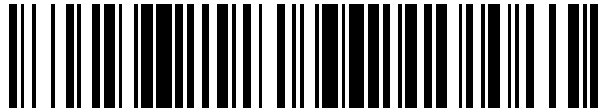


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 474 943**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2006.01)

C08J 5/10 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08L 75/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2009 E 09005614 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.05.2014 EP 2113527**

54 Título: **Lámina conformable con revestimiento curable por radiación y cuerpos de conformado producidos a partir de la misma**

30 Prioridad:

28.04.2008 DE 102008021152

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

10.07.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KUHLMANN, TIMO;
MEYER, KLAUS;
SOMMER, STEFAN DR.;
LUEHMANN, ERHARD y
WEIKARD, JAN DR.**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 474 943 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

Lámina conformable con revestimiento curable por radiación y cuerpos de conformado producidos a partir de la misma

5 La presente invención se refiere a una lámina, que comprende además un revestimiento curable por radiación, comprendiendo el revestimiento un polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato y nanopartículas inorgánicas. Además, se refiere a un procedimiento para la producción de tales láminas revestidas, al uso de tales láminas para la producción de cuerpos de conformado, a un procedimiento para la producción de cuerpos de conformado con un revestimiento curado por radiación así como a cuerpos de conformado que se pueden producir según este procedimiento.

10 Son conocidos procedimientos en los que, en primer lugar, se reviste una lámina de plástico mediante procedimientos habituales de lacado, tales como aplicación con rasqueta o pulverización en gran parte de la superficie y este revestimiento se seca de forma inicial prácticamente sin ser adhesivo mediante secado físico o curado parcial. Entonces, esta lámina se puede conformar a temperaturas elevadas y a continuación se puede adherir, moldear por inyección por detrás o espumar por detrás.

15 Este concepto ofrece mucho potencial para la producción, por ejemplo, de piezas constructivas por procesadores de plástico, pudiéndose sustituir la etapa de lacado más compleja de piezas constructivas tridimensionales por el revestimiento más sencillo de un sustrato plano.

20 Por regla general, las buenas propiedades superficiales hacen presuponer una elevada densidad de reticulación del revestimiento. No obstante, elevadas densidades de reticulación conducen a un comportamiento de tipo durómero con grados de estiramiento posibles como máximo de un porcentaje solo reducido, de tal manera que el revestimiento tiende a la formación de grietas durante el proceso de conformación. Este evidente conflicto entre la necesaria elevada densidad de reticulación y el elevado grado pretendido de estiramiento se puede resolver al llevarse a cabo, por ejemplo, el secado/curado del revestimiento en dos etapas, antes y después de la conformación.

25 Es particularmente adecuada para un curado posterior una reacción de reticulación inducida por radiación en el revestimiento.

Además, para una aplicación rentable de este procedimiento es necesario el enrollamiento temporal de la lámina conformable revestida sobre rollos. Las sollicitaciones por presión y temperatura que aparecen a este respecto en los rollos plantean exigencias particulares a la resistencia a la adherencia de contacto del revestimiento.

30 El documento WO 2005/080484 A1 describe una placa o lámina de capas compuesta curable por radiación de al menos una capa de sustrato y una capa de cubierta que contiene una masa curable por radiación con una temperatura de transición vítrea por debajo de 50 °C con una elevada densidad de dobles enlaces.

35 El documento WO 2005/118689 A1 desvela una placa o lámina de capas compuesta análoga en la que la masa curable por radiación contiene, adicionalmente, grupos ácidos. Ambas sollicitudes describen la capa de cubierta como no adhesiva, no se alcanza una mayor resistencia a la adherencia de contacto tal como se necesita, por ejemplo, para enrollar la lámina alrededor de un núcleo. Por tanto, tampoco se menciona la posibilidad de enrollar las láminas compuestas antes del curado por radiación de la capa de cubierta en rollos.

40 El documento WO 2005/099943 A2 describe un material compuesto de capas flexible con un soporte y al menos una capa de laca curable aplicada sobre el soporte, en el que la capa de laca curable presenta un aglutinante que contiene dobles enlaces con una densidad de dobles enlaces entre 3 mol/kg y 6 mol/kg, con una temperatura de transición vítrea Tg entre -15 °C y 20 °C y una parte de sólidos entre el 40 % y el 100 % que, después del secado térmico, no es pegajoso. El documento enseña que el revestimiento puede ser sensible al polvo a causa de la baja Tg. En el ejemplo se consigue un grado de secado/una resistencia al apelmazamiento del revestimiento antes del curado por radiación con el que, después de una sollicitación de 500 g/cm² durante 60 s a 10 °C, son visibles todavía marcas de un papel de filtro. Las sollicitaciones sobre un revestimiento en un rollo de lámina son habitualmente superiores en relación con presión y temperatura. No se menciona, por tanto, tampoco en este documento la posibilidad de enrollar las láminas antes del curado por radiación de la laca sobre rollos.

45

Además, ninguna de las sollicitudes que se han citado anteriormente menciona el uso de partículas a nanoescala como constituyente del revestimiento curable por radiación.

50 El documento US 2008/017071 A1 describe dispersiones acuosas de aglutinante que contienen aglutinantes poliméricos u oligoméricos así como nanopartículas inorgánicas rodeadas por nanopartículas poliméricas y que se emplean para revestimientos. Sin embargo, el documento US 2008/017071 A1 desvela que para el caso en el que el aglutinante sea un poliuretano, el mismo presenta un peso molecular de solo 5.000 a 50.000 g/mol.

55 El documento WO 2002/041041 A desvela una lámina con actividad óptica con un sustrato polimérico revestido con una capa que contiene el 30-60 % en peso de nanopartículas, desvelándose para los compuestos de metal en forma de nanopartículas únicamente óxido de indio-estaño, óxido de estaño dotado con antimonio así como hexaboruros de metal.

El documento DE 10 2007 020474 A1 describe una imprimación curable por UV con uso exclusivo de nanopartículas de sulfato de bario.

5 El documento US 2006/286382 A1 desvela objetos que presentan una capa curada con nanopartículas sobre una lámina de soporte y describe el empleo de un oligómero de acrilato de uretano en la capa. Para la definición del término "oligómero" se desvela que, a este respecto, se trata de polímeros con 2 a 10 unidades de repetición.

El documento WO 2009/005970 A describe sustratos revestidos y, como sustratos adecuados, únicamente poliésteres y poliolefinas, mencionándose explícitamente solo PET, PEN y PBT.

10 El documento WO 2006/008120 A1 desvela una dispersión acuosa de partículas poliméricas a nanoescala de aglutinantes orgánicos, estando contenidas en los mismos nanopartículas como fase de alta dispersión, además agua y/o una solución coloidal acuosa de un óxido de metal como fase continua así como, eventualmente, sustancias adicionales y aditivos. Tales composiciones acuosas se usan como composición de laca con fines de revestimiento.

15 No se detallan las propiedades de secado de estos sistemas, sin embargo, a causa de los reducidos pesos moleculares en particular para los sistemas de poliuretano, se ha de partir de resistencias a la adherencia de contacto solo reducidas. No se menciona el uso de estos sistemas para el revestimiento de láminas.

20 Asimismo, en este documento no se encuentra ninguna indicación de cómo se comporta una dispersión de este tipo cuando se aplica sobre una lámina termoplástica y se conforma la lámina. Tales revestimientos tienen que presentar, en particular, una adherencia suficiente sobre el sustrato de lámina. Además, es ventajosa, tal como ya se ha mencionado, una resistencia a la adherencia de contacto lo más elevada posible para que la lámina revestida, pero no curada, se pueda enrollar sobre rollos.

25 Por consiguiente, en el estado de la técnica continúa existiendo la necesidad de láminas mejoradas o al menos alternativas con revestimientos que se curan por radiación. Serían deseables láminas en las que el revestimiento después de la conformación y el curado presentase una elevada resistencia a abrasión con una adherencia al mismo tiempo buena sobre la lámina. Independientemente de esto serían deseables además láminas mejoradas o al menos alternativas, en las que el revestimiento antes de la conformación presentase una resistencia a la adherencia de contacto tan elevada que se pudiese enrollar sin problemas la lámina, pero que, a pesar de esto, se pudieran conseguir elevados grados de estiramiento en el proceso de conformación.

30 La presente invención se ha puesto como objetivo eliminar, al menos en parte, las desventajas del estado de la técnica. En particular, se ha puesto como objetivo facilitar láminas mejoradas o al menos alternativas con revestimientos que se curan por radiación.

35 Por tanto, de acuerdo con la invención se propone una lámina, seleccionada de poliuretano termoplástico, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como variantes modificadas de PMMA, policarbonato (PC), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster de acrílico (ASA) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que comprende además un revestimiento curable por radiación, comprendiendo el revestimiento un polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato y que se puede obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende:

(a) poliisocianatos y

(b1) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y reactivos frente a isocianatos,

40 encontrándose la media en peso M_w del polímero de poliuretano, determinada mediante cromatografía de permeación en gel, en un intervalo de ≥ 250000 g/mol a ≤ 350000 g/mol y comprendiendo el revestimiento además nanopartículas inorgánicas seleccionadas del grupo de los óxidos óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio con un tamaño de partícula medio, determinado mediante dispersión dinámica de luz con un Dimensionador de Partículas de Alto Rendimiento (HPPS), de ≥ 1 nm a ≤ 200 nm.

45 Tales láminas se pueden emplear, por ejemplo, para la producción de cuerpos de conformado que presentan elementos estructurales con radios de curvatura muy pequeños. Los revestimientos presentan, después del curado, una buena resistencia a la abrasión y resistencia a agentes químicos.

50 La lámina a emplear de acuerdo con la invención posee ventajosamente, además de la resistencia general requerida, sobre todo la conformabilidad térmica necesaria. Por tanto, básicamente son adecuados en particular polímeros termoplásticos, tales como ABS, AMMA, ASA, CA, CAB, EP, UF, CF, MF, MPF, PF, PAN, PA, PE, HDPE, LDPE, LLDPE, PC, PET, PMMA, PP, PS, SB, PUR, PVC, RF, SAN, PBT, PPE, POM, PP-EPDM y UP (denominaciones abreviadas según DIN 7728T1) así como sus mezclas, además láminas compuestas estructuradas por dos o más capas de estos plásticos. En general, las láminas a emplear de acuerdo con la invención pueden contener también fibras o tejidos de refuerzo, siempre que los mismos no perjudiquen la conformación termoplástica deseada.

