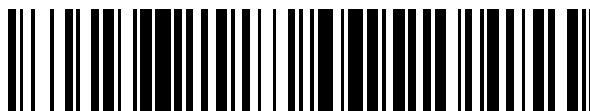


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 810**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.09.2010 E 10754474 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.10.2013 EP 2477812**

54 Título: **Combinación de dos absorbentes de UV triazina para laca sobre PC**

30 Prioridad:

**19.09.2009 DE 102009042307**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**23.12.2013**

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH  
(100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim , DE**

72 Inventor/es:

**MEYER ZU BERSTENHORST, BIRGIT;  
BUCKEL, FRANK y  
STOLLWERCK, GUNTHER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 435 810 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

Combinación de dos absorbentes de UV triazina para laca sobre PC

5 La presente invención se refiere a un producto de varias capas que comprende al menos una primera, segunda y tercera capa, conteniendo la primera capa policarbonato, la segunda capa una es una capa protectora de UV basada en acrilato de alquilo en una determinada relación cuantitativa que contiene, en una determinada relación cuantitativa, dos compuestos triazina como estabilizadores frente a UV, y la tercera capa es una capa resistente a arañazos que contiene, igualmente, absorbente de UV. Además la invención se refiere a la fabricación de esos productos multicapa y cuerpos de moldeo, como p.ej, acristalamientos, que contienen los indicados productos multicapa. Los cuerpos de moldeo de policarbonato son ya conocidos desde hace ya largo tiempo. Sin embargo el policarbonato tiene el inconveniente de que  
10 él no es de por sí inherentemente estable frente a UV. La sensibilidad del policarbonato de bisfenol A presenta la mayor sensibilidad 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 tan insensible que ya no tiene lugar amarilleo alguno.

Para proteger el policarbonato de la influencia dañina de la radiación UV en la atmósfera se utilizan generalmente estabilizadores frente a UV, que absorben la radiación UV y la transforman en energía térmica no perjudicial.

15 Es ventajoso a este respecto para una protección duradera filtrar eficazmente la radiación UV dañina ya antes de que alcance la superficie del policarbonato, como es posible usando capas de protección frente a UV, por ejemplo capas de coextrusión que contengan absorbentes de UV, láminas que contengan absorbentes de UV o también lacas que contengan absorbentes de UV sobre policarbonato.

20 Las clases de absorbentes de UV típicas que pueden utilizarse para ello como es sabido son 2-hidroxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas.

Además para aplicaciones exteriores en la mayoría de los casos es además necesaria una protección contra arañazos mejorada. Esto puede realizarse aplicando una laca de protección contra arañazos. Para ello son estado de la técnica actual lacas de sílice sol-gel (véanse p.ej. los documentos EP-A 0 339 257, US-A 5,041,313) y otras lacas híbridas inorgánicas (documento EP-A 0 570 165). El perfil de propiedades de las lacas basadas en organosilanos incluye además  
25 excelente estabilidad a la intemperie y a la luz, capacidad de resistencia frente al calor, los álcalis, los disolventes y la humedad.

Los absorbentes de UV basados en triazina presentan en PMMA y lacas de acrilato endurecibles por UV las máximas estabilidades en comparación con otros absorbentes de UV. Estas pueden incrementarse todavía mediante la adición de sistemas de HALS (Hindered Amine Light Stabilizer, aminas impedidas fotoestabilizadoras) (J. Pospisil y col., Prog. Polym. Sci. 25 (2000) 1261-1335).  
30

El documento EP-A 1308084 da a conocer en general la combinación de un absorbente de UV basado en triazina y un absorbente de UV basado en benzotriazol, también dado el caso con HALS. Se da a conocer para una multiplicidad de variantes de absorbentes de UV una multiplicidad de posibles aplicaciones, entre otras también la utilización en un recubrimiento. Ni para la aplicación en policarbonato ni para la aplicación en una composición de recubrimiento se describe concretamente la combinación de absorbentes de UV aquí reivindicada. Una combinación aleatoria de las listas o también las combinaciones indicadas como preferidas o en los ejemplos de los absorbentes de UV presentados en el documento EP-A 1308084 no dan ninguna indicación de cuales de los absorbentes de UV deben seleccionarse para proteger óptimamente de la intemperie una estructura multicapa de policarbonato - capa protectora de UV - laca resistente a los arañazos.  
35

40 El documento EP-A 0502816 describe el uso de triazinas fenil- o p-tolil-substituidas en la combinación con HALS en sistemas de lacas, p.ej. como laca protectora de cubrición para automóviles.

El documento WO 00/66675 A da a conocer el uso de triazinas bifenil-substituidas, también en mezclas, en adhesivos en la combinación con HALS.

45 El documento WO 2008/107095 A da a conocer composiciones de policarbonato que contienen mezclas de un derivado de triazina bifenil-substituido y otro absorbente de UV en relaciones cuantitativas determinadas. Se trata a este respecto de policarbonato no lacado protegido frente a UV.

El documento WO 2006/108520 A describe el uso de triazinas bifenil-substituidas de la fórmula I en capas protectoras de PMMA para policarbonato. En la solicitud se señala la necesidad de un elevado coeficiente de extinción inicial y una baja degradación del absorbente de UV durante la estancia a la intemperie.

50 Las solicitudes anteriormente indicadas no enseñan sin embargo sobre la elección de una combinación especialmente

eficiente de absorbentes de UV en sistemas multicapa de capa de policarbonato, capa protectora de UV y laca resistente a los arañazos.

5 Los cuerpos de moldeo de policarbonato estabilizados frente a UV conocidos del estado de la técnica presentan en algunas aplicaciones, especialmente en aplicaciones exteriores, donde deben satisfacerse elevados requerimientos en lo relativo a resistencia a arañazos y en lo relativo a la buena y duradera impresión visual (como por ejemplo en acristalamientos), una estabilidad a largo plazo al amarilleo y la turbiedad todavía insuficientes.

Para la mayoría de las aplicaciones es necesario que un cuerpo de moldeo de policarbonato bajo una radiación de 9 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (correspondiente a 3 años de exposición a la intemperie en Florida) amarillee y se enturbie lo menos posible.

10 La exposición a la intemperie se realiza en este ensayo en una cámara climática Atlas Ci 5000 con una intensidad de radiación de 0,75 W/m<sup>2</sup> a 340 nm y un ciclo de sequedad/aspersión de 102:18 minutos durante un periodo total de 3000 horas (correspondiente a 8,1 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm). La temperatura de panel negro asciende a 70°C, la temperatura ambiente de muestra a 55°C y la humedad del aire al 40%.

15 La presente invención se plantea el objetivo de proporcionar cuerpos de moldeo de policarbonato resistentes a los arañazos que bajo una radiación de 9 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm en las condiciones indicadas amarilleen y se enturbien lo menos posible.

20 Sorprendentemente se ha encontrado que para estos requisitos determinadas combinaciones de absorbentes de UV que contienen una estructura multicapa son claramente superiores a las combinaciones supuestamente equivalentes conforme al estado de la técnica. Es por consiguiente objeto de la invención un producto multicapa que comprende al menos una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), conteniendo la primera capa (A) un policarbonato, la segunda capa (B) es una capa protectora de UV de poli((met)acrilato de alquilo) que contiene una combinación de estabilizadores frente a UV conforme a las fórmulas (I) y (II) en una determinada relación entre sí, y la tercera capa (C) es una capa resistente a los arañazos protegida frente a UV.

