caras

35 Una solución de recubrimiento constituida por el PHC 587 que puede obtenerse comercialmente (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT, EE.UU.) se aplicó por ambas caras en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño.

40 El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, el barniz duro sin imprimación ("primerless-hardcoat") PHC 587 con el que va a recubrirse se vierte sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa es guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. En el recubrimiento por ambas caras, el recubrimiento del reverso se realiza inmediatamente después del anverso. La placa recubierta se ventiló verticalmente suspendida en una pinza durante 30 min a temperatura ambiente y se curó durante 60 min a 130 °C.

45 La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 7 SBP401 / AS 4000 (no según la invención) por ambas caras

50 Una solución de imprimación constituida por el SHP 401 que puede obtenerse comercialmente (Momentive Performance Materials Inc. Wilton, CT, EE.UU.) se aplicó por ambas caras en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador

de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño. El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP401 líquida con la que va a recubrirse se vertió sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida del barniz sobre la placa fue guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa. En el recubrimiento por ambas caras, el recubrimiento del reverso se realizó inmediatamente después del anverso.

Las placas imprimadas se ventilaron verticalmente suspendidas en una pinza durante 30 min a temperatura ambiente.

Estas placas imprimadas se recubrieron por ambas caras con AS4000 (barniz de cubrición a base de polisiloxano que contiene absorbente de UV de Momentive Performance Materials) en el procedimiento de revestimiento por flujo. En el recubrimiento por ambas caras, el recubrimiento del reverso se realizó inmediatamente después del anverso. A continuación se ventilaron durante 30 min a temperatura ambiente y se curaron durante 60 min a 130 °C. La comprobación de las propiedades del barniz se realizó según el Ejemplo 1.

Ejemplo 8 Cara externa SHP 470 (capa gruesa) / AS 4700; cara interna SHP 470 (capa delgada) / AS 4700 (según la invención)

Cara externa de imprimación-capa gruesa:

Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,8 % en peso) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 300,0 g de SHP 470 (9,8 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 100,0 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol.

Esta imprimación se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño.

El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP470 líquida con la que va a recubrirse se vertió sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa fue guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa.

Cara interna de imprimación-capa delgada:

Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,8 % en peso) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 100,00 g de SHP 470 (9,8 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 195,0 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol. La cara interna de esta placa se recubrió con esta solución de imprimación a mano como se ha descrito anteriormente.

Cara externa e interna de capas de cubrición

Las placas así imprimadas se ventilaron verticalmente suspendidas en una pinza según las instrucciones respectivas del fabricante hasta sequedad del polvo y se curaron en el horno de circulación con aire. Después de enfriarse a temperatura ambiente se realizó el recubrimiento de la superficie imprimada con AS 4700. Después de ventilarse hasta sequedad del polvo, el curado se realizó durante 60 min a 130 °C en el horno de circulación con aire.

Los espesores del recubrimiento de las dos capas transparentes así obtenidas (imprimación SHP 470 / acabado ("topcoat") AS4700) se determinaron según el procedimiento B, la adhesión del recubrimiento mediante el procedimiento C.

Ejemplo 9 Cara interna SHP 470 (capa gruesa) / AS 4700; cara externa SHP 470 (capa delgada) / AS 4700 (no según la invención)

Cara interna de imprimación-capa gruesa:

Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,80 %) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 100,0 g de SHP 470 (9,8 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 195

g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol.

5 Esta imprimación se aplicó por una cara en el procedimiento de revestimiento por flujo sobre placas de policarbonato de 5 mm (placas de PC moldeadas por inyección en calidad óptica de Makrolon® AG 2677 (Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador de UV y agente de desmoldeo; MFR 13 g/10 min según ISO1133 a 300 °C y 1,2 kg)) de 10,5 x 15 x 0,5 cm de tamaño.

El recubrimiento se realizó a mano. A este respecto, la solución de imprimación SHP470 líquida con la que va a recubrirse se vertió sobre la placa en la dirección longitudinal desde el borde superior de la pieza pequeña, mientras que al mismo tiempo el punto de partida de la imprimación sobre la placa fue guiado de izquierda a derecha sobre el ancho de la placa.

10 Cara externa de imprimación-capa delgada:

15 Se preparó una solución de imprimación constituida por la imprimación gruesa que puede obtenerse comercialmente SHP 470 (contenido de sólidos 9,90 %) y una mezcla de disolventes 1:1 de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol disponiendo 300,0 g de SHP 470 (9,9 % en peso) y mezclando con agitación cada uno con 100,0 g de alcohol de diacetona y 1-metoxi-2-propanol. La cara externa de la placa se recubrió con esta solución de imprimación a mano como se ha descrito anteriormente.

Cara externa e interna de capas de cubrición:

20 La placa así imprimada se ventiló verticalmente suspendida en una pinza según las instrucciones respectivas del fabricante hasta sequedad del polvo y se curó en el horno de circulación con aire. Después de enfriarse a temperatura ambiente se realizó el recubrimiento de la superficie imprimada con AS 4700. Después de ventilarse hasta sequedad del polvo, el curado se realizó durante 60 min a 130 °C en el horno de circulación con aire.