Son particularmente adecuados poliuretanos termoplásticos, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como variantes modificadas de PMMA, además policarbonato (PC), ASA, PET, PP, PP-EPDM y ABS.

La lámina o también la placa se usa, preferentemente, con un espesor de $\geq 10 \mu\text{m}$ a $\leq 1500 \mu\text{m}$, más preferentemente de $\geq 50 \mu\text{m}$ a $\leq 1000 \mu\text{m}$ y de forma particularmente preferente de $\geq 200 \mu\text{m}$ a $\leq 400 \mu\text{m}$.
 5 Adicionalmente, el material de la lámina puede contener aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento para la producción de la lámina, tales como, por ejemplo, estabilizantes, fotoprotectores, plastificantes, cargas tales como fibras y colorantes. El lado previsto para el revestimiento así como el otro lado de la lámina puede ser liso o presentar una estructura superficial, prefiriéndose una superficie lisa del lado a revestir.

En una forma de realización, la lámina es una lámina de policarbonato con un espesor de $\geq 10 \mu\text{m}$ a $\leq 1500 \mu\text{m}$.
 10 Aquí está incluida también una lámina de policarbonato con los aditivos y/o coadyuvantes de procesamiento que se han mencionado anteriormente. El espesor de la lámina puede estar también en $\geq 50 \mu\text{m}$ a $\leq 1000 \mu\text{m}$ o $\geq 200 \mu\text{m}$ a $\leq 400 \mu\text{m}$.

La lámina puede estar revestida en uno o ambos lados, prefiriéndose el revestimiento en un lado. En el caso del revestimiento en un lado, sobre el lado posterior de la lámina, es decir, sobre la superficie sobre la que no se aplica el agente de revestimiento, puede estar aplicada, opcionalmente, una capa de adhesivo conformable térmicamente.
 15 Para esto, dependiendo de la forma de proceder son adecuados, preferentemente, adhesivos fusibles o adhesivos que se curan por radiación. Adicionalmente, sobre la superficie de la capa adhesiva puede aplicarse todavía una lámina de protección que también es conformable térmicamente. Además, es posible dotar la lámina en el lado posterior con materiales de soporte tales como tejidos que, sin embargo, deberían ser conformables en el grado deseado.
 20

Opcionalmente se puede lacar o imprimir la lámina antes o después de la aplicación de la capa curable por radiación con una o varias capas. Esto puede tener lugar en el lado revestido o en el no revestido de la lámina. Las capas pueden proporcionar color o función, aplicarse en toda la superficie o solo en parte, por ejemplo, como imagen de impresión. Las lacas usadas deberían ser termoplásticas para no desgarrarse durante una conformación que se realice posteriormente. Se pueden emplear tintas de impresión, tales como están disponibles en el mercado para los denominados procedimientos de "decoración en molde".
 25

El revestimiento curable por radiación de la lámina puede representar posteriormente la superficie de objetos de uso corriente. De acuerdo con la invención está previsto que comprenda un polímero de poliuretano. Este polímero de poliuretano puede comprender también otras unidades poliméricas, por ejemplo, unidades de poliurea, unidades de poliéster y otras similares. El polímero de poliuretano presenta grupos (met)acrilato. La expresión grupos (met)acrilato se ha de entender, en el sentido de la presente invención, como que comprende grupos acrilato y/o grupos metacrilato. Los grupos (met)acrilato pueden estar unidos básicamente en un punto discrecional del polímero de poliuretano o de las otras unidades al polímero. Por ejemplo, pueden ser parte de una unidad de polímero de poliéter- o poliéster(met)acrilato.
 30

El poliuretano que presenta grupos (met)acrilato puede estar presente y emplearse como sólido en forma de polvo, como masa fundida, como solución o, preferentemente, como dispersión acuosa. Las dispersiones acuosas ofrecen la ventaja de procesar incluso poliuretanos de peso molecular particularmente elevado en un agente de revestimiento con una viscosidad dinámica reducida, ya que en las dispersiones la viscosidad es independiente del peso molecular de los constituyentes de la fase dispersa. Son dispersiones adecuadas, por ejemplo, dispersiones de poliuretano que presentan grupos (met)acrilato en solitario o en mezcla con dispersiones de poliácrlato que presentan grupos (met)acrilato y/o compuestos de bajo peso molecular que presentan grupos (met)acrilato y/o polímeros dispersados sin grupos acrilato o metacrilato.
 35
 40

De acuerdo con la invención está previsto que el polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato se pueda obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende:

45 (a) poliisocianatos y

(b1) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y reactivos frente a isocianatos.

Son poliisocianatos (a), por lo cual se ha de entender también diisocianatos, adecuados poliisocianatos aromáticos, aralifáticos, alifáticos o cicloalifáticos. Se pueden emplear también mezclas de tales di- o poliisocianatos. Son ejemplos de poliisocianatos adecuados butilendiisocianato, hexametildiisocianato (HDI), isoforondiisocianato (IPDI), 2,2,4 y/o 2,4,4-trimetilhexametildiisocianato, los bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos o sus mezclas de contenido de isómeros discrecional, isocianatometil-1,8-octanodiisocianato, 1,4-ciclohexildiisocianato, 1,4-fenildiisocianato, 2,4- y/o 2,6-toluidildiisocianato, los xilendiisocianatos isoméricos, 1,5-naftildiisocianato, 2,4'- o 4,4'-difenilmetanodiisocianato, trifenilmetan-4,4'"-trisisocianato o sus derivados con estructura de uretano, isocianurato, alofanato, biuret, oxadiazintriona, uretdiona, iminoxadiazindiona y mezclas de los mismos. Se prefieren di- o poliisocianatos con estructura cicloalifática o aromática, ya que una gran parte de estos elementos estructurales influye positivamente en las propiedades de secado, en particular la resistencia al apelmazamiento del revestimiento antes del curado por UV. Son diisocianatos particularmente preferidos isoforondiisocianato y los
 50
 55

bis(4,4'-isocianatociclohexil)metanos isoméricos así como sus mezclas.

El componente (b1) comprende, preferentemente, acrilatos o metacrilatos con funcionalidad hidroxilo. Son ejemplos (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de poli(óxido de etileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de propileno), mono(met)acrilatos de poli(óxido de alquileo), mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona), tales como Pemcure® 12A (Cognis, Düsseldorf, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, los ésteres parciales de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de alcoholes polihidroxílicos, tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o sus mezclas técnicas. Se prefieren los monoalcoholes acrilados. También son adecuados alcoholes que se pueden obtener mediante la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos epóxido monoméricos que eventualmente contienen dobles enlaces, así, por ejemplo, los productos de reacción de ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster de glicidilo del ácido versático.

Además se pueden emplear compuestos que contienen grupos (met)acrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato en solitario o en combinación con los compuestos monoméricos que se han mencionado anteriormente. Preferentemente se emplean como componente (b1) poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo con un contenido de OH de ≥ 30 mg KOH/g a ≤ 300 mg KOH/g, preferentemente ≥ 60 mg KOH/g a ≤ 200 mg KOH/g, de forma particularmente preferente ≥ 70 mg KOH/g a ≤ 120 mg KOH/g. En la preparación de los poliesteracrilatos con funcionalidad hidroxilo se pueden usar, en total, 7 grupos de constituyentes monoméricos:

1. (Ciclo)alcanodiolos tales como alcoholes dihidroxílicos con grupos hidroxilo unidos (ciclo)alifáticamente del intervalo de peso molecular de ≥ 62 g/mol a ≤ 286 g/mol, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexan-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, tales como, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietilen-, polipropilen- o polibutilenglicoles con un peso molecular de ≥ 200 g/mol a ≤ 4000 g/mol, preferentemente ≥ 300 g/mol a ≤ 2000 g/mol, de forma particularmente preferente ≥ 450 g/mol a ≤ 1200 g/mol. Se pueden emplear asimismo como dioles productos de reacción de los dioles que se han mencionado anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas.

2. Alcoholes trihidroxílicos y más que trihidroxílicos del intervalo de peso molecular de ≥ 92 g/mol a ≤ 254 g/mol, tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol o poliéteres iniciados en estos alcoholes, tales como, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.

3. Monoalcoholes tales como, por ejemplo, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.

4. Ácidos dicarboxílicos del intervalo de peso molecular ≥ 104 g/mol a ≤ 600 g/mol y/o sus anhídridos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido de ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido de ácido tetra-hidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido de ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexandicarboxílico, anhídrido de ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido de ácido succínico, ácido glutárico, ácido adipico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, diácido dodecanoico, ácidos grasos diméricos hidrogenados.

5. Ácidos carboxílicos de mayor funcionalidad o sus anhídridos tales como, por ejemplo, ácido trimelítico y anhídrido de ácido trimelítico.

6. Ácidos monocarboxílicos tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexancarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos.

7. Ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido acrílico dimérico.

Los poliesteracrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados comprenden el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo 1 o 2 con al menos un constituyente del grupo 4 o 5 y al menos un constituyente del grupo 7.

Eventualmente, en estos poliesteracrilatos se pueden incluir también grupos de efecto dispersante. De este modo, se pueden usar también como componentes de alcohol en parte polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles. Como compuestos se mencionan, por ejemplo, polietilenglicoles iniciados sobre alcoholes, polipropilenglicoles y sus copolímeros de bloques así como los monometiléteres de estos poliglicoles. Es particularmente adecuado el monometiléter de polietilenglicol-1500 y/o polietilenglicol-500.

Además, también es posible hacer reaccionar después de la esterificación una parte de grupos carboxilo, en particular los del ácido (met)acrílico, con mono-, di- o poliepóxidos. Se prefieren, por ejemplo, los epóxidos (éter de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol, butanodiol y/o trimetilolpropano monoméricos, oligoméricos o

poliméricos o sus derivados exotilados y/o propoxilados. Esta reacción se puede usar, en particular, para aumentar el número de OH del poli((met)acrilato de éster), ya que en la reacción de epóxido-ácido se produce, respectivamente, un grupo OH. El índice de acidez del producto resultante se encuentra entre ≥ 0 mg KOH/g y ≤ 20 mg KOH/g, preferentemente entre $\geq 0,5$ mg KOH/g y ≥ 10 mg KOH/g y, de forma particularmente preferente, entre ≥ 1 mg KOH/g y ≤ 3 mg KOH/g. La reacción se cataliza, preferentemente, mediante catalizadores tales como trifenilfosfina, tiodiglicol, halogenuros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de zirconio o estaño, tales como hexanoato de etilo de estaño (II).