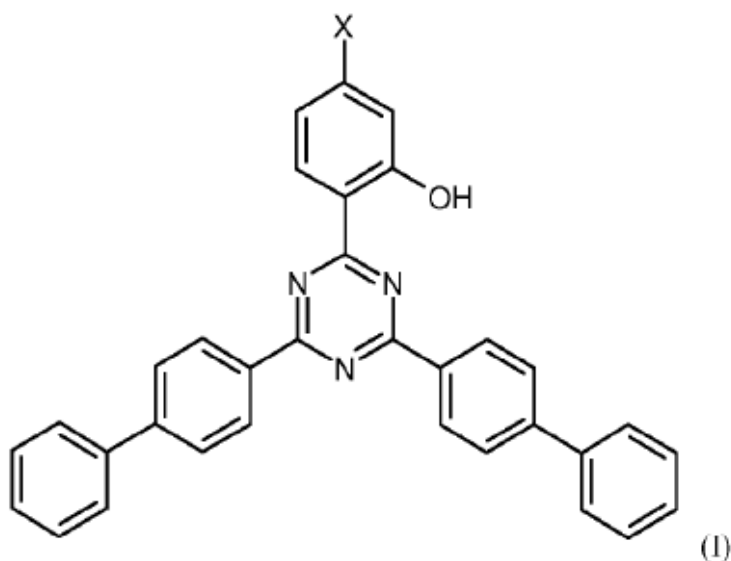
25 El producto multicapa conforme a la invención puede comprender otras capas, especialmente otra capa protectora de UV (D) que es igualmente una capa de acrilato de alquilo y que contiene en cada caso al menos un estabilizador frente a UV por ejemplo seleccionado de las clases de absorbentes de UV anteriormente indicados como 2-hidroxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas, siendo derivados de triazina preferidos absorbentes de UV conforme a la fórmula (I) y (II), y otra capa resistente a los arañazos (E). La secuencia de capas asciende en este caso a (C) - (B) - (A) - (D) - (E), y las capas (B) y (D) como también (C) y (E)  
30 pueden tener respectivamente la misma o distintas composiciones. Otra variante posible es aplicar en la cara interior solamente una capa resistente a los arañazos que contenga absorbentes de UV, pues ahí se plantean menos requisitos a la protección frente a UV. A este respecto la secuencia de capas asciende entonces a (C) - (B) - (A) - (E).

35 El artículo puede contener además otros recubrimientos. Además de los recubrimientos (B), (C), (D), (E) se consideran como otros recubrimientos (F) por ejemplo capas absorbentes de IR, capas reflectantes de IR, capas eléctricamente conductoras, capas electroluminiscentes, capas de color e impresión con fines decorativos, capas de impresión eléctricamente conductoras, como las que se utilizan p.ej. en la calefacción de lunas de automóviles, dado el caso también capas que contengan alambres calefactores, capas antirreflexión, recubrimientos no-drop, recubrimientos antiempañamiento, recubrimientos antihuellas y/o combinaciones de las mismas. Estas capas  
40 pueden aplicarse o estar contenidas como capas intermedias y/o como capa de cubrición de la cara interior.

Al menos uno de los absorbentes de UV utilizados en las capas (B) y dado el caso (D) de los productos multicapa conforme a la invención tiene la fórmula general (I)

5

10



15

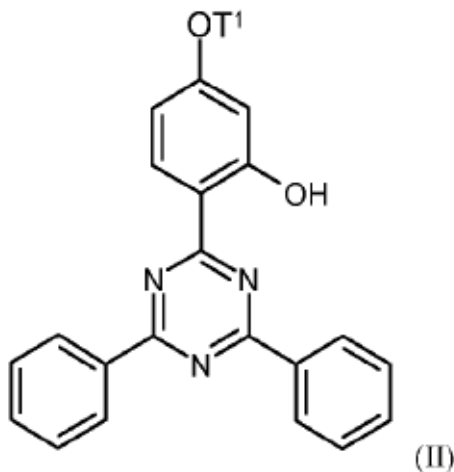
en la que X significa =  $OR^1$ ;  $OCH_2CH_2OR^1$ ;  $OCH_2CH(OH)CH_2OR^1$  o  $OCH(R^2)COOR^3$ , representando aquí  $R^1$  alquilo  $C_1-C_{13}$ , alqueno  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{12}$  o CO-alquilo  $C_1-C_{18}$ , respectivamente ramificados o no ramificados;  $R^2$  es H o alquilo  $C_1-C_{18}$  ramificado o no ramificado; y  $R^3$  significa alquilo  $C_1-C_{12}$ , alqueno  $C_2-C_{12}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$ .

X es preferentemente  $OCH(R^2)COOR^3$ ; con especial preferencia con  $R^2 = CH_3$  y  $R^3 = C_8H_{17}$ .

Al menos uno de los absorbentes de UV utilizados en las capas (B) y dado el caso (D) de los productos multicapa conforme a la invención tiene la fórmula general (II)

20

25



30

en la que  $T^1$  es = alquilo  $C_1-C_{18}$  o alquilo  $C_4-C_{18}$ , interrumpido por COO o OCO o O, o interrumpido por O y sustituido con OH,

y los absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) están contenidos en la capa (B) en la relación absorbente de UV de la fórmula (I) : absorbente de UV de la fórmula (II) de 9,9 : 0,1 a 6,1 : 3,9.

$T^1$  es preferentemente alquilo  $C_1-C_{18}$  y con especial  $C_8-C_{17}$ .

35

Tales triazinas bifenil-sustituidas o fenil-sustituidas de las fórmulas generales I y II son conocidas básicamente por los documentos WO 96/28431, DE-A 197397; WO 00/66675 A; US-A 6225384; US-A 6255483; EP-A 1 308 084 y FR-A 2812299.

Las capas protectoras de UV (B) o (D) conforme a la invención pueden contener otros absorbentes de UV, que preferentemente se seleccionan del grupo que contiene 2-hidroxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas.

En el caso de las capas protectoras de UV (B) o (D) conforme a la invención puede tratarse de formulaciones de laca endurecidas, capas de láminas o de coextrusión.

5 Las capas protectoras de UV (B) o (D) conforme a la invención de formulaciones de laca endurecidas contienen como material aglutinante una resina de poliacrilato de secado físico que contiene metacrilato de metilo como  
 10 componente principal y eventualmente otro metacrilato de alquilo con cadena de alquilo más larga ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n > 1$ ), preferentemente  $1 \leq n \leq 10$ , lineal o ramificada, con especial preferencia lineal con  $n = 3$  (metacrilato de butilo). La relación entre ambas unidades de metacrilato asciende a 75 a 100% de metacrilato de metilo frente a 25 a 0% de metacrilato de alquilo, preferentemente a 85 a 100% de metacrilato de metilo frente a 15 a 0% de metacrilato de alquilo, con especial preferencia a 90 a 100% de metacrilato de metilo y 10 a 0% de metacrilato de alquilo.

Las capas protectoras de UV (B) o (D) conforme a la invención en forma de láminas y capas de coextrusión contienen como matriz polimérica un poliacrilato constituido por metacrilato de alquilo, preferentemente con longitudes de cadena de alquilo inferiores a 10 átomos de carbono ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n < 10$ ), con especial preferencia exclusivamente con  $n = 1$  (metacrilato de metilo).

15 Como para una protección de UV duradera se necesita una determinada extinción mínima de la capa protectora de UV, la concentración de absorbente de UV necesaria depende del espesor de capa.

Los absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) en la capa (B) se utilizan en la relación absorbente de UV de la fórmula (I) : absorbente de UV de la fórmula (II) de 9,9 : 0,1 a 6,1 : 3,9, preferentemente de 9 : 1 a 7 : 3 con especial preferencia de 8,5 : 1,5 a 7,5 : 2,5.

20 Las capas protectoras de UV conforme a la invención de formulaciones de laca endurecidas contienen con espesores de capa de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 1 a 10  $\mu\text{m}$ , 0,5 a 20% en peso, preferentemente 1 a 15% en peso, con especial preferencia 1,5 a 10% en peso, referido al contenido de sólidos de la formulación de laca de mezclas de los absorbentes de UV de la fórmula (I) y (II) en la relación de mezcla anteriormente descrita, conteniendo las formulaciones con espesores de capa después de la aplicación y el  
 25 endurecimiento de 1  $\mu\text{m}$  al menos 10% en peso, preferentemente  $\geq 15\%$  en peso, aquellas de 5  $\mu\text{m}$  al menos 2% en peso, preferentemente  $\geq 3\%$  y aquellas de 10  $\mu\text{m}$  al menos 1% en peso, preferentemente  $\geq 1,5\%$  en peso.

Las capas protectoras de UV conforme a la invención de capas de coextrusión contienen con espesores de capa de 1 a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 2 a 50  $\mu\text{m}$ , 0,05 a 20% en peso, preferentemente 0,1 a 15% en peso, con especial preferencia 0,5 a 10% en peso, de mezclas de los absorbentes de UV de la fórmula (I) y (II) en la relación de mezcla anteriormente descrita, conteniendo las capas de coextrusión con un espesor de capa de 2  $\mu\text{m}$  al menos 10% en peso, preferentemente  $\geq 15\%$  en peso, aquellas de 10  $\mu\text{m}$  al menos 2% en peso, preferentemente  $\geq 3\%$  y aquellas de 30  $\mu\text{m}$  al menos 0,7% en peso, preferentemente  $\geq 1\%$  en peso. Los porcentajes en peso se refieren al peso total de la capa (B).