Los espesores del recubrimiento de dos capas transparente así obtenido (imprimación SHP 470 / acabado ("topcoat") AS4700) se determinaron según el procedimiento B, la adhesión del recubrimiento mediante el procedimiento C.

Construcciones de capas de los Ejemplo 1 a 9:

25

Tabla 1

Ej.	Estructura de capas		Contenido de sólidos [%]			
	Cara expuesta a la intemperie (cara externa)	Cara interna	Cara expuesta a la intemperie		Cara interna (sólo en recubrimientos lateralmente diferentes)	
			Imprimación (%)	Acabado ("topcoat") (%)	Imprimación (%)	Acabado ("topcoat") (%)
	Cara del impacto	Zona de tracción				
1	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP401 / AS4000	5,9	26,0	1,8	22,5
2	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	PHC 587	5,9	26,0		20,7
3	UVHC 3000	PHC 587		40,0		21,6
4	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	5,7	26,0		
5	UVHC 3000	UVHC 3000		34,6		
6	PHC 587	PHC 587		20,7		
7	SHP401 / AS4000	SHP401 / AS4000	1,8	22,5		

Ej.	Estructura de capas		Contenido de sólidos [%]			
	Cara expuesta a la intemperie (cara externa)	Cara interna	Cara expuesta a la intemperie		Cara interna (sólo en recubrimientos lateralmente diferentes)	
			Imprimación (%)	Acabado ("topcoat") (%)	Imprimación (%)	Acabado ("topcoat") (%)
	Cara del impacto	Zona de tracción				
8	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa delgada) / AS4700	5,8	24,7	2,2	24,7
9	SHP470 (capa delgada) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	2,2	24,7	5,8	24,7

Comprobación del recubrimiento conforme a la especificación en los Ejemplos 1 a 9:

Espesor de capa

El espesor de capa se determina según el procedimiento B.

5 Adhesión

La adhesión se determina según el procedimiento C.

Los resultados de la comprobación se resumen en la Tabla 2:

Tabla 2

Ej.	Estructura de capas		Espesor de capa [µm]				Adhesión	
	Cara (externa) expuesta a la intemperie	Cara interna	Cara expuesta a la intemperie		Cara interna		Prueba de la cinta	Prueba de cocción
			Imprimación (µm)	Acabado ("topcoat") (µm)	Imprimación (µm)	Acabado ("topcoat") (µm)		
	Cara del impacto	Zona de tracción						
1	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP401 / AS4000	2,5	8,1	0,8	8,0	5B	4,0 h [5B]
2	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	PHC 587	2,0	5,8		6,5	5B	4,0 h [5B]
3	UVHC 3000	PHC 587		14,3		8,7	5B	4,0 h [5B]
4	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	2,0	6,1	2,0	6,5	5B	4,0 h [5B]

Ej.	Estructura de capas		Espesor de capa [µm]				Adhesión	
	Cara (externa) expuesta a la intemperie	Cara interna	Cara expuesta a la intemperie		Cara interna		Prueba de la cinta	Prueba de cocción
			Imprimación (µm)	Acabado ("topcoat") (µm)	Imprimación (µm)	Acabado ("topcoat") (µm)		
5	UVHC 3000	UVHC 3000		11		11	5B	4,0 h [5B]
6	PHC 587	PHC 587		6,0		6,0	5B	4,0 h [5B]
7	SHP401/ AS4000	SHP401 / AS4000	0,6	6,1	0,6	6,1	5B	4,0 h [5B]
8	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa delgada) / AS4700	2,4	7,0	0,5	7,0	5B	4,0 h [5B]
9	SHP470 (capa delgada) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	0,5	7,0	2,4	7,0	5B	4,0 h [5B]

Tenacidad

A este respecto, la evaluación de la tenacidad se realizó mediante una prueba de caída basada en la norma DIN EN ISO 6603-1.

- 5 Los resultados de la prueba de caída se basan en DIN EN ISO 6603-1 en los Ejemplos 1 a 7:

Tabla 3

Ej	Estructura de capas		Torre de caída	
	Cara expuesta a la intemperie (cara externa)	Cara interna	V _{crit} [m/s]	
	Cara del impacto	Zona de tracción		
1	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP401 / AS4000	5,2 ± 0,1	
2	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	PHC 587	6,0 ± 0,1	
3	UVHC 3000	PHC 587	3,3 ± 0,1	
4	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	< 2,5	Rotura frágil a la velocidad mínima
5	UVHC 3000	UVHC 3000	< 2,5	Rotura frágil a la velocidad mínima
6	PHC 587	PHC 587	6,2 ± 0,5	
7	SHP401 / AS4000	SHP401 / AS4000	8,2 ± 0,1	
8	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	SHP470 (capa delgada) / AS4700	3,7 ± 0,1	

Ej	Estructura de capas		Torre de caída	
	Cara expuesta a la intemperie (cara externa)	Cara interna		
	Cara del impacto	Zona de tracción	V _{crit} [m/s]	
9	SHP470 (capa delgada) / AS4700	SHP470 (capa gruesa) / AS4700	< 2,3	Rotura frágil a la velocidad mínima