Asimismo preferentes como componente (b1) son epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de ≥ 20 mg KOH/g a ≤ 300 mg KOH/g, preferentemente de ≥ 100 mg KOH/g a ≤ 280 mg KOH/g, de forma particularmente preferente de ≥ 150 mg KOH/g a ≤ 250 mg KOH/g o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo con contenidos de OH de ≥ 20 mg KOH/g a ≤ 300 mg KOH/g, preferentemente de ≥ 40 mg KOH/g a ≤ 150 mg KOH/g, de forma particularmente preferente de ≥ 50 mg KOH/g a ≤ 100 mg KOH/g así como sus mezclas entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo así como mezclas con poliéster(met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliéster(met)acrilatos. Los epoxi(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan, en particular, en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol monoméricos, oligoméricos o poliméricos o sus derivados etoxilados y/o propoxilados.

Para las nanopartículas inorgánicas presentes en el revestimiento se consideran óxidos inorgánicos, óxidos mixtos, hidróxidos, sulfatos, carbonatos, carburos, boruros y nitruros de los elementos de los grupos IIa a IVa y/o elementos de los grupos Ib al VIIIb del sistema periódico, incluyendo los lantánidos. Son partículas preferentes aquellas de óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio, en este caso se prefieren, en particular, nanopartículas de óxido de silicio.

Las partículas empleadas presentan tamaños de partícula medios de ≥ 1 nm a ≤ 200 nm, preferentemente de ≥ 3 nm a ≤ 50 nm, de forma particularmente preferente de ≥ 5 nm a ≤ 7 nm. El tamaño de partícula medio puede determinarse, preferentemente, como valor medio Z mediante dispersión dinámica de luz en dispersión. Por debajo de 1 nm de tamaño de partícula, las nanopartículas alcanzan el tamaño de las partículas de polímero. Las nanopartículas tan pequeñas pueden conducir entonces a un aumento de la viscosidad del revestimiento, que es desventajoso. Por encima de 200 nm de tamaño de partícula se pueden percibir a simple vista las partículas en parte, lo que no es deseado.

Preferentemente, ≥ 75 %, de forma particularmente preferente ≥ 90 %, de forma muy particularmente preferente ≥ 95 % de todas las partículas empleadas presentan los tamaños que se han definido anteriormente. Con una proporción gruesa creciente en la totalidad de las partículas empeoran las propiedades ópticas del revestimiento, en particular puede aparecer un enturbiamiento.

Las partículas se pueden seleccionar de tal manera que el índice de refracción de su material se corresponda con el índice de refracción del revestimiento curable por radiación curado. Entonces, el revestimiento presenta propiedades ópticas transparentes. Es ventajoso, por ejemplo, un índice de refracción en el intervalo de $\geq 1,35$ a $\leq 1,45$.

Las proporciones no volátiles de la capa curable por radiación pueden suponer, por ejemplo, las siguientes proporciones en cantidad. Las nanopartículas pueden estar presentes en cantidades de ≥ 1 % en peso a ≤ 60 %, preferentemente ≥ 5 % en peso a ≤ 50 % en peso y en particular de ≥ 10 % en peso a ≤ 40 % en peso. Pueden estar presentes otros compuestos, tales como, por ejemplo, reticulantes monoméricos en una parte de ≥ 0 % en peso a ≤ 40 % y, en particular, de ≥ 15 % en peso a ≤ 20 %. El polímero de poliuretano puede suponer entonces la diferencia hasta el 100 % en peso. En general se cumple la especificación de que la suma de las proporciones en peso individuales asciende a ≤ 100 % en peso.

Como las dispersiones de poli(acrilato) que presentan grupos (met)acrilato que se han mencionado anteriormente se consideran las denominadas dispersiones secundarias o polímeros en emulsión que contienen compuestos de bajo peso molecular que presentan grupos (met)acrilato co-emulsionados. Se preparan dispersiones secundarias mediante polimerización radicalica de monómeros vinílicos tales como, por ejemplo, estireno, ácido acrílico, ésteres de ácido (met)acrílico y similares en un disolvente inerte en el sentido de la polimerización, y a continuación se dispersan en agua hidrofiliados mediante emulsionantes internos y/o externos. Es posible una inclusión de grupos (met)acrilato al usarse monómeros tales como ácido acrílico o metacrilato de glicidilo en la polimerización y haciéndose reaccionar los mismos, antes de la dispersión, en una reacción de modificación con los compuestos complementarios en el sentido de una reacción de epóxido-ácido que contienen grupos (met)acrilato, tales como, por ejemplo, ácido acrílico o metacrilato de glicidilo.

Los polímeros en emulsión que contienen compuestos de bajo peso molecular que presentan grupos (met)acrilato co-emulsionados están disponibles en el mercado, por ejemplo, Lux® 515, 805, 822 de Alberdingk&Boley, Krefeld, DE o Craymul® 2716, 2717 de Cray Valley, FR.

Se prefieren dispersiones de poli(acrilato) con una elevada temperatura de transición vítrea, que influyen

positivamente en las propiedades de secado del revestimiento antes del curado por UV. Una elevada proporción de compuestos de bajo peso molecular que presentan grupos (met)acrilato co-emulsionados puede tener un efecto negativo sobre las propiedades de secado.

5 Como los polímeros dispersados que se han mencionado anteriormente sin grupos acrilato o metacrilato se consideran, por ejemplo, polímeros en emulsión tal como están disponibles en el mercado con la denominación Joncryl® (BASF AG, Ludwigshafen, DE), Neocryl (DSM Neoresins, Walwijk, NL) o Primal (Rohm&Haas Deutschland, Frankfurt, DE).

10 En otra forma de realización de la presente invención, la media en peso Mw del polímero de poliuretano se encuentra en un intervalo de ≥ 250000 g/mol a ≤ 350000 g/mol. El peso molecular se puede determinar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC). La media en peso Mw se puede encontrar también en un intervalo de ≥ 280000 g/mol a ≤ 320000 g/mol o de ≥ 300000 g/mol a ≤ 310000 g/mol. Las dispersiones de poliuretano con pesos moleculares de este tipo de los polímeros pueden presentar un comportamiento adecuado de secado inicial después de la aplicación y, además, una buena resistencia al apelmazamiento después del secado.

15 La temperatura de transición vítrea, medida en particular según "Calorimetría Diferencial de Barrido" (DSC), frecuentemente es poco adecuada para caracterizar los constituyentes de la capa curable por radiación. Frecuentemente, a causa de la irregularidad de los constituyentes poliméricos y oligoméricos, la presencia de elementos constituyentes más unitarios tales como, por ejemplo, de dioles de poliéster con pesos molares medios de 2000 y los grados de reticulación de los polímeros se obtienen valores de medición poco informativos para la temperatura de transición vítrea. En particular, una temperatura de transición vítrea de un aglutinante que está compuesto de un polímero de poliuretano orgánico y nanopartículas inorgánicas ("polímeros inorgánicos") apenas se puede definir razonablemente. Sin embargo, se cumple que un aumento de los constituyentes de naturaleza aromática o cicloalifática en el poliuretano influye positivamente en el secado inicial del agente de revestimiento. Naturalmente, debe darse adicionalmente una formación de película del agente de revestimiento, eventualmente también con adición de ≥ 3 % en peso a ≤ 15 % en peso de disolventes de mayor punto de ebullición que el agua.

25 En otra forma de realización de la presente invención, la mezcla de reacción comprende además los siguientes componentes:

(b2) compuestos de efecto hidrofílicante con grupos iónicos y/o que se pueden convertir en grupos iónicos y/o grupos no iónicos

30 (b3) compuestos de poliol con un peso molecular medio de ≥ 50 g/mol a ≤ 500 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de ≥ 2 y

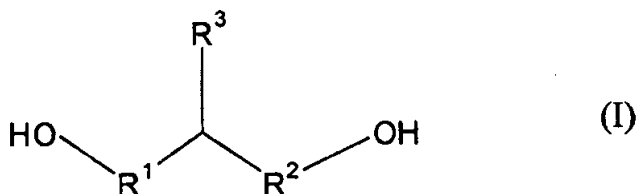
(b4) compuestos con funcionalidad amino.

35 El componente (b2) comprende grupos iónicos que pueden ser de naturaleza catiónica o aniónica y/o grupos hidrófilos no iónicos. Los compuestos de efecto dispersante de modo catiónico, aniónico o no iónico son aquellos que contienen, por ejemplo, grupos sulfonio, amonio, fosfonio, carboxilato, sulfonato, fosfonato o los grupos que se pueden convertir, mediante formación de sal, en los grupos que se han mencionado anteriormente (grupos potencialmente iónicos) o grupos poliéter y que se pueden incluir en las macromoléculas mediante grupos reactivos con isocianato existentes. Los grupos reactivos con isocianato adecuados de forma preferente son grupos hidroxilo y amina.

40 Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos (b2) adecuados, por ejemplo, ácidos mono- y dihidroxicarboxílicos, ácidos mono- y diaminocarboxílicos, ácidos mono- y dihidroxisulfónicos, ácidos mono- y diaminosulfónicos así como ácidos mono- y dihidroxifosfónicos o ácidos mono- y diaminofosfónicos y sus sales, tales como ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, ácido hidroxipiválico, *N*-(2-aminoetil)- β -alanina, ácido 2-(2-amino-etilamino)-etanosulfónico, ácido etilendiamin-propil- o butilsulfónico, ácido 1,2- o 1,3-propilendiamin- β -etilsulfónico, ácido málico, ácido cítrico, ácido glicólico, ácido láctico, glicina, alanina, taurina, ácido *N*-ciclohexilaminopropiosulfónico, lisina, ácido 3,5-diaminobenzoico, productos de adición de IPDI y ácido acrílico y sus sales de metal alcalino y/o amonio; el compuesto de adición de bisulfito sódico a buten-2-diol-1,4, polietersulfonato, el compuesto de adición propoxilado de 2-butenodiol y NaHSO_3 así como elementos constituyentes que se pueden convertir en grupos catiónicos, tales como *N*-metil-dietanolamina como componentes estructurales hidrófilos. Son compuestos iónicos o potencialmente iónicos preferentes aquellos que disponen de grupos carboxi o carboxilato y/o sulfonato y/o grupos amonio. Son compuestos iónicos particularmente preferentes aquellos que contienen grupos carboxilo y/o sulfonato como grupos iónicos o potencialmente iónicos, tales como las sales de *N*-(2-aminoetil)- β -alanina, del ácido 2-(2-amino-etilamino)etanosulfónico o del producto de adición de IPDI y ácido acrílico (documento EP-A 0 916 647, Ejemplo 1) así como del ácido dimetilolpropiónico.