35 Las capas protectoras de UV conforme a la invención de láminas contienen con espesores de capa de 2  $\mu\text{m}$  a 2 mm, preferentemente de 50  $\mu\text{m}$  a 1 mm, con especial preferencia de 80  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$ , 0,01 a 20% en peso, preferentemente 0,02 a 5% en peso, con especial preferencia 0,04 a 2% en peso, de mezclas de los absorbentes de UV de la fórmula (I) y (II) en la relación de mezcla anteriormente descrita, conteniendo las láminas con un espesor de capa de 80  $\mu\text{m}$  al menos 0,25% en peso, preferentemente  $\geq 0,4\%$  en peso, aquellas de 200  $\mu\text{m}$  al menos 0,1% en peso, preferentemente  $\geq 0,15\%$  y aquellas de 500  $\mu\text{m}$  al menos 0,04% en peso, preferentemente  $\geq 0,06\%$  en peso. Los porcentajes en peso se refieren al peso total de la capa (B).

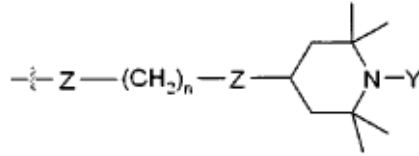
Puede conseguirse otra estabilización de la capa protectora de UV utilizando además de las triazinas, o sea de los absorbentes de UV propiamente dichos, también los llamados sistemas de HALS (Hindered Amine Light Stabilizer, aminas impedidas fotoestabilizadoras) de la fórmula general (IIIa)



en la que Y representa = H, R<sup>1</sup> o OR<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> 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>, respectivamente ramificados o no ramificados, 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>.

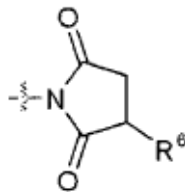
-R<sup>4</sup> se compone de: Z-R<sup>5</sup>-Z-R<sup>6</sup>, en especial

5

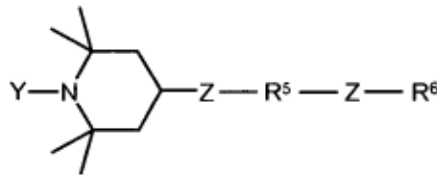


o

10

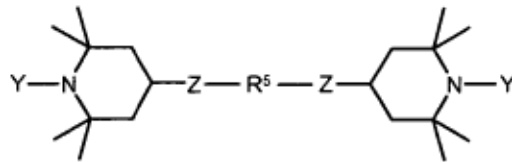


15 con lo que resultan las siguientes fórmulas



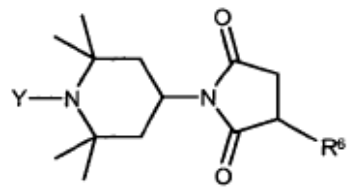
(IIIb),

20



(IIIc),

25



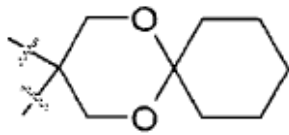
(IIIId),

30

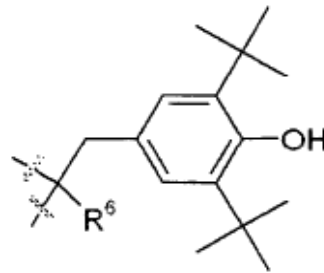
en las que

-Z- es un grupo funcional divalente como -COO-, -NH- o -CONH-.

-R<sup>5</sup>- es un resto orgánico divalente como -CH<sub>2</sub>- con n = 0 a 12 ó : C=CH-Ph-OCH<sub>3</sub>,



o

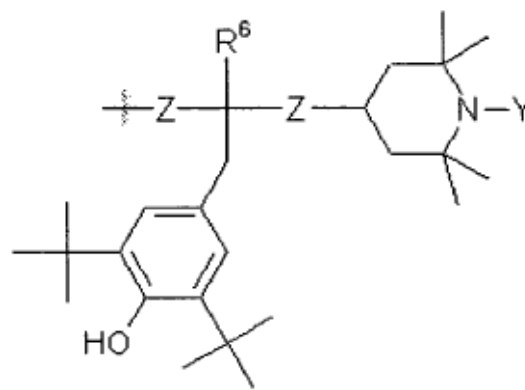


5

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

Preferentemente para las capas protectoras de UV de formulaciones de laca endurecidas Y = R<sup>1</sup> y

10

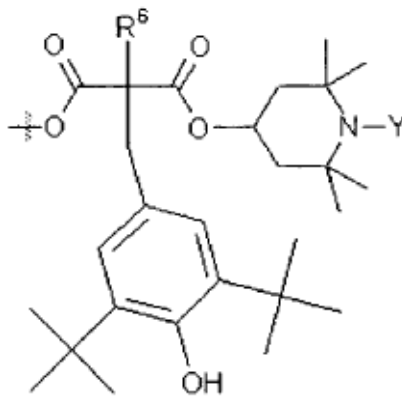


15

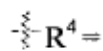


con especial preferencia Y es = R<sup>1</sup> con R<sup>1</sup> = alquilo C<sub>1</sub>C<sub>13</sub> y

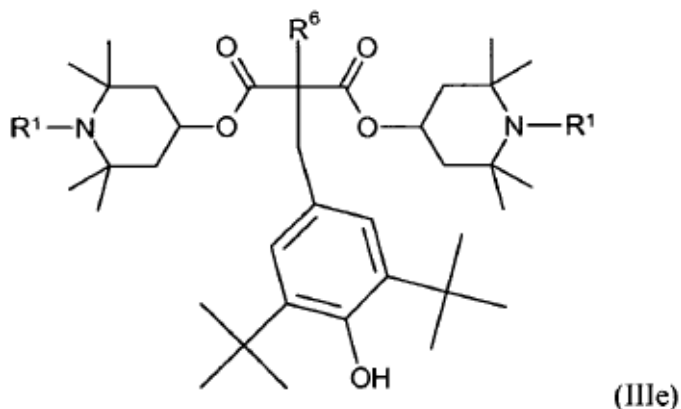
20



25



Con ello resulta el siguiente grupo de los compuestos preferidos de la fórmula general (IIIe)



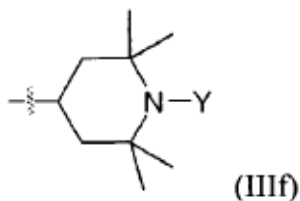
10

Las capas protectoras de UV conforme a la invención de formulaciones de lacas endurecidas contienen a este respecto 0 a 5% en peso, preferentemente 0 a 3% en peso, con especial preferencia 0,5 a 2% en peso, del compuesto de fórmula (III) referido al contenido de sólidos de la formulación de laca. Cuando se usa la cantidad especialmente preferida del sistema de HALS especialmente preferido (IIIe) se reduce la cantidad necesaria de mezcla de los absorbentes de UV de (I) y (II) preferentemente a  $\geq 10\%$  en peso con un espesor de capa después de aplicación y endurecimiento de 1  $\mu\text{m}$ , preferentemente a  $\geq 2\%$  con 5  $\mu\text{m}$  o preferentemente a  $\geq 1\%$  con 10  $\mu\text{m}$ .

15

También en el caso de las capas protectoras de UV de capas de coextrusión o de láminas pueden utilizarse sistemas de HALS en cantidades de 0 a 3% en peso. Aquí sin embargo, debido a las mayores temperaturas de procesamiento, son de preferir sistemas de HALS de mayor peso molecular en los que el grupo funcional (III f) contenido en la fórmula IIIa esté contenido más de dos veces por molécula.