5 Las placas de muestra con UVHC 3000 o SHP 470 (capa gruesa) / AS 4700 (correspondientes a una capa gruesa de imprimación) en la zona de tracción se rompen en general frágilmente bajo las condiciones elegidas, es decir, la velocidad de impacto crítica se encuentra por debajo de 2,5 m/s. A diferencia de esto, las placas con SHP 401 / AS 4000, con SHP 470 (capa delgada) / AS 4700 (correspondientes a una capa delgada de imprimación) o con PHC 587 en la zona de tracción también muestran a velocidades de impacto parcialmente claramente mayores un comportamiento de rotura tenaz, la transición de rotura tenaz a frágil se realiza a este respecto primero entre 3,3 y 8,2 m/s dependiendo del sistema de barniz usado.

10

REIVINDICACIONES

- 1.- Material compuesto de varias capas que comprende en este orden la capa A), capa B) y capa C) siendo
- la capa A) un barniz resistente al rayado;
 - la capa B) un termoplástico;
 - 5 la capa C) un barniz resistente al rayado;
- caracterizado porque la capa A) es distinta de la capa C) y presentando un material compuesto de varias capas con capas A) dispuestas en ambas caras de la capa B) una velocidad de impacto crítica para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 menor que un material compuesto de varias capas con las capas C) dispuestas en ambas caras de la capa B).
- 10 2.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el barniz resistente al rayado en la capa C) en el recubrimiento por ambas caras del sustrato termoplástico tiene una velocidad de impacto para la transición tenaz/frágil a -30 °C según DIN EN ISO 6603-1 a un espesor del material compuesto de varias capas de 5 mm superior a 2,5 m/s cuando la capa C se encuentra en la zona de tracción.
- 15 3.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque los barnices resistentes al rayado de las capas A) y C) sólo se diferencian por los espesores de capa de sus capas de imprimación y opcionalmente de sus capas de barniz de cubrición.
- 4.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el barniz resistente al rayado contiene en la capa A)
- compuestos de organosilicio de fórmula general $R'_nSi(OR)_{4-n}$ o condensados parciales de los mismos;
 - 20 compuesto inorgánico finamente dividido,
 - absorbente de UV; y
 - un disolvente a base de alcohol.
- 5.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el barniz resistente al rayado contiene en la capa A)
- 25 sistemas de recubrimiento de curado por UV basados en acrilato, uretano-acrilato o acrililano;
 - opcionalmente una o varias cargas;
 - absorbente de UV;
 - fotoiniciador; y
 - un disolvente a base de alcohol.
- 30 6.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el barniz resistente al rayado contiene en la capa C)
- compuestos de organosilicio de fórmula general $R'_nSi(OR)_{4-n}$ o condensados parciales de los mismos;
 - nanopartículas inorgánicas;
 - disolvente a base de alcohol;
 - 35 dado el caso absorbente de UV, y
 - un promotor de la adhesión orgánico a base de acrilato.
7. Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el material compuesto de varias capas presenta capas de imprimación entre la capa A) y la capa B) o entre la capa B) y la capa C) o entre las tres capas
- 40 8.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 7, caracterizado porque la imprimación entre la capa A) y la capa B) contiene poli(metacrilato de metilo), 1-metoxi-2-propanol, alcohol de diacetona y un absorbente de

UV.

9.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque el termoplástico en la capa B) se selecciona del grupo constituido por policarbonato, poliéstercarbonato, poliéster, éter polifenilénico y copolímero de injerto o una mezcla de los mismos.

5 10.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 1, caracterizado porque la capa B) está moldeada por inyección.

10 11.- Procedimiento para la fabricación de un material compuesto de varias capas según la reivindicación 1 que comprende las etapas i) posicionar la capa B), de manera que un borde de la capa B) se encuentre más profundo que el borde más elevado; ii) revestir por flujo la capa B) en la parte superior del borde más elevado con barniz resistente al rayado líquido con formación de una capa A); iii) revestir por flujo la capa B) en la parte inferior del borde más elevado con barniz resistente al rayado líquido con formación de una capa C); y iv) secar los barnices.

12.- Procedimiento según la reivindicación 11, caracterizado porque las etapas ii) y iii) se realizan esencialmente al mismo tiempo.

15 13.- Procedimiento según la reivindicación 12, caracterizado porque las etapas ii) y iii) se realizan separadas de 1 a 30 min.

14.- Uso del material compuesto de varias capas según la reivindicación 1 como acristalamiento, en el que el acristalamiento debe proteger predominantemente contra punciones y la intemperie en la cara de la capa A) del material compuesto de varias capas.

20 15.- Uso del material compuesto de varias capas según la reivindicación 1 como acristalamiento arquitectónico, acristalamiento para automóviles, pieza de revestimiento de carrocerías o parabrisas.

16.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 4, en el que el compuesto inorgánico finamente dividido es SiO₂.

17.- Material compuesto de varias capas según la reivindicación 6, en el que el absorbente de UV es un absorbente de UV sililado.