50 Son compuestos de efecto hidrofílicante de manera no iónica adecuados, por ejemplo, los poli(éteres de oxalquileno) que contienen al menos un grupo hidroxilo o amino. Esos poliéteres contienen una parte de ≥ 30 % en peso ≤ 100 % en peso de elementos constituyentes que están derivados del óxido de etileno. Se consideran poliéteres de estructura lineal con una funcionalidad entre ≥ 1 y ≤ 3 , pero también compuestos de la fórmula general

(I).



en la que

5 R^1 y R^2 representan, independientemente entre sí, respectivamente un resto divalente alifático, cicloalifático o aromático con 1 a 18 átomos de C, que pueden estar interrumpidos por oxígeno y/o átomos de nitrógeno y

R^3 se refiere a un resto poli(óxido de etileno) terminado con alcoxi.

10 Son compuestos de efecto hidrofílica de forma no iónica, por ejemplo, también polialcoholéteres de poli(óxido de alquileo) monohidroxílicos, que presentan como media estadística ≥ 5 a ≤ 70 , preferentemente ≥ 7 a ≤ 55 unidades de óxido de etileno por molécula, tal como se pueden obtener mediante alcoxilación de moléculas iniciadoras adecuadas.

15 Son moléculas iniciadoras adecuadas, por ejemplo, monoalcoholes saturados tales como metanol, etanol, *n*-propanol, isopropanol, *n*-butanol, isobutanol, *sec*-butanol, los pentanoles, hexanoles, octanoles y nonanoles isoméricos, *n*-decanol, *n*-dodecanol, *n*-tetradecanol, *n*-hexadecanol, *n*-octadecanol, ciclohexanol, los metilciclohexanoles isoméricos o hidroximetilciclohexano, 3-etil-3-hidroximetiloxetano o alcohol tetrahidrofurfúrico, monoalquil-éter de dietilenglicol tal como, por ejemplo, monobutiléter de dietilenglicol, alcoholes insaturados tales como alcohol alílico, alcohol 1,1-dimetilalílico o alcohol oleínico, alcoholes aromáticos tales como fenol, los cresoles isoméricos o metoxifenoles, alcoholes aralifáticos tales como alcohol bencílico, alcohol anísico o alcohol cinámico, monoaminas secundarias tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, diisopropilamina, dibutilamina, bis-(2-etilhexil)-amina, *N*-metil- y *N*-etilciclohexilamina o diciticlohexilamina así como aminas secundarias heterocíclicas, tales como morfolina, pirrolidina, piperidina o 1*H*-pirazol. Son moléculas iniciadoras preferentes los monoalcoholes saturados. Se prefiere en particular monobutiléter de dietilenglicol como molécula iniciadora.

Son óxidos de alquileo adecuados para la reacción de alcoxilación, en particular, óxido de etileno y óxido de propileno que se pueden emplear en un orden discrecional o incluso en mezcla durante la reacción de alcoxilación.

25 En el caso de los polialcoholéteres de poli(óxido de alquileo) se trata de poliéteres de poli(óxido de etileno) puros o de poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos, cuyas unidades de óxido de alquileo comprenden hasta ≥ 30 % en moles, preferentemente hasta ≥ 40 % en moles de unidades de óxido de etileno. Son compuestos no iónicos preferentes poliéteres de poli(óxido de alquileo) mixtos monofuncionales que presentan ≥ 40 % en moles de unidades de óxido de etileno y ≤ 60 % en moles de unidades de óxido de propileno.

30 El componente (b2) comprende, preferentemente, agentes de hidrofílica iónicos, ya que los agentes de hidrofílica no iónicos pueden tener un efecto más bien negativo sobre las propiedades de secado y, en particular, sobre la resistencia a la adherencia de contacto del revestimiento antes del curado por UV.

35 Son polioles (b3) de bajo peso molecular adecuados dioles o trioles de cadena corta, alifáticos, aralifáticos o cicloalifáticos que contienen preferentemente ≥ 2 a ≤ 20 átomos de carbono. Son ejemplos de dioles etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, neopentilglicol, 2-etil-2-butilpropanodiol, trimetilpentanodiol, dietiloctanodioles de isómeros posicionales, 1,3-butilenglicol, ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,6-hexanodiol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, bisfenol A hidrogenado (2,2-bis(4-hidroxiciclohexil)propano), éster de 2,2-dimetil-3-hidroxipropilo de ácido 2,2-dimetil-3-hidroxipropiónico. Se prefieren 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol y 1,6-hexanodiol. Son ejemplos de trioles adecuados trimetiloletano, trimetilolpropano o glicerol, se prefiere trimetilolpropano.

45 El componente (b4) puede estar seleccionado del grupo de las poliaminas (por lo que se ha de entender también diaminas) que se emplean para aumentar la masa molar y que se añaden, preferentemente, hacia el final de la reacción de poliadición. Preferentemente, esta reacción tiene lugar en medio acuoso. Entonces, las poliaminas deberían ser más reactivas que el agua frente a los grupos isocianato del componente (a). A modo de ejemplo se mencionan etilendiamina, 1,3-propilendiamina, 1,6-hexametilendiamina, isoforonadiazina, 1,3-, 1,4-fenilendiamina, 4,4'-difenilmetandiamina, poli(óxidos de etileno) o poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino que están disponibles con el nombre Jeffamin[®], serie D (empresa Huntsman Corp. Europe, Bélgica), dietilentriamina, trietilentetramina e hidrazina. Se prefieren isoforonadiazina, etilendiamina, 1,6-hexametilendiamina. Se prefiere en particular etilendiamina.

50 En parte pueden añadirse también monoaminas, tales como, por ejemplo, butilamina, etilamina y aminas de la serie

Jeffamin® serie M (Huntsman Corp. Europe, Bélgica), poli(óxidos de etileno) y poli(óxidos de propileno) con funcionalidad amino.

En otra forma de forma realización, la mezcla de reacción comprende además el siguiente componente:

- 5 (b5) compuestos de poliol con un peso molecular medio de ≥ 500 g/mol a ≤ 13000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo media de $\geq 1,5$ a ≤ 5 .

Los polioles (b5) de mayor peso molecular adecuados son polioles (por lo que se ha de entender también dioles) con un peso molecular medio en número en el intervalo de ≥ 500 g/mol a ≤ 13000 g/mol, preferentemente ≥ 700 g/mol a ≤ 4000 g/mol. Se prefieren polímeros con una funcionalidad hidroxilo media de $\geq 1,5$ a $\leq 2,5$, preferentemente de $\geq 1,8$ a $\leq 2,2$, de forma particularmente preferente de $\geq 1,9$ a $\leq 2,1$. A esto pertenecen, por ejemplo, alcoholes de poliéster a base de ácidos di-, tri- y/o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos y/o aromáticos con di-, tri- y/o polioles así como alcoholes de poliéster a base de lactona. Son alcoholes de poliéster preferentes, por ejemplo, productos de reacción de ácido adípico con hexanodiol, butanodiol o neopentilglicol o mezclas de los dioles mencionados del peso molecular de ≥ 500 g/mol a ≤ 4000 g/mol, de forma particularmente preferente de ≥ 800 g/mol a ≤ 2500 g/mol. Asimismo son adecuados polieteroles que se pueden obtener mediante polimerización de éteres cíclicos o mediante reacción de óxidos de alquileo con una molécula iniciadora. A modo de ejemplo se mencionan los polietilen- y/o polipropilenglicoles con un peso molecular medio de ≥ 500 g/mol a ≤ 13000 g/mol, además politetrahidrofuranos con un peso molecular medio de ≥ 500 g/mol a ≤ 8000 g/mol, preferentemente de ≥ 800 g/mol a ≤ 3000 g/mol.

Asimismo son adecuados los policarbonatos terminados con hidroxilo que se pueden obtener mediante reacción de dioles o incluso dioles modificados con lactona o incluso bisfenoles, tales como, por ejemplo, bisfenol A, con fosgeno o diésteres de ácido carbónico tal como carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo. A modo de ejemplo se mencionan los carbonatos poliméricos del 1,6-hexanodiol con un peso molecular medio de ≥ 500 g/mol a ≤ 8000 g/mol así como los carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona con una proporción molar de $\geq 0,1$ a ≤ 1 . Se pueden emplear preferentemente los dioles de policarbonato que se han mencionado anteriormente con un peso molecular medio de ≥ 800 g/mol a ≤ 3000 g/mol a base de 1,6-hexanodiol y/o carbonatos de productos de reacción del 1,6-hexanodiol con ϵ -caprolactona con una proporción molar de $\geq 0,33$ a ≤ 1 . Se pueden emplear asimismo los alcoholes de poliamida terminados con hidroxilo y los dioles de poliacrilato terminados con hidroxilo.

En otra forma de realización, en la mezcla de reacción la cantidad de los grupos hidroxilo en el componente (b3) presenta una proporción en la cantidad total de los grupos hidroxilo y grupos amino de ≥ 5 % en moles a ≤ 25 % en moles, no teniéndose en cuenta a este respecto los grupos hidroxilo del agua en la mezcla de reacción. Esta proporción puede encontrarse también en un intervalo de ≥ 10 % en moles a ≤ 20 % en moles o de ≥ 14 % en moles a ≤ 18 % en moles. Por esto se ha de entender que la cantidad de los grupos OH en el componente (b3) en la totalidad de los compuestos que llevan grupos OH y NH_2 , es decir, en la totalidad de los componentes (b1), (b2), (b3) y (b4) así como, en caso de que esté presente, también (b5), en la totalidad de los componentes (b1), (b2), (b3), (b4) y (b5) se encuentra en los intervalos mencionados. En el cálculo no se tiene en cuenta el agua. Por la proporción del componente (b3) se puede influir en el grado de ramificación del polímero, siendo ventajoso un mayor grado de ramificación. De este modo se puede mejorar el comportamiento de secado inicial del revestimiento.

Por lo demás se mejora el secado inicial mediante enlaces de grupos de hidrógeno en el mayor número posible y fuertes entre las moléculas del revestimiento. Son ejemplos de unidades estructurales que respaldan el secado inicial uretano, urea, éster, en particular éster de carbonato, en cuanto mayor número se incluyan.