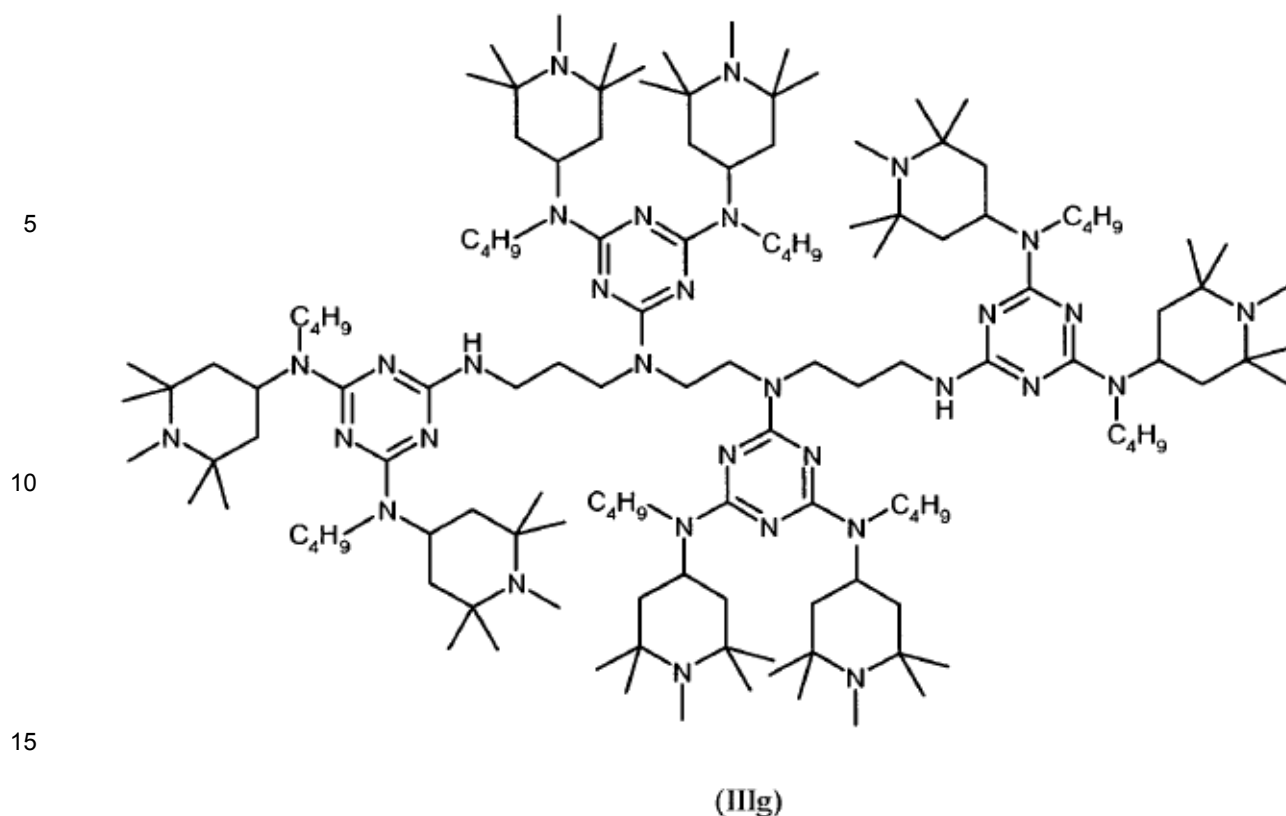
20



25

Son especialmente preferidos sistemas de HALS de alto peso molecular cuya pérdida de peso determinada mediante TGA con una velocidad de calentamiento de 20°C por min en aire sea  $\leq 3\%$  en peso, como por ejemplo los compuestos de fórmula (IIIg), que por ejemplo pueden obtenerse como Chimassorb 119 en la firma Ciba.





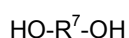
20 Son policarbonatos adecuados para la capa (A) de los productos multicapa conforme a la invención todos los policarbonatos conocidos, pudiendo ser estos homopolicarbonatos, copolicarbonatos y poliesterarbonatos termoplásticos.

Tienen preferentemente pesos moleculares  $M_w$  medios de 18.000 a 40.000, preferentemente de 22.000 a 36.000 y en especial de 24.000 a 33.000, determinados por medición de la viscosidad relativa en disolución en diclorometano o en mezclas de iguales cantidades en peso de fenol/o-diclorobenceno calibrada por dispersión de luz.

25 Para la preparación de policarbonatos puede remitirse a modo de ejemplo a "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats", Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964, y a "D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA e Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)" y a "D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y por último a "Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1992, páginas 117-299".

35 La preparación de los policarbonatos se realiza preferentemente conforme al procedimiento de interfase o al procedimiento de transesterificación en masa fundida y se describe a continuación a modo de ejemplo en el procedimiento de interfase.

Son compuestos a utilizar preferentemente como compuestos de partida bisfenoles de la fórmula general



40 en la que  $R^7$  es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono que contiene uno o varios grupos aromáticos.

Son ejemplos de tales compuestos bisfenoles que pertenecen al grupo de los dihidroxidifenilos, bis(hidroxifenil)alcanos, indanobisfenoles, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)cetonas y

$\alpha,\alpha'$ -bis(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

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

Preferentemente los compuestos bisfenol a utilizar conforme a la invención se hacen reaccionar con compuestos de ácido carbónico, en especial fosgeno, o en el procedimiento de transesterificación en masa fundida con carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

Los poliester carbonatos se obtienen preferentemente por reacción de los bisfenoles ya mencionados, al menos un ácido dicarboxílico aromático y dado el caso equivalentes de ácido carbónico. Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados por ejemplo ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 3,3'- ó 4,4'-difenildicarboxílico y ácidos benzofenonadicarboxílicos. Una parte, hasta 80% en moles, preferentemente de 20 a 50% en moles, de los grupos carbonato en los policarbonatos pueden estar reemplazados por grupos éster de ácidos dicarboxílicos aromáticos.

En el procedimiento de interfase son disolventes orgánicos inertes utilizados por ejemplo diclorometano, los distintos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, tetraclorometano, triclorometano, clorobenceno y clorotolueno, utilizándose preferentemente clorobenceno o diclorometano o mezclas de diclorometano y clorobenceno.

La reacción en interfase puede acelerarse mediante catalizadores como aminas terciarias, en especial N-alkilpiperidinas o sales de onio. Preferentemente se utilizan tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina. En el caso del procedimiento de transesterificación en masa fundida se utilizan preferentemente los catalizadores indicados en el documento DE-A 4 238 123.

Los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados. También pueden utilizarse mezclas de policarbonatos ramificados y no ramificados.

Los policarbonatos pueden ramificarse de manera consabida y controlada utilizando pequeñas cantidades 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 hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenílico) del ácido ortotereftálico; tetra-(4-hidroxifenil)-metano; tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano;  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; ácido trimésico; cloruro cianúrico; 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol; 1,4-bis-(4',4''-dihidroxitriifenil)-metil)-benceno y en especial: 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano y bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

El 0,05 a 2% en moles que dado el caso se omita, referido a difenoles utilizados, de ramificadores o mezclas de ramificadores, puede utilizarse junto con los difenoles pero también adicionarse en un estadio posterior de la síntesis.

Ramificadores adecuados para policarbonatos son conocidos por la literatura y están descritos por ejemplo en las publicaciones de patente US-B 4 185 009, DE-A 25 00 092, DE-A 42 40 313, DE-A 19 943 642, US-B 5 367 044 así como en la literatura allí citada. Además de esto, los policarbonatos utilizados también pueden estar ramificados intrínsecamente, no añadiéndose aquí ningún ramificador en el marco de la preparación del policarbonato. Un ejemplo de ramificaciones intrínsecas son las llamadas estructuras de Fries, como las que se han dado a conocer para policarbonatos en masa fundida en el documento EP-A 1 506 249. Como interruptores de cadena se utilizan preferentemente fenoles como fenol, alquilfenoles como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas en cantidades de 1-20% en moles, preferentemente 2-10% en moles, referidas a moles de bisfenol. Son preferidos fenol, 4-terc-butilfenol o cumilfenol.

Los interruptores de cadena y ramificadores pueden añadirse separados o también junto con el bisfenol a las síntesis.

Son policarbonatos preferidos conforme a la invención para la capa A del producto multicapa conforme a la invención el homopolicarbonato basado en bisfenol A, el homopolicarbonato basado en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

El homopolicarbonato basado en bisfenol A es especialmente preferido.

5 El policarbonato puede contener estabilizadores. Son estabilizadores adecuados por ejemplo fosfinas, fosfitos o estabilizadores que contienen Si y otros compuestos descritos en el documento EP-A 0 500 496. A modo de ejemplo son de mencionar trifenilfosfitos, difenilalquilfosfitos, fenilalquilfosfitos, tris-(nonilfenil)fosfito, tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno-difosfito y triarilfosfito. Son especialmente preferidos trifenilfosfina y tris-(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito.

Además la capa (A) que contiene policarbonato del producto multicapa conforme a la invención puede contener 0,01 a 0,5% en peso de los ésteres o ésteres parciales de alcoholes mono- a hexahidroxílicos, en especial de la glicerina, de la pentaeritrita o de alcoholes de Guerbet.