En otra forma de realización, el revestimiento comprende además el siguiente componente:

- (b6) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y no reactivos frente a isocianatos y/o que no se han hecho reaccionar.

Estos compuestos sirven para aumentar la densidad de dobles enlaces del revestimiento. Una elevada densidad de dobles enlaces aumenta las propiedades de uso (resistencia frente a influencias mecánicas o químicas) del revestimiento curado por UV. No obstante, tienen una influencia sobre las propiedades de secado. Por tanto, de los mismos se emplean preferentemente ≥ 1 % en peso a ≤ 35 % en peso, en particular ≥ 5 % en peso a ≤ 25 % en peso y de forma muy particularmente preferente ≥ 10 % en peso a ≤ 20 % en peso del sólido total del agente de revestimiento. Estos compuestos se denominan en la técnica de agentes de revestimiento que curan por UV también diluyentes reactivos.

En otra forma de realización, la superficie de las nanopartículas en el revestimiento está modificada por la unión covalente y/o no covalente de otros compuestos.

Una modificación de superficie covalente preferente es la silanización con alcoxisilanos y/o clorosilanos. Se prefiere en particular la modificación parcial con γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano.

55 Un ejemplo del caso no covalente es una modificación adsortiva/asociativa por tensioactivos o copolímeros de

bloques.

Además, es posible que los compuestos que están unidos a la superficie de las nanopartículas de forma covalente y/o no covalente contengan también dobles enlaces carbono-carbono. En este caso se prefieren grupos (met)acrilato. De este modo, las nanopartículas durante el curado por radiación se pueden incluir aún más firmemente en la matriz de aglutinante.

Al agente de revestimiento que se seca hasta dar la capa curable por radiación se pueden añadir, además, los denominados reticulantes que han de mejorar el secado inicial y, eventualmente, la adherencia de la capa curable por radiación. Se consideran preferentemente poliisocianatos, poliaziridinas así como policarbodiimidias. Se prefieren en particular poliisocianatos hidrofiliados para agentes de revestimiento acuosos. La cantidad y la funcionalidad de los reticulantes se han de ajustar, en particular, en relación con la conformabilidad deseada de la lámina. En general se añaden $\leq 10\%$ en peso de reticulante sólido con respecto al contenido de sólidos del agente de revestimiento. Muchos de los posibles reticulantes reducen la capacidad de almacenamiento del agente de revestimiento, debido a que reaccionan lentamente ya en el agente de revestimiento. Por tanto, la adición de los reticulantes se debería realizar, correspondientemente, justo antes de la aplicación. Se pueden obtener poliisocianatos hidrofiliados, por ejemplo, con la denominación Bayhydur® (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) y Rhodocoat® (Rhodia, F). Con adición de un reticulante pueden aumentar el tiempo necesario así como la temperatura necesaria hasta que se haya alcanzado el secado inicial óptimo.

Además, en la capa curable por radiación o en el agente de revestimiento con cuya ayuda se genera la capa pueden estar contenidos las sustancias adicionales y/o coadyuvantes y/o disolventes habituales en la tecnología de las lacas, tintas, tintas de impresión. A continuación se describen ejemplos de los mismos.

Los fotoiniciadores añadidos son iniciadores activables mediante radiación actínica, que desencadenan una polimerización radicalica de los correspondientes grupos polimerizables. Los fotoiniciadores son compuestos en sí conocidos, disponibles en el mercado, diferenciándose entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas (tipo I) son, por ejemplo, compuestos de cetona aromática tales como, por ejemplo, benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenonas (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. Los iniciadores (tipo II), tales como benzoína y sus derivados, bencil cetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, ésteres de ácido fenilglioxílico, canfoquinona, α -aminoalquilfenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas y α -hidroxialquilfenonas son adicionalmente adecuados. Puede ser ventajoso también emplear mezclas de estos compuestos. Iniciadores adecuados están disponibles en el mercado, por ejemplo, con la denominación Irgacure® y Darocur® (Ciba, Basel, CH) así como Esacure® (Fratelli Lamberti, Adelate, IT).

En particular, estos son estabilizantes, fotoprotectores tales como absorbedores de UV y aminas impedidas estéricamente (HALS), además antioxidantes así como coadyuvantes de lacado, por ejemplo, agentes antiespumación, antiespumantes y/o humectantes, niveladores, plastificantes, antiestáticos, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes así como pigmentos, colorantes y/o agentes de mateado. Los disolventes adecuados son, ajustados a los aglutinantes usados así como al procedimiento de aplicación, agua y/u otros disolventes adecuados de la técnica de revestimiento. Son ejemplos acetona, acetato de etilo, acetato de butilo, acetato de metoxipropilo, diacetonaalcohol, glicoles, éter de glicol, agua, xileno o solventnafta de la empresa Exxon-Chemie como disolvente que contiene compuesto aromático así como mezclas de los disolventes mencionados.

Además pueden estar contenidos cargas y polímeros no funcionales para ajustar las propiedades mecánicas, hápticas, eléctricas y/u ópticas. Para esto son adecuados todos los polímeros y las cargas que son compatibles y miscibles con el agente de revestimiento.

Como sustancias adicionales poliméricas se consideran polímeros tales como, por ejemplo, policarbonatos, poliolefinas, poliéteres, poliésteres, poliamidas y poliureas.

Como cargas se pueden usar cargas minerales, en particular los denominados agentes de mateado, fibras de vidrio, negros de humo, nanotubos de carbono (por ejemplo, Baytubes®, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen) y/o cargas metálicas, tales como se emplean para los denominados lacados metálicos.

Además es objeto de la invención un procedimiento para la producción de láminas revestidas de acuerdo con la presente invención que comprende las etapas:

- facilitación de una dispersión de polímero, comprendiendo la dispersión un polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato y que se puede obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende:

(a) poliisocianatos y

(b1) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y reactivos frente a isocianatos,

encontrándose la media en peso M_w del polímero de poliuretano, determinada mediante cromatografía de

5 permeación en gel, en un intervalo de ≥ 250000 g/mol a ≤ 350000 g/mol y comprendiendo la dispersión, además, nanopartículas inorgánicas seleccionadas del grupo de los óxidos óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio con un tamaño de partícula medio, determinado mediante dispersión dinámica de luz con un Dimensionador de Partículas de Alto Rendimiento (HPPS), de ≥ 1 nm a ≤ 200 nm

- revestimiento de una lámina que contiene al menos un polímero termoplástico seleccionado de poliuretano termoplástico, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como variantes modificadas de PMMA, policarbonato (PC), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster de acrílico (ASA) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con la dispersión de polímero

10 - secado de la dispersión de polímero.

La facilitación de la dispersión de polímero transcurre a través de la reacción formadora de polímero y la dispersión del polímero de poliuretano en agua.

15 La mezcla de reacción puede comprender, además, los otros componentes que se han mencionado anteriormente, además de fotoiniciadores, aditivos y co-disolventes, por tanto en particular (b2), (b3), (b4), (b5) y (b6). Estos componentes pueden estar presentes en una mezcla de reacción de acuerdo con la invención a modo de ejemplo en las siguientes proporciones de cantidad, ascendiendo la suma de las proporciones individuales en peso a ≤ 100 % en peso:

(a): ≥ 5 % en peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente ≥ 20 % en peso a ≤ 40 % en peso, más preferentemente ≥ 25 % en peso a ≤ 35 % en peso.

20 (b1): ≥ 10 % en peso a ≤ 80 % en peso, preferentemente ≥ 30 % en peso a ≤ 60 % en peso, más preferentemente ≥ 40 % en peso a ≤ 50 % en peso.

(b2): ≥ 0 % en peso a ≤ 20 % en peso, preferentemente ≥ 2 % en peso a ≤ 15 % en peso, más preferentemente ≥ 3 % en peso a ≤ 10 % en peso.

25 (b3): ≥ 0 % en peso a ≤ 25 % en peso, preferentemente $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 15 % en peso, más preferentemente ≥ 1 % en peso a ≤ 5 % en peso.

(b4): ≥ 0 % en peso a ≤ 20 % en peso, preferentemente $\geq 0,5$ % en peso a ≤ 10 % en peso, más preferentemente ≥ 1 % en peso a ≤ 5 % en peso.

(b5): ≥ 0 % en peso a ≤ 50 % en peso, preferentemente = 0 % en peso.

30 (b6): ≥ 0 % en peso a ≤ 40 % en peso, preferentemente ≥ 5 % en peso a ≤ 30 % en peso, más preferentemente ≥ 10 % en peso a ≤ 25 % en peso.

Los productos de reacción de la mezcla de reacción se recogen en agua para la preparación de una dispersión acuosa. La proporción del polímero de poliuretano en el agua puede encontrarse en un intervalo de ≥ 10 % en peso a ≤ 75 % en peso, preferentemente ≥ 15 % en peso a ≤ 55 % en peso, más preferentemente ≥ 25 % en peso a ≤ 40 % en peso.

35 La proporción de las nanopartículas en la dispersión acuosa puede encontrarse en un intervalo de ≥ 5 % en peso a ≤ 60 % en peso, preferentemente ≥ 10 % en peso a ≤ 40 % en peso, más preferentemente ≥ 15 % en peso a ≤ 30 % en peso.

40 La preparación de una dispersión de poliuretano como ejemplo de un revestimiento de acuerdo con la invención de una lámina se puede llevar a cabo en uno o varios pasos en una reacción homogénea o de varios pasos, parcialmente en fase dispersa. Después de la poliadición que se lleva a cabo completa o parcialmente, se realiza una etapa de dispersión. A continuación se realiza eventualmente otra poliadición o una modificación en fase dispersa.

45 Para la preparación de la dispersión de poliuretano se pueden usar procedimientos tales como, por ejemplo, procedimientos de emulsionante-fuerza de cizalla, acetona, mezcla de prepolímeros, emulsión en estado fundido, dispersión espontánea de cetimina y sólido o derivados de los mismos. Se prefiere el procedimiento de emulsión en estado fundido y de acetona así como variantes mixtas de estos dos procedimientos.

50 Habitualmente, los constituyentes (b1), (b2), (b3) y (b5) que no presentan grupos amino primarios o secundarios y un poliisocianato (a) para la preparación de un prepolímero de poliuretano en el reactor se disponen completa o parcialmente y, eventualmente diluidos con un disolvente miscible con agua pero inerte frente a grupos isocianato, pero preferentemente sin disolvente, se calientan a mayores temperaturas, preferentemente en el intervalo de ≥ 50 °C a ≤ 120 °C.

Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, éter de dimetilo de dipropilenglicol y 1-etil- o 1-metil-2-pirrolidona, que se pueden añadir no solo al comienzo de la preparación, sino eventualmente en partes también posteriormente. Se prefieren acetona y butanona. Habitualmente, al comienzo de la reacción se añade solo disolvente para ≥ 60 % en peso a ≤ 97 % en peso, preferentemente ≥ 70 % en peso a ≤ 85 % en peso de contenido de sólidos. Dependiendo de la variante del procedimiento, en particular cuando ha de tener lugar una reacción completa antes de la dispersión, con el avance de la reacción puede ser apropiada la adición de disolvente adicional.

Es posible llevar a cabo la reacción con presión normal o presión aumentada, por ejemplo, por encima de la temperatura de ebullición a presión normal de un disolvente, tal como, por ejemplo, acetona.

Además, para acelerar la reacción de adición de isocianato se pueden disponer catalizadores tales como, por ejemplo, trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, dioctoato de estaño, octoato de bismuto o dilaurato de dibutilestaño o dosificarse posteriormente. Se prefiere el dilaurato de dibutilestaño (DBTL). Además de los catalizadores también puede ser apropiada la adición de estabilizantes que protejan los grupos (met)acrilato frente a polimerización indeseada espontánea. La mayoría de las veces, los compuestos empleados con grupos (met)acrilato ya contienen tales estabilizantes.

A continuación se dosifican los constituyentes (a) y/ o (b1), (b2), (b3) y (b5), eventualmente todavía no añadidos al comienzo de la reacción, que no presentan grupos amino primarios o secundarios. Durante la preparación del prepolímero de poliuretano, la proporción de cantidad de sustancia de grupos isocianato a grupos reactivos con isocianato es de $\geq 0,90$ a ≤ 3 , preferentemente $\geq 0,95$ a ≤ 2 , de forma particularmente preferente $\geq 1,05$ a $\leq 1,5$. La reacción de los componentes (a) con (b) se realiza en relación con la cantidad total de grupos reactivos con isocianatos de la parte de (b) que no presenta grupos amino primarios o secundarios en parte o completamente, pero preferentemente por completo. El grado de reacción se supervisa habitualmente mediante seguimiento del contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para esto se pueden efectuar tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo, espectros de infrarrojo o infrarrojo cercano, determinaciones del índice de refracción así como análisis químicos, tales como valoraciones, de muestras extraídas. Se obtienen prepolímeros de poliuretano que pueden contener grupos isocianato libres en sustancia o en solución.

Después o durante la preparación de los prepolímeros de poliuretano a partir de (a) y (b) se realiza, en caso de que esto todavía no se haya llevado a cabo en las moléculas de partida, la formación de sal parcial o completa de los grupos de efecto dispersante de manera aniónica y/o catiónica. En el caso de grupos aniónicos se emplean para esto bases tales como amoniaco, carbonato o hidrogenocarbonato de amonio, trimetilamina, trietilamina, tributilamina, diisopropilamina, dimetiletanolamina, dietiletanolamina, trietanolamina, etilmorfolina, hidróxido de potasio o carbonato de sodio, preferentemente trietilamina, trietanolamina, dimetiletanolamina o diisopropilamina. La cantidad de sustancia de las bases se encuentra entre ≥ 50 % y ≤ 100 %, preferentemente entre ≥ 60 % y ≤ 90 % de la cantidad de sustancia de los grupos aniónicos. En el caso de grupos catiónicos se emplean, por ejemplo, éster de dimetilo de ácido sulfúrico, ácido láctico o ácido succínico. Si se usan solamente compuestos (b2) hidrofílicos de forma no iónica con grupos éter, se prescinde de la etapa de neutralización. La neutralización se puede realizar también simultáneamente con la dispersión, al contener el agua de dispersión ya el agente de neutralización.

Los grupos isocianato eventualmente todavía remanentes se hacen reaccionar mediante reacción con componentes amínicos (b4) y/o, en caso de que estén presentes, componentes amínicos (b2) y/o agua. Esta prolongación de cadena a este respecto se puede llevar a cabo en disolvente antes de la dispersión o en agua después de la dispersión. Si están contenidos componentes amínicos en (b2), se realiza la prolongación de la cadena preferentemente antes de la dispersión.

El componente amínico (b4) y/o, en caso de que esté presente, el componente amínico (b2) se puede añadir a la mezcla de reacción diluido con disolventes orgánicos y/o con agua. Preferentemente se emplean ≥ 70 % en peso a ≤ 95 % en peso de disolvente y/o agua. Si están presentes varios componentes amínicos (b2) y/o (b4), entonces la reacción se puede realizar sucesivamente en un orden discrecional o simultáneamente mediante adición de una mezcla.

Durante o después de la preparación del poliuretano se introducen las nanopartículas eventualmente modificadas en superficie. Esto se puede realizar mediante simple introducción por agitación de las partículas. Sin embargo, es concebible también el empleo de una mayor energía de dispersión, tal como, por ejemplo, mediante ultrasonidos, dispersión por rayos o agitador de alta velocidad según el principio de rotor-estator. Se prefiere una simple introducción por agitación mecánica.

Las partículas pueden emplearse, en principio, tanto en forma de polvo como en forma de suspensiones o dispersiones coloidales en disolventes adecuados. Las nanopartículas inorgánicas se emplean preferentemente en forma dispersa de manera coloidal en disolventes orgánicos (organosoles) o, de forma particularmente preferente, en agua.

Son disolventes adecuados para organosoles metanol, etanol, *i*-propanol, acetona, 2-butanona, metil-isobutilcetona, acetato de butilo, acetato de etilo, acetato de 1-metoxi-2-propilo, tolueno, xileno, 1,4-dioxano, diacetonaalcohol, *n*-

- propiléter de etilenglicol o mezclas discrecionales de tales disolventes. Los organosoles adecuados presentan un contenido de sólidos de $\geq 10\%$ en peso a $\leq 60\%$ en peso, preferentemente $\geq 15\%$ en peso a $\leq 50\%$ en peso. Son organosoles adecuados, por ejemplo, organosoles de dióxido de silicio, tal como están disponibles, por ejemplo, con el nombre comercial Organosilicasol® y Suncolloid® (Nissan Chem. Am. Corp.) o con la denominación Highlink®NanO G (Clariant GmbH).
- Siempre que las nanopartículas se empleen en disolventes orgánicos (organosoles), las mismas se mezclan con los poliuretanos, durante su preparación antes de su dispersión con agua. Las mezclas resultantes se dispersan a continuación mediante adición de agua o mediante traspaso a agua. El disolvente orgánico del organosol, según la necesidad, antes o después de la dispersión con agua, preferentemente después de la dispersión, se puede retirar mediante destilación con agua.
- En el sentido de la presente invención además se usan, preferentemente, partículas inorgánicas en forma de sus preparaciones acuosas. Es particularmente preferente el empleo de partículas inorgánicas en forma de preparaciones acuosas de nanopartículas inorgánicas modificadas en superficie. Las mismas se pueden modificar, por ejemplo, antes o al mismo tiempo que la inclusión en el aglutinante orgánico polimérico modificado con silano o una dispersión acuosa del aglutinante orgánico polimérico modificado con silano mediante silanización.
- Las dispersiones de nanopartículas comerciales, preferentemente acuosas, están disponibles con la denominación Levasil® (H. C. Starck GmbH, Goslar, Alemania) y Bindzil® (EKA Chemical AB, Bohus, Suecia). Se prefieren en particular dispersiones acuosas de Bindzil® CC 15, Bindzil® CC 30 y Bindzil® CC 40 de la empresa EKA (EKA Chemical AB, Bohus, Suecia).
- Siempre que las nanopartículas se empleen en forma acuosa, las mismas se añaden a las dispersiones acuosas de los poliuretanos. En otra forma de realización, durante la preparación de las dispersiones de poliuretano en lugar de agua se usa la dispersión de nanopartículas acuosa diluida preferentemente de forma adicional con agua.
- Con el fin de la preparación de la dispersión de poliuretano, los prepolímeros de poliuretano, eventualmente con intensa cizalla tal como, por ejemplo, intensa agitación, se introducen en el agua de dispersión o, a la inversa, se añade por agitación el agua de dispersión a los prepolímeros. A continuación, entonces, en caso de que no haya ocurrido todavía en la fase homogénea, se puede realizar el aumento de masa molar mediante reacción de grupos isocianato eventualmente presentes con el componente (b4). La cantidad empleada de poliamina (b4) depende de los grupos isocianato todavía presentes que no han reaccionado. Preferentemente se hacen reaccionar $\geq 50\%$ a $\leq 100\%$, de forma particularmente preferente $\geq 75\%$ a $\leq 95\%$ de la cantidad de sustancia de los grupos isocianato con poliaminas (b4).
- Los polímeros de poliuretano-poliurea que se forman presentan un contenido de isocianato de $\geq 0\%$ en peso a $\leq 2\%$ en peso, preferentemente de $\geq 0\%$ en peso a $\leq 0,5\%$ en peso, en particular del 0% en peso.
- Eventualmente se puede eliminar mediante destilación el disolvente orgánico. Entonces, las dispersiones pueden presentar un contenido de sólidos de $\geq 20\%$ en peso a $\leq 70\%$ en peso, preferentemente $\geq 30\%$ en peso a $\leq 55\%$ en peso, en particular $\geq 35\%$ en peso a $\leq 45\%$ en peso.
- El revestimiento de una lámina con la dispersión de polímeros se realiza, preferentemente, mediante laminación, aplicación con rasqueta, pintura por riego, inyección o colada. Asimismo son posibles procedimientos de impresión, inmersión, procedimientos de transferencia y pintura. La aplicación se debería realizar con exclusión de radiación, que puede llevar a una polimerización prematura de los dobles enlaces de acrilato y/o metacrilato del poliuretano.
- El secado de la dispersión de polímero sigue a la aplicación del agente de revestimiento sobre la lámina. Para esto, en particular, se trabaja con temperaturas elevadas en hornos y con aire movido y eventualmente también deshumedecido (hornos de convección, secador de toberas) así como radiación térmica (IR, NIR). Además se pueden emplear microondas. Es posible y ventajoso combinar varios de estos procedimientos de secado.
- Ventajosamente se seleccionan las condiciones para el secado de tal manera que debido a la temperatura elevada y/o la radiación térmica no se desencadene ninguna polimerización (reticulación) de los grupos acrilato o metacrilato, ya que esto puede perjudicar la conformabilidad. Además, la temperatura alcanzada como máximo de forma apropiada se ha de seleccionar tan reducida que no se deforme de manera incontrolada la lámina.
- Después de la etapa de secado/curado, la lámina revestida, eventualmente después del laminado con una lámina de protección sobre el revestimiento, se puede enrollar. El enrollamiento puede ocurrir sin que se produzca la adhesión del revestimiento con el lado posterior de la lámina de sustrato o la lámina de laminado. Sin embargo, también es posible recortar la lámina revestida y suministrar los recortes individualmente o como pila al procesamiento posterior.
- Además, la presente invención se refiere al uso de láminas revestidas de acuerdo con la invención para la producción de cuerpos de conformado. Las láminas producidas de acuerdo con la invención son materiales valiosos para la producción de objetos de uso corriente. De este modo, la lámina se puede usar en la producción de piezas de montaje en vehículos, piezas de plástico tales como paneles para la construcción (interior) de vehículos y/o la

construcción (interior) de aviones, la construcción de muebles, aparatos electrónicos, aparatos de comunicación, carcasas y objetos decorativos.