10 Son alcoholes monohidroxílicos por ejemplo alcohol estearílico, alcohol palmítico y alcoholes de Guerbet..

Un alcohol dihidroxílico es por ejemplo glicol.

Un alcohol trihidroxílico es por ejemplo glicerina.

Son alcoholes tetrahidroxílicos por ejemplo pentaeritrita y mesoeritrita.

Son alcoholes pentahidroxílicos por ejemplo arabita, ribita y xilita.

15 Son alcoholes hexahidroxílicos por ejemplo manita, glucita (sorbita) y dulcita.

Los ésteres son preferiblemente los monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres, pentaésteres y hexaésteres o sus mezclas, en especial mezclas estadísticas, de ácidos monocarboxílicos y dado el caso ácidos hidroximonocarboxílicos alifáticos saturados C<sub>10</sub> a C<sub>36</sub>, preferentemente con ácidos monocarboxílicos y dado el caso ácidos hidroximonocarboxílicos alifáticos saturados C<sub>14</sub> a C<sub>32</sub>.

20 Los ésteres de ácidos grasos que pueden obtenerse comercialmente, en especial de la pentaeritrita y de la glicerina, pueden contener, debido a la fabricación, < 60% de distintos ésteres parciales.

Son ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados con 10 a 36 átomos de C por ejemplo ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido aráquico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerótico y ácidos montánicos.

25 Son ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados con 14 a 22 átomos de C preferidos por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido arcaico y ácido behénico.

Son especialmente preferidos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados como ácido palmítico, ácido esteárico y ácido hidroxiesteárico.

30 Los ácidos carboxílicos alifáticos saturados C<sub>10</sub> a C<sub>36</sub> y los ésteres de ácidos grasos son como tales o conocidos por la literatura o pueden prepararse por procedimientos conocidos por la literatura. Son ejemplos para ésteres de ácidos grasos de pentaeritrita los de los ácidos monocarboxílicos especialmente preferidos anteriormente mencionados.

Son especialmente preferidos ésteres de la pentaeritrita y de la glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico.

35 Son especialmente preferidos también ésteres de alcoholes de Guerbet y de glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico y dado el caso ácido hidroxiesteárico.

Los productos multicapa conforme a la invención pueden contener además de los absorbentes de UV conforme a la invención y sistemas de HALS colorantes orgánicos, pigmentos colorantes inorgánicos, colorantes de fluorescencia, otros absorbentes de UV fuera de las capas protectoras de UV (B) y/o (D), absorbentes de IR y con especial preferencia blanqueadores ópticos.

40 La fabricación de la capa (A) puede realizarse por ejemplo por extrusión o procedimiento de fundición inyectada de una o varias capas.

45 La fabricación de las capas protectoras de UV conforme a la invención (B) o (D) se realiza o bien a través de la preparación de una composición (a) de (a1) un poliacrilato constituido por metacrilato de alquilo, preferentemente con longitudes de cadena de alquilo inferiores a 10 átomos de carbono (-C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> con n < 10), con especial preferencia exclusivamente con n = 1 (metacrilato de metilo) y (a2) de una mezcla de una triazina bifenilsubstituida de la fórmula general (I) y una triazina fenilsubstituida de la fórmula general (II). A continuación, la composición (a)

o bien (I) se coextruye con policarbonato de modo que se encuentre una capa protectora de UV fina de la combinación (a) de buena adherencia sobre la superficie de policarbonato, o bien (II) la composición (a) se procesa complementariamente para formar una lámina fina, que a continuación se retroinyecta o lamina con policarbonato formando un material compuesto de buena adherencia. La propia coextrusión se ha descrito reiteradamente en la literatura. A este respecto pueden suponerse masas fundidas termoplásticas de distinta composición utilizando una o varias extrusoras laterales y una boquilla multicanal o dado el caso adaptadores de masa fundida adecuados delante de una boquilla de ranura lineal, y con ello producir placas o láminas multicapa (para la coextrusión véanse por ejemplo los documentos EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 y EP-A 0 716 919, para detalles del adaptador y del procedimiento de boquilla véase Johannaber/Ast: "Kunststoff-Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 y en Gesellschaft Kunststofftechnik: "Koextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990). Para el tema de retroinyección de láminas véase entre otros Plastverarbeiter 47 (1996), nº 8\_18 y sigs.

Como alternativa la fabricación de las capas protectoras de UV conforme a la invención (B) o (D) se realiza mediante la introducción (b2) de una mezcla de una triazina bifenilsubstituida de fórmula general (I) y una triazina fenilsubstituida de fórmula general (II) en una formulación de laca (b) que contiene (b1) una resina de poliacrilato que contiene metacrilato de metilo como componente principal y eventualmente otro metacrilato de alquilo con cadena de alquilo más larga ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n > 1$ ), preferentemente  $1 \leq n \leq 10$ , lineal o ramificada, con especial preferencia lineal con  $n = 3$  (metacrilato de butilo), y uno o varios disolventes, así como eventualmente otros aditivos de lacas como por ejemplo cargas, agentes de nivelación, captadores de radicales, etc. A continuación se aplica la formulación de laca (b) que contiene absorbente de UV mediante riego, inmersión, pulverización, rodillos o centrifugación sobre la superficie de una pieza de moldeo de policarbonato y a continuación se seca físicamente, de modo que resulta un recubrimiento de buena adherencia sobre PC (véase también: Goldschmidt, Streitberger: Lackiertechnik, BASF Coatings AG, Vincentz Verlag, Hannover, 2002, pág. 496 y sigs.).

La(s) capa(s) resistente(s) a arañazos estabilizada(s) frente a UV (C) o (E) de los productos multicapa conforme a la invención se fabrican preferentemente por recubrimiento de la(s) capa(s) protectora(s) de UV o del policarbonato sin recubrir con sistemas de recubrimiento resistentes a los arañazos o a la abrasión. Para ello se aplica una formulación de una laca resistente a los arañazos o a la abrasión, por ejemplo de una laca de polisiloxano (laca sol-gel) o de una laca híbrida, por riego, inmersión, pulverización, rodillos o centrifugación sobre la superficie de la(s) capa(s) protectora(s) de UV o del policarbonato sin recubrir y a continuación se endurece obteniendo un material compuesto con buena adherencia PC / capa protectora de UV / capa resistente a los arañazos o en el caso de la estructura (E) - (A) - (B) - (C) un material compuesto con buena adherencia capa resistente a los arañazos / PC.

Las lacas sol-gel en el sentido de la presente invención son lacas que se fabrican conforme al proceso sol-gel. El proceso sol-gel es un procedimiento para la síntesis de materiales inorgánicos no metálicos o poliméricos híbridos a partir de dispersiones coloidales, los llamados soles.

Por ejemplo, tales disoluciones de recubrimiento sol-gel pueden prepararse por hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y un organoalcoxisilano y/o un alcoxisilano o mezclas de organoalcoxisilanos de la fórmula general  $RSi(OR')_3$  y/o alcoxisilanos de la fórmula general  $Si(OR')_4$ , representando R en el(los) organoalcoxisilano(s) de la fórmula general  $RSi(OR')_3$  un resto alquilo monovalente C1 a C6 o un resto alquilo C1 a C6 total o parcialmente fluorado, una unidad de vinilo o de alilo, un resto arilo o un grupo alcoxi C1 a C6. Con especial preferencia R es un grupo alquilo C1 a C4, un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, sec-butilo o n-butilo, una unidad de vinilo, alilo, fenilo o fenilo substituido. Los OR' están seleccionados independientemente entre sí del grupo que contiene grupos alcoxi C1 a C6, un grupo hidroxilo, una unidad de formilo y una unidad de acetilo. Las lacas de polisiloxano sol-gel caen parcialmente también bajo la definición de una laca híbrida.

El dióxido de silicio coloidal puede obtenerse p.ej. como Levasil 200 A (HC Stark), Nalco 1034A (Nalco Chemical Co), Ludox AS-40 o Ludox LS (GRACE Davison). Como organoalcoxisilanos son de mencionar a modo de ejemplo los siguientes compuestos: 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiidroxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriethoxisilano, feniltriethoxisilano (p.ej. feniltriethoxisilano y feniltrimetoxisilano) y mezclas de los mismos. Como alcoxisilanos son de mencionar a modo de ejemplo los siguientes compuestos: tetrametoxisilano y tetraetoxisilano y mezclas de los mismos.