La presente invención se refiere también a un procedimiento para la producción de cuerpos de conformado con un revestimiento curado por radiación que comprende las etapas:

- 5 - facilitación de una lámina revestida de acuerdo con la presente invención
- conformado del cuerpo de conformado
- curado del revestimiento curable por radiación.

En este caso, la lámina revestida se llevará mediante conformación térmica a la forma final deseada. Esto se puede realizar mediante procedimientos tales como embutición profunda, embutición profunda al vacío, prensado o conformación por soplado.

Después de la etapa de conformación se cura finalmente el revestimiento de la lámina mediante irradiación con radiación actínica.

Por curado con radiación actínica se entiende la polimerización radicalica de dobles enlaces carbono-carbono etilénicamente insaturados mediante radicales de iniciador que se liberan mediante irradiación con radiación actínica, por ejemplo, de los fotoiniciadores que se han descrito anteriormente.

El curado por radiación se realiza, preferentemente, mediante acción de radiación rica en energía, es decir, radiación UV o luz diurna, por ejemplo, luz con la longitud de onda de ≥ 200 nm a ≤ 750 nm, o mediante irradiación con electrones ricos en energía (radiación con electrones, por ejemplo de ≥ 90 keV a ≤ 300 keV). Como fuentes de radiación para luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de media o alta presión, pudiendo estar modificado el vapor de mercurio mediante dotación con otros elementos, tales como galio o hierro. Se pueden emplear también láseres, lámparas pulsadas (conocidas por la denominación radiadores de destello UV), lámparas halógenas o radiadores eximer. Los radiadores pueden estar instalados de forma inmóvil en el lugar, de tal manera que el artículo a irradiar se mueve mediante un dispositivo mecánico al lado de la fuente de radiación, o los radiadores pueden ser móviles y el artículo a irradiar no cambia su lugar durante el curado. La dosis de radiación suficiente habitualmente para la reticulación durante el curado con UV se encuentra en el intervalo de ≥ 80 mJ/cm² a ≤ 5000 mJ/cm².

La irradiación se puede llevar a cabo, eventualmente, también con exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de gas inerte o atmósfera reducida en oxígeno. Como gases inertes son adecuados, preferentemente, nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación se puede realizar al cubrirse el revestimiento con medios transparentes para la radiación. Son ejemplos de esto, por ejemplo, láminas de plástico, vidrio o líquidos tales como agua.

Dependiendo de la dosis de radiación y las condiciones de curado, el tipo y la concentración del iniciador usado eventualmente se pueden variar u optimizar de la forma conocida por el experto o mediante ensayos previos orientativos. Para el curado de las láminas conformadas es particularmente ventajoso llevar a cabo el curado con varios radiadores, cuya disposición se ha de seleccionar de tal forma que cada punto del revestimiento obtenga, en la medida de lo posible, la dosis e intensidad de radiación óptimas para el curado. En particular se han de evitar regiones no irradiadas (zonas de sombra).

Además, dependiendo de la lámina empleada puede ser ventajoso seleccionar las condiciones de irradiación de tal manera que la sollicitación térmica de la lámina no se haga demasiado grande. En particular, láminas delgadas así como láminas de materiales con una reducida temperatura de transición vítrea pueden tender a una deformación incontrolada cuando por la irradiación se supera una temperatura determinada. En estos casos es ventajoso hacer que actúe en la medida de lo posible poca radiación de infrarrojos sobre el sustrato debido a filtros adecuados o el tipo constructivo de los radiadores. Además, mediante reducción de la correspondiente dosis de radiación se puede contrarrestar la deformación incontrolada. Sin embargo, a este respecto se tiene que tener en cuenta que para una polimerización lo más completa posible son necesarias una dosis y una intensidad determinadas de la irradiación. En estos casos, es particularmente ventajoso curar en condiciones inertes o reducidas en cuanto a oxígeno, ya que durante la reducción de la parte de oxígeno en la atmósfera por encima del revestimiento disminuye la dosis necesaria para el curado.

De forma particularmente preferente se emplean radiadores de mercurio en instalaciones estacionarias para el curado. Entonces se emplean los fotoiniciadores en concentraciones de $\geq 0,1$ % en peso a ≤ 10 % en peso, de forma particularmente preferente de $\geq 0,2$ % en peso a $\leq 3,0$ % en peso en relación con el sólido del revestimiento. Para el curado de estos revestimientos se emplea preferentemente una dosis de ≥ 80 mJ/cm² a ≤ 5000 mJ/cm².

La lámina conformada revestida curada resultante muestra resistencias muy buenas frente a disolvente, líquidos colorantes tales como aparecen en el hogar así como una elevada dureza, buenas resistencias a rayado y abrasión con una transparencia óptica elevada.

5 En una forma de realización se realiza el conformado del cuerpo de conformado en un molde a una presión de ≥ 2 MPa (20 bar) a ≤ 15 MPa (150 bar). Preferentemente se encuentra la presión en este procedimiento de conformación a alta presión en un intervalo de ≥ 5 MPa (50 bar) a ≤ 12 MPa (120 bar) o en un intervalo de ≥ 9 MPa (90 bar) a ≤ 11 MPa (110 bar). La presión a aplicar se determina en particular por el espesor de la lámina a conformar y la temperatura así como el material de lámina usado.

10 En otra forma de realización tiene lugar el conformado del cuerpo de conformado a una temperatura de ≥ 20 °C a ≤ 60 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento del material de la lámina. Preferentemente, esta temperatura se encuentra ≥ 30 °C a ≤ 50 °C o ≥ 40 °C a ≤ 45 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento. Este proceder comparable a una conformación en frío tiene la ventaja de que se pueden usar láminas más delgadas, que conducen a un conformado más exacto. Otra ventaja son tiempos de ciclo más cortos así como una menor sollicitación térmica del revestimiento. Tales temperaturas de conformación se emplean, ventajosamente, en combinación con un procedimiento de conformación a alta presión.

En otra forma de realización el procedimiento comprende además la etapa:

- aplicación de un polímero sobre el lado de la lámina opuesto a la capa curada.

15 La lámina revestida conformada puede modificarse antes o, preferentemente, después del curado final mediante procedimientos tales como, por ejemplo, moldeo por inyección por detrás o también espumación por detrás con polímeros eventualmente cargados, tales como termoplásticos o también polímeros reactivos tales como sistemas de poliuretano de dos componentes. A este respecto, se puede emplear opcionalmente también una capa adhesiva como agente de adherencia. Se producen cuerpos de conformado que disponen de propiedades de uso excelentes allí donde su superficie se forma por el revestimiento curado sobre la lámina.

20 Además es objeto de la invención un cuerpo de conformado que se puede producir mediante un procedimiento de acuerdo con la presente invención. Tales cuerpos de conformado pueden ser, por ejemplo, piezas de montaje de vehículos, piezas de plástico tales como paneles para la construcción (interior) de vehículos y/o construcción (interior) de aviones, construcción de muebles, aparatos electrónicos, aparatos de comunicación, carcasas u objetos decorativos.

Ejemplos

La presente invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, las unidades usadas tienen el siguiente significado:

30 Índice de acidez: dato en mg de KOH / g de muestra, valoración con solución NaOH 0,1 mol/l frente a azul de bromotimol (solución etanólica), cambio de color de amarillo pasando por verde a azul, base DIN 3682.

Índice de hidroxilo: dato en mg de KOH / g de muestra, valoración con solución met. de KOH 0,1 mol/l después de acetilación en frío con anhídrido de ácido acético con catálisis de dimetilaminopiridina, base DIN 53240.

Contenido de isocianato: dato en %, retrovaloración con ácido clorhídrico 0,1 mol/l después de reacción con butilamina, base DIN EN ISO 11909.

35 Cromatografía de permeación en gel (GPC): agente de elución *N,N*-dimetilacetamida, detección de RI, 30 °C, integración después de calibración con patrones de poliestireno.

Viscosidades: viscosímetro de rotación (empresa Haake, Typ VT 550), mediciones a 23 °C y gradiente de cizalla –a menos que se señale de otro modo– $D 1/40 s^{-1}$.