Como catalizadores pueden utilizarse por ejemplo ácidos o bases orgánicos y/o inorgánicos.

En una forma de realización las partículas de dióxido de silicio coloidal pueden también formarse in situ por condensación previa partiendo de alcoxisilanos (véase para ello "The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley

& Sons (1979), pág. 312-461).

5 La hidrólisis de la disolución sol-gel se interrumpe o ralentiza fuertemente por adición de disolventes, preferentemente disolventes alcohólicos como como p.ej. isopropanol, n-butanol, isobutanol o mezclas de los mismos. A continuación se añaden uno o varios absorbentes de UV, que opcionalmente están predisueltos en un disolvente, a la disolución de recubrimiento sol-gel, después de lo cual se efectúa una etapa de envejecimiento de pocas horas o de varios días/semanas. Además pueden añadirse todavía otros aditivos y/o estabilizadores, como por ejemplo agentes de nivelación, aditivos tensioactivos, espesantes, pigmentos, colorantes, catalizadores de endurecimiento, absorbentes de IR y/o agentes de adhesión. También es posible el uso de hexametildisilazano o compuestos comparables, que pueden conducir a una propensión a fisuras reducida de los recubrimientos (cf. también el documento WO 2008/109072A).

15 Las lacas híbridas en el sentido de la presente invención se basan en el uso de polímeros híbridos como aglutinantes. Polímeros híbridos (híbrido: lat. "de distinto origen) son materiales polímeros que reúnen en sí unidades estructurales de distintas clases de materiales en el plano molecular. Por su estructura los polímeros híbridos pueden presentar combinaciones de propiedades totalmente novedosas. A diferencia de los materiales compuestos (interfases definidas, interacciones débiles entre las fases) y los nanocomposites (uso de cargas de escala nanométrica) las unidades estructurales de los polímeros híbridos están enlazadas entre sí a nivel molecular. Esto se consigue por procedimientos químicos, como el proceso sol-gel, con los que pueden formarse redes inorgánicas. Utilizando precursores orgánicos reactivos, p.ej. alcóxidos de metales modificados orgánicamente, pueden generarse estructuras orgánicas oligoméricas/poliméricas adicionales. Las lacas de acrilato que contienen nanopartículas modificadas superficialmente que después del endurecimiento forman una red orgánica/inorgánica se definen igualmente como laca híbrida. Hay lacas híbridas endurecibles térmicamente y endurecibles por UV.

25 Lacas sol-gel térmicas estabilizadas frente a UV pueden obtenerse por ejemplo de la firma Momentive Performance Materials bajo las denominaciones de producto AS4000 y AS4700. Las lacas de polisiloxano sol-gel poseen, con espesores de capa de 1 a 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 4 a 12  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 4 a 12  $\mu\text{m}$ , una extinción entre 0,2 y 4, preferentemente entre 0,2 y 2, con especial preferencia  $0,3 \leq \text{extinción (capa de sol-gel)} \leq 1,5$ .

30 Lacas híbridas de posible endurecimiento térmico pueden obtenerse comercialmente como PHC587B o PHC587C de la firma Momentive Performance Materials, o también están descritas en el documento EP-A 0 570 165. El espesor de capa debe ascender a entre 1 y 20  $\mu\text{m}$ , preferentemente a 3 a 15  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia a 6 a 8  $\mu\text{m}$ .

35 Lacas híbridas endurecibles por UV son por ejemplo lacas de acrilato endurecibles por UV o sistemas de silano anhidros hidrolizables endurecibles por UV, como los descritos en el documento WO 2008/071363 A o el DE-A 2804283. Un sistema que puede obtenerse comercialmente es el UVHC3000 (Momentive Performance Materials). El espesor de capa debe ascender a entre 1 y 25  $\mu\text{m}$ , preferentemente a 4 a 20  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia a 8 a 12  $\mu\text{m}$ . Las capas resistentes a los arañazos basadas en lacas híbridas deben poseer una extinción a 340 nm entre 0,1 y 3, preferentemente entre 0,2 y 2,5, con especial preferencia  $0,3 \leq \text{extinción (capa híbrida)} \leq 2$ .

40 Como absorbentes de UV se utilizan a elección los absorbentes de UV moderadamente polares, en su mayoría que contienen hidroxilo, comerciales y/o absorbentes de UV inorgánicos como dióxido de titanio, óxido de cinc o dióxido de cerio (documento EP-A 0 931 820). En los documentos US-A 5,391,795 y US-A 5,679,820 se dan a conocer absorbentes de UV modificados con un grupo alcoxi-silil(alquilo) para aquellos sistemas de lacas basados en resorcinol.

45 Otras clases típicas de absorbentes de UV que se utilizan en la capa resistente a los arañazos son 2-hidroxi-benzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas. Dado el caso es conveniente una modificación con un grupo que conduzca al aumento de la solubilidad, como por ejemplo un grupo alcoxisililalquilo. La concentración máxima del absorbente de UV se determina a este respecto por su solubilidad. La concentración mínima resulta de la extinción deseada de la capa resistente a los arañazos, que debe encontrarse al menos en 0,2 y 2,5, con especial preferencia en  $0,3 \leq \text{extinción (capa resistente a los arañazos)} \leq 2$ . Son contenidos típicos de absorbentes de UV entre 0,5 y 20% en peso referidos al contenido de sólidos de la laca resistente a los arañazos.

50 La aplicación de las capas resistentes a los arañazos se realiza conforme a procedimientos conocidos del estado de la técnica (p.ej. procedimientos bake-on-bake, wet-on-wet) o conforme a las indicaciones del fabricante.

Los productos multicapa se seleccionan preferentemente del grupo constituido por placas, láminas, y cuerpos de

moldeo tridimensionales.

Es igualmente objeto de la presente invención el uso de dichos productos multicapa en especial para cuerpos de moldeo para aplicación exterior con elevados requisitos duraderos en lo relativo a la impresión visual, como por ejemplo el acristalamiento. También se encuentran sectores de aplicación en el campo de piezas de fundición inyectada de 1C ó 2C, por ejemplo en forma de cristales de protección de faros, de acristalamientos arquitectónicos y de automóviles.

La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos sin estar limitada a ellos. Los ejemplos conforme a la invención reproducen simplemente formas de realización de la presente invención.

### Ejemplos

10 Ejemplos 1 - 10

#### A) Preparación de las disoluciones de PMMA que contienen absorbente de UV

Se disuelven 7,2 g de Elvacite 2021 (Lucite International, UK) en sendos 36,4 g de diacetonalcohol y metoxipropanol. A continuación se añaden 0,4 g de BYC (BYC Additives and Instruments, Alemania), 0,14 g de Tinuvin 144 (Ciba, Suiza) y en total 0,7 g de absorbente de UV (para detalles véanse los ejemplos 1 a 10; los absorbentes aquí mencionados pueden adquirirse comercialmente en la firma Ciba, Suiza) (correspondientes a 10% en peso referido al contenido en sólidos de la laca). La laca se agita hasta la completa disolución de los distintos componentes y se filtra a través de una placa filtrante de presión (filtro de celulosa de 2 - 4 µm).

#### B) Aplicación de la capa protectora de UV (B)

Se fabrican placas de policarbonato (PC) de calidad óptica de Makrolon® 2808 (ejemplos 1-5, Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media, MVR 10 g/10 min conforme a la norma ISO 1133 a 300°C y 1,2 g, sin estabilización frente a UV) o de tipo Makrolon® AL 2647 (ejemplos 6-10, Bayer MaterialScience AG; policarbonato de bisfenol A de viscosidad media con estabilizador frente a UV y agente de desmoldeo, MVR 13 g/10 min conforme a la norma ISO 1133 a 300°C y 1,2 kg) en una Klöckner Ferromatik FM160 con una unidad de inyección de 45 a una temperatura de masa de 300°C, una temperatura de molde de 90°C con una velocidad de inyección de aprox. 30 mm/s y un tiempo de ciclo de aprox. 5 s de un tamaño de 10 x 15 x 0,32 cm. Estas placas de PC moldeadas por inyección se acondicionan térmicamente durante 1 h a 120°C, se aclaran con isopropanol y se ventilan. A continuación las placas se recubren respectivamente con la disolución de laca de PMMA que contiene absorbente de UV conforme a los ejemplos 1-10 que figuran a continuación (ángulo de inclinación aprox. 25-45%, temperatura de la disolución protectora de UV 23°C, temperatura ambiente 23°C, humedad relativa del aire 22%), se ventilan a temperatura ambiente y el recubrimiento se seca al horno a 120°C durante 30 min.

#### **Ejemplo 1: (comparación)**

Como absorbente de UV en la capa protectora de UV se utilizó solamente 0,7 g de Tinuvin 479 (absorbente de UV de la fórmula general (I); nº CAS 204848-45-3). El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® 2808.

35 **Ejemplo 2: (comparación)**

Como absorbente de UV se utilizaron 0,56 g de Tinuvin 479 y 0,14 g de Tinuvin 405 (nº CAS 137658-79-8; 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina). El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® 2808.

#### **Ejemplo 3: (comparación)**

40 Como absorbente de UV se utilizaron 0,42 g de Tinuvin 479 y 0,28 g de Tinuvin 405. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® 2808.

#### **Ejemplo 4: (comparación)**

45 Como absorbente de UV se utilizaron 0,42 g de Tinuvin 479 y 0,28 g de Tinuvin 1577 (absorbente de UV de la fórmula general (II); nº CAS 147315-50-2; 2-(4,6-dilfenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® 2808.

#### **Ejemplo 5: (conforme a la invención)**

Como absorbente de UV se utilizaron 0,56 g de Tinuvin 479 y 0,14 g de Tinuvin 1577. El recubrimiento se realizó

sobre Makrolon® 2808.

**Ejemplo 6: (comparación)**

Como absorbente de UV se utilizaron solamente 0,7 g de Tinuvin 479. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® AL2647.

5 **Ejemplo 7: (comparación)**

Como absorbente de UV se utilizaron 0,56 g de Tinuvin 479 y 0,14 g de Tinuvin 405. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® AL2647.

**Ejemplo 8: (comparación)**

10 Como absorbente de UV se utilizaron 0,42 g de Tinuvin 479 y 0,28 g de Tinuvin 405. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® AL2647.

**Ejemplo 9: (comparación)**

Como absorbente de UV se utilizaron 0,42 g de Tinuvin 479 y 0,28 g de Tinuvin 1577. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® AL2647.

**Ejemplo 10: (conforme a la invención)**

15 Como absorbente de UV se utilizaron 0,56 g de Tinuvin 479 y 0,14 g de Tinuvin 1577. El recubrimiento se realizó sobre Makrolon® AL2647.

C) Aplicación de la capa resistente a los arañazos (C)

20 La placa recubierta con la capa protectora de UV se regó sobre la cara recubierta con una laca sol-gel que contenía absorbente de UV adquirible comercialmente (ASA4700, Momentive Performance Materials) (ángulo de inclinación aprox. 25-45%, temperatura de la disolución resistente a los arañazos 23°C, temperatura ambiente 23°C, humedad relativa del aire 22%). Después de 30 min de ventilación a temperatura ambiente las placas se endurecieron a 100°C durante 1 hora.

D) Exámenes:

25 El espesor de los recubrimientos transparentes se llevó a cabo mediante un Eta SD 30 de la firma Eta Optik GmbH.

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos de adherencia

a.) desgarro con cinta adhesiva (cinta adhesiva utilizada 3M Scotch 610-1PK) sin y con corte reticular (análogamente a la norma ISO 2409 o ASTM D 3359);

b.) desgarro con cinta adhesiva tras 4 h de permanencia en agua hirviendo;

30 c.) desgarro con cinta adhesiva tras 10 días de permanencia en agua caliente a 65°C (análogamente a la norma ISO 2812-2 y ASTM D 870-02)

y todos se superaron, es decir, no se produjo desgarro alguno del recubrimiento (valoración 0 conforme a la norma ISO 2409 ó 5B conforme a la norma ASTM D 3359).

35 La determinación de la degradación del absorbente de UV (DAUV) del respectivo absorbente de UV o de su mezcla en la capa protectora de UV fabricada más la protección frente a UV de la laca resistente a los arañazos sobre Makrolon® 2808 se realizó en una cámara climática Atlas Ci 5000 con una intensidad de radiación de 0,75 W/m<sup>2</sup> a 340 nm y un ciclo de sequedad/aspersión de 102:18 minutos durante un periodo total de 3000 horas. La temperatura de panel negro ascendió a 70°C, la temperatura ambiente de muestra a 55°C y la humedad del aire al 40%.

40 Los ejemplos 6 - 10 se envejecieron igualmente en una cámara climática Atlas Ci 5000 con una intensidad de radiación de 0,75 W/m<sup>2</sup> a 340 nm y un ciclo de sequedad/aspersión de 102:18 minutos durante un periodo total de 3000 horas. La temperatura de panel negro ascendió a 70°C, la temperatura ambiente de muestra a 55°C y la humedad del aire al 40%. No es posible una DAUV debido a la protección frente a UV en el policarbonato.

El índice de amarillez (Yellowness Index) se calcula de la manera siguiente: se determina en primer lugar el amarilleo del material dependiente de la longitud de onda por el método de la sensibilidad espectral (Interpretation of the spectral

- 5 sensitivity and of the action spectrum of polymers, P. Trubiroha, Tagungsband der XXII. Donauländergespräche (Actas de los XXII Coloquios de los Países danubianos), 17.8.2001, Berlín, página 4-1). Entonces se calcula la distribución espectral de la luz UV del sol detrás de la capa protectora de UV. De estos dos juegos de datos puede calcularse de modo conocido mediante plegado e integración a lo largo del tiempo el amarilleo tras el envejecimiento climático. (Véase para ello también: A. Geburtig, V. Wachtendorf, Tagungsband 34. Jahrestagung der Gessellschaft für Umweltsimulation, Umwelteinflüsse erfassen, simulieren y bewerten (Actas del 34º Congreso Anual de la Sociedad para simulación del medio ambiente, captación, simulación y valoración de las influencias del medio ambiente), 2.3.2005, Pfinztal, página 159).

Las turbiedades se determinaron conforme a la norma ASTM D 1003 con un Haze Garde Plus de la firma Byk-Gardner.

Resultados:

10

Tab. 1: Ejemplos 1-5

Ejemplo	Espesor de capa total [µm]	Turbiedad inicial [%]	Extinción inicial a 340 nm	Turbiedad tras 3000 h de envejecimiento climático [%]	YI tras 3000 h de envejecimiento climático	DAUV [MJ <sup>-1</sup> ] a 340 nm
1	11,0	0,17	3,05	2,4	4,46	0,013
2	10,6	0,34	2,85	2,1	4,51	0,016
3	10,0	0,19	2,45	1,6	4,74	0,017
4	10,0	3,51	*	*	*	*
5	9,9	0,19	2,75	1,4	4,40	0,010

Tab. 2: Ejemplos 6-10

Ejemplo	Espesor de capa total [µm]	Turbiedad inicial [%]	Turbiedad tras 3000 h de envejecimiento climático [%]	YI tras 3000 h de envejecimiento climático
6	10,4	0,32	0,9	1,71
7	10,6	0,23	0,95	1,61
8	10,3	0,13	0,8	1,70
9	10,0	5,13	*	*
10	10,0	0,21	0,7	1,61

\* No determinado debido a la elevada turbiedad inicial causada por absorbente de UV no disuelto completamente

- 15 Los resultados muestran que sobre policarbonato no estabilizado frente a UV (ejemplos 1 a 5) el ejemplo 5 conforme a la invención presenta tanto la menor turbiedad como también el menor amarilleo tras 3000 h de envejecimiento climático. Además el paquete de absorbente de UV del ejemplo 5 es el que menos se degrada, es decir por megajulio de dosis de radiación la extinción a 340 nm disminuye solamente en DAUV = 0,01. También sobre policarbonato estabilizado frente a UV (ejemplos 6 a 10) se encuentra la turbiedad más baja tras 3000 h de envejecimiento climático con la estructura conforme a la invención (ejemplo 10). Sin embargo, mediante la
- 20 protección frente a UV adicional en el policarbonato los daños por el envejecimiento climático no son tan marcados como en los ejemplos 1 a 5, se aprecia no obstante que dentro de los ejemplos se consigue una tendencia comparable.

Además se observa que no debe utilizarse una concentración demasiado elevada de Tinuvin 1557 como en los



ejemplos 4 y 9, pues manifiestamente la solubilidad de este absorbente de UV en la capa protectora de UV es limitada.

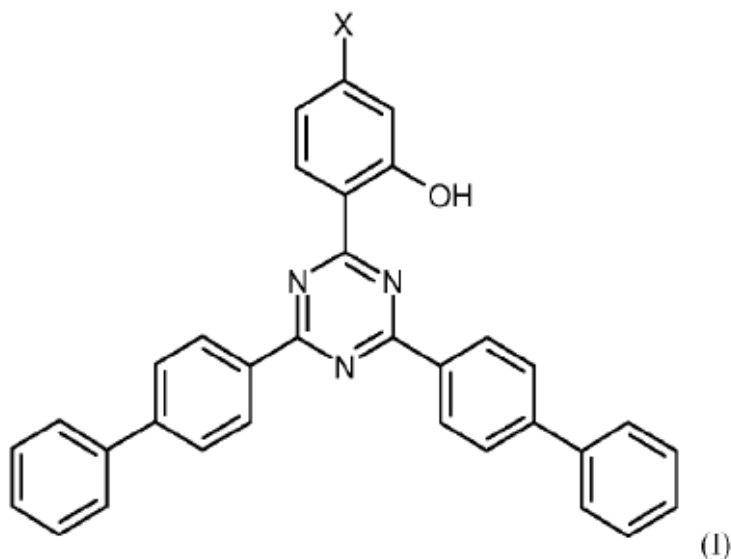
## REIVINDICACIONES

1. Producto multicapa que comprende al menos una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), conteniendo la primera capa (A) un policarbonato, la segunda capa (B) es una capa protectora de UV de poli((met)acrilato de alquilo) y contiene una combinación de estabilizadores frente a UV conforme a la fórmula (I)

5

10

15



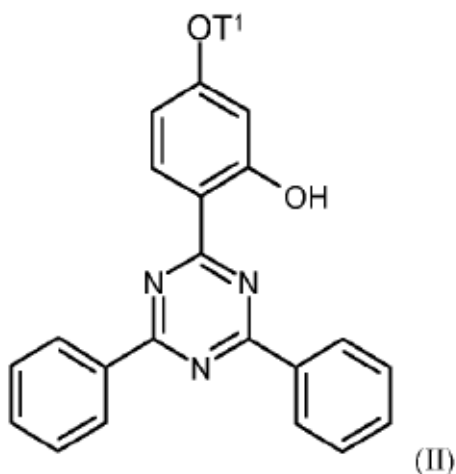
20

en la que X significa =  $OR^1$ ;  $OCH_2CH_2OR^1$ ;  $OCH_2CH(OH)CH_2OR^1$  o  $OCH(R^2)COOR^3$ , representando  $R^1$  alquilo  $C_1-C_{13}$ , alqueno  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{12}$  o CO-alquilo  $C_1-C_{18}$ , respectivamente ramificados o no ramificados;  $R^2$  representa H o alquilo  $C_1-C_{18}$  ramificado o no ramificado; y  $R^3$  significa alquilo  $C_1-C_{12}$ , alqueno  $C_2-C_{12}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$ .

y la fórmula (II)

25

30



35

en la que T<sup>1</sup> significa = alquilo  $C_1-C_{18}$  o alquilo  $C_4-C_{18}$ , interrumpido por COO o OCO o O, o interrumpido por O y sustituido con OH,

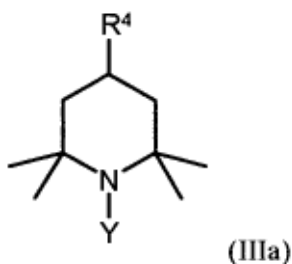
y los absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) están contenidos en la capa (B) en la relación absorbente de UV de la fórmula (I) : absorbente de UV de la fórmula (II) de 9,9 : 0,1 a 6,1 : 3,9,

y la tercera capa (C) es una laca resistente a los arañazos protegida frente a UV.

2. Producto multicapa conforme a la reivindicación 1, caracterizado porque la capa (B) contiene hasta 5% en peso

referido a la capa (B) de un estabilizador de la fórmula (IIIa)

5



10

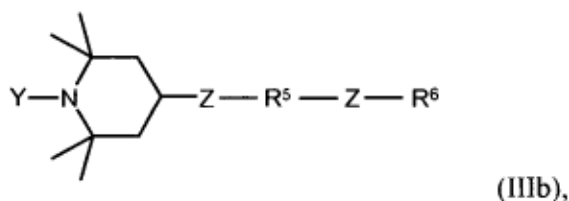
en la que Y representa = H, R<sup>1</sup> o OR<sup>1</sup> y R<sup>1</sup> es = alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o -CO-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, respectivamente ramificados o no ramificados, R<sup>2</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> ramificado o no ramificado, y R<sup>3</sup> = 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>.

$\text{-}\overset{\text{R}^4}{\text{C}}\text{-}$  se compone de  $\text{-}\overset{\text{R}^5}{\text{C}}\text{-Z-R}^6\text{-}$ , en el que

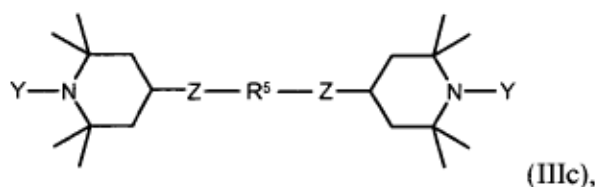
$\text{-}\overset{\text{R}^5}{\text{C}}\text{-Z-}$  es un grupo funcional divalente,  $\text{-}\overset{\text{R}^5}{\text{C}}\text{-}$  un resto orgánico divalente y R<sup>6</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

3. Producto multicapa conforme a la reivindicación 2, en el que el estabilizador de fórmula (IIIa) es un compuesto de fórmula general

15

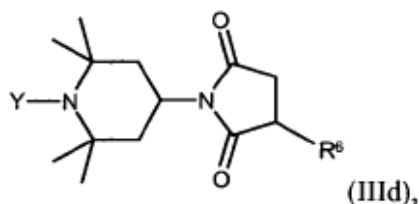


20



o

25



30 en las que

$\text{-}\overset{\text{R}^5}{\text{C}}\text{-Z-}$  es un grupo funcional divalente y  $\text{-}\overset{\text{R}^5}{\text{C}}\text{-}$  un resto orgánico divalente y R<sup>6</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>.

4. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 3, caracterizado porque los absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) en la capa (B) se utilizan en la relación absorbente de UV de la fórmula (I) : absorbente de UV de la fórmula (II) de 9 : 1 a 7 : 3.

35

5. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 4, que además comprende una o varias otras capas que están seleccionadas del grupo que contiene

a. otras capas protectoras de UV (D), que preferentemente son igualmente de poli(metacrilato de alquilo) y

contienen respectivamente al menos un estabilizador frente a UV,

b. otras capas resistentes a arañazos (E).

6. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 4, caracterizado porque presenta la secuencia de capas (C) - (B) - (A), (C) - (B) - (A) - (D) - (E) o (C) - (B) - (A) - (E).
- 5 7. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 5, caracterizado porque comprende otras capas funcionales (F).
8. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 7, en el que la capa (B) es una formulación de laca endurecida con un espesor de capa de 1 a 100  $\mu\text{m}$  y la proporción de absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) en la capa B juntos asciende a 0,5 a 20% en peso, referido al contenido de sólidos de la formulación de laca (B).
- 10 9. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 - 7, en el que la capa (B) es una capa de coextrusión con un espesor de capa de 1 a 500  $\mu\text{m}$  y la proporción de absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) en la capa B juntos asciende a 0,05 a 20% en peso, referido al peso total de la capa (B).
- 15 10. Producto multicapa conforme a la reivindicación 1, en el que la capa (B) es una lámina con un espesor de capa de 2  $\mu\text{m}$  a 2 mm y la proporción de absorbentes de UV de las fórmulas (I) y (II) en la capa B juntos asciende a 0,01 a 20% en peso, referido al peso total de la capa (B).
11. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 a 10 caracterizado porque en el caso de las capas (C) y dado el caso (E) se trata de una capa de laca basada en una laca de siloxano sol-gel que contiene absorbente de UV, una laca híbrida endurecible térmicamente y/o una laca híbrida endurecible por UV.
- 20 12. Producto multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la capa (A) se fabrica por extrusión o fundición inyectada de uno o varios componentes.
13. Uso de productos multicapa conforme a una de las reivindicaciones 1 a 12 para aplicaciones exteriores con elevados requisitos duraderos en lo que respecta a la impresión visual, en especial para acristalamiento de automóviles y arquitectónico.