40 Cuando no se señala de otro modo, en el caso de los datos en porcentaje en los ejemplos se trata del % en peso.

En los ejemplos, los compuestos indicados con sus nombres comerciales significan:

Laromer PE 44 F: poliesteracrilato con un índice de OH de aproximadamente 85 mg de KOH/g

Desmodur W: diisocianato cicloalifático (metilen-bis-4-isocianatociclohexano)

Photomer 4399: monohidroxi-pentaacrilato de dipentaeritritol

45 Bayhydrol XP2648: dispersión de poliuretano aniónica, que contiene policarbonato, alifática, sin disolvente

Bindzil CC40: ácido silícico amorfo, solución coloidal acuosa

Irgacure 500: mezcla en iguales partes en peso de 1-hidroxi-ciclohexil-fenil-cetona y benzofenona

TegoGlide 410: polisiloxano organomodificado

BYK 346: solución de un siloxano modificado con poliéter

Bayhydur 305: poliisocianato alifático hidrófilo a base de hexametilendiisocianato

DBTL: dilaurato de dibutilestaño

DAA: diacetonaalcohol, 4-hidroxi-4-metil-pentan-2-ona

5 Determinación del tamaño de partícula:

Los tamaños de partícula se determinaron mediante dispersión dinámica de luz con un analizador de tamaño de partícula HPPS (empresa Malvem, Worcestershire, RU). La evaluación se realizó a través del software Dispersion Technology 4,10. Para evitar una dispersión múltiple se preparó una dispersión de alta dilución de las nanopartículas. Una gota de una dispersión diluida de nanopartículas (aproximadamente el 0,1 - 10 %) se puso en una cubeta que contenía aproximadamente 2 ml del mismo disolvente que la dispersión, se agitó y se midió en el analizador de HPPS de 20 a 25 °C. Como es sabido en general por el experto, previamente se introdujeron los parámetros relevantes del medio de dispersión –temperatura, viscosidad e índice de refracción– en el software. En el caso de disolventes orgánicos se empleó una cubeta de vidrio. Como resultado se obtuvo una curva de intensidad o volumen - diámetro de partícula así como el valor medio Z para el diámetro de partícula. Se tuvo en cuenta que el índice de polidispersidad fuese < 0,5.

Preparación de la dispersión de poliuretano que se cura con UV de acuerdo con la invención UV-1:

En un recipiente de reacción con agitador, termómetro interno y conducción de entrada de gas (corriente de aire 1 l/h) se disolvieron 471,9 partes del poli(acrilato de éster) Laromer® PE 44 F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), 8,22 partes de trimetilolpropano, 27,3 partes de ácido dimetilolpropiónico, 199,7 partes de Desmodur® W (diisocianato cicloalifático; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) y 0,6 partes de dilaurato de dibutilestaño en 220 partes de acetona y se hicieron reaccionar hasta un contenido de NCO de 1,47 % en peso a 60 °C con agitación. A la solución de prepolímero obtenida de este modo se añadieron 115,0 partes del monohidroxi-pentaacrilato de dipentaeritritol Photomer® 4399 (Cognis AG, Düsseldorf, DE) y se mezclaron con agitación.

A continuación se enfrió a 40 °C y se añadieron 19,53 g de trietilamina. Después de 5 min de agitación a 40 °C se vertió la mezcla de reacción con rápida agitación en 1200 g de agua de 20 °C. A continuación se añadieron 9,32 g de etilendiamina en 30,0 g de agua.

Después de 30 min de agitación posterior sin calentamiento o refrigeración se destiló el producto al vacío (5 kPa (50 mbar), máximo 50 °C) hasta conseguirse un sólido del 40±1 % en peso. La dispersión tenía un valor de pH de 8,7 y un valor medio Z para el diámetro de partícula de 130 nm. El tiempo de salida en un vaso de 4 mm ascendió a 18 s. El peso molar medio en peso Mw del polímero obtenido se determinó en 307840 g/mol.

Ejemplos de formulación:

Preparación de agentes de revestimiento:

La preparación de las soluciones de revestimiento descritas a continuación se efectúa en dos etapas para garantizar una compatibilidad impecable de todos los constituyentes.

35 En primer lugar, en un recipiente de agitación con agitador y conjunto de aparatos de agitación se dispusieron los disolventes (LM). Después, a 500 rpm se añadieron los aditivos (A) uno tras otro y se agitó hasta que se hubiera disuelto el respectivo aditivo homogéneamente. Finalmente se agitó durante 5 min.

40 En un segundo recipiente de agitación con agitador y conjunto de aparatos de agitación se dispuso un aglutinante (BM - posición 1 en los siguientes ejemplos). Después, a 500 rpm se añadieron todos los otros aglutinantes (BM), eventualmente nanopartículas (NP) y reticulante (V) uno tras otro y respectivamente se homogeneizaron durante 5 min. A continuación se añadió la respectiva solución de aditivo con agitación constante y la formulación se homogeneizó durante otros 10 min. Las soluciones de revestimiento preparadas de este modo se filtraron antes de la aplicación a través de un cartucho de filtro (por ejemplo, filtro Pall HDC® II - tamaño de poro 1,2 µm o filtro Sartorius Minisart® 17593 - tamaño de poro 1,2 µm).

45 La función de las materias primas utilizadas y su denominación abreviada en los ejemplos se explica adicionalmente en la siguiente tabla.

ES 2 474 943 T3

Nombre	Fabricante	Abreviatura	Función
UV-1		BM	aglutinante
Bayhydrol XP2648	Bayer MaterialScience AG	BM	aglutinante
Bindzil® CC40	Eka Chemicals AB	NP	partícula
Irgacure 500	Ciba AG	A	fotoiniciador
TegoGlide 410	Evonik Tego Chemie GmbH	A	agente de nivelación
BYK 346	BYK Chemie	A	coadyuvante de humectación
diacetonaalcohol	Kraemer & Martin GmbH	LM	disolvente
2-metoxipropanol	Kraemer & Martin GmbH	LM	disolvente
DBTL	Sigma Aldrich	A	catalizador
Bayhydur 305	Bayer MaterialScience AG	V	reticulante

Ejemplo 1 (no de acuerdo con la invención):

Formulación de un agente de revestimiento acuoso que se seca físicamente y que se cura con UV a base de UV-1

Posición	Reactante	Fabricante	Contenido
1	UV-1		88,4 g
2	Irgacure 500	Ciba AG	0,8 g
3	TegoGlide 410	Evonik Tego Chemie GmbH	0,5 g
4	BYK 346	BYK Chemie	0,3 g
5	diacetonaalcohol	Kraemer & Martin GmbH	5,0 g
6	2-metoxipropanol	Kraemer & Martin GmbH	5,0 g
	Suma		100,0 g

Ejemplo 2:

- 5 Formulación de un agente de revestimiento acuoso que se seca físicamente y que se cura con UV a base de UV-1 y adición de Bindzil® CC40 (Eka Chemicals AB)

Posición	Reactante	Fabricante	Contenido
1	UV-1		61,8 g
2	Bindzil® CC40	Eka Chemicals AB	26,6 g
3	Irgacure 500	Ciba AG	0,8 g
4	TegoGlide 410	Evonik Tego Chemie GmbH	0,5 g
5	BYK 346	BYK Chemie	0,3 g
6	diacetonaalcohol	Kraemer & Martin GmbH	5,0 g
7	2-metoxipropanol	Kraemer & Martin GmbH	5,0 g
	Suma		100,0 g

Ejemplo 3:

Formulación de un agente de revestimiento acuoso que se seca físicamente y que se cura con UV a base de UV-1, Bayhydrol XP2648 (BMS AG) y adición de Bindzil® CC40 (Eka Chemicals AB)

Posición	Reactante	Fabricante	Contenido
1	UV-1		56,3 g
2	Bayhydrol XP2648	Bayer MaterialScience AG	9,1 g
3	Bindzil® CC40	Eka Chemicals AB	24,2 g
4	Irgacure 500	Ciba AG	0,7 g
5	TegoGlide 410	Evonik Tego Chemie GmbH	0,4 g
6	BYK 346	BYK Chemie	0,3 g
7	diacetonaalcohol	Kraemer & Martin GmbH	4,5 g

(continuación)

Posición		Reactante	Fabricante	Contenido
8	LM	2-metoxipropanol	Kraemer & Martin GmbH	4,5 g
			Suma	100,0 g

Ejemplo 4:

Formulación de un agente de revestimiento acuoso que se seca físicamente y que se cura por UV a base de UV-1, Bayhydrol XP2648 (BMS AG) y adición de Bindzil® CC40 (Eka Chemicals AB) que contiene un reticulante de poliisocianato Bayhydur® 305 (BMS AG)

5

Posición		Reactante	Fabricante	Contenido
1	BM	UV-1		54,8 g
2	BM	Bayhydrol XP2648	Bayer MaterialScience AG	8,9 g
3	NP	Bindzil® CC40	Eka Chemicals AB	23,6 g
4	A	Irgacure 500	Ciba AG	0,7 g
5	A	TegoGlide 410	Evonik Tego Chemie GmbH	0,4 g
6	A	BYK 346	BYK Chemie	0,3 g
7	LM	Alcohol de	Kraemer & Martin GmbH	4,4 g
8	LM	2-metoxipropanol	Kraemer & Martin GmbH	4,4 g
9	A	solución al 1% de DBTL en DAA*	Sigma Aldrich	0,9 g
10	V	Bayhydur 305	Bayer MaterialScience AG	1,6 g
				100,0 g

Ejemplo 5 (no de acuerdo con la invención):

Agente de revestimiento de doble curación basado en disolvente clásico análogo al Ejemplo 11 en los documentos EP 1790673/DE 102005057245.

10 Ejemplo 6 (no de acuerdo con la invención):

Lámina revestida disponible en el mercado Autoflex XtraForm™ de la empresa MacDermid Autotype Ltd.

Producción de láminas de plástico revestidas y reticuladas previamente:

Los Ejemplos 1 a 5 se aplicaron con una rasqueta disponible en el mercado (espesor de capa en húmedo nominal 100 µm) por un lado sobre láminas de plástico de PC (Makrofol® DE1-1, espesor de lámina 250 µm y 375 µm, tamaño de hoja DIN A4). Después de una fase de aireación de 10 min a de 20 °C a 25 °C se secaron o reticularon previamente las láminas lacadas durante 10 min a 110 °C en un horno de aire circulante. Las láminas lacadas producidas de este modo así como el Ejemplo 6 después en este punto en la cadena de procesamiento eran resistentes a agarre.

15

Producción de láminas de plástico impresas:

Una parte de estas láminas de plástico de PC revestidas por un lado se imprimió con una tinta de impresión de serigrafía que se seca físicamente, metálica plateada Noriphan® HTR (Pröll KG, Weissenburg, DE) según las indicaciones del fabricante en el procedimiento de impresión por serigrafía (máquina de serigrafía semiautomática; fabricante ESC (Europa Siebdruck Centrum); tejido 80 THT poliéster; rasqueta RKS; espesor de capa de película seca 10-12 µm) y se secó en la secadora de túnel a 80 °C y una velocidad de paso de 2 m/min durante 2,5 min.

25 Termoconformado:

Las láminas de plástico de PC revestidas e impresas de este modo se conformaron con un molde (panel de calentamiento-ventilación para la producción de láminas para el revestimiento interno de automóviles) en una instalación de termoconformado (Adolf ILLIG, Heilbronn). Están indicados a continuación los parámetros esenciales del procedimiento de la conformación:

temperatura de molde:	100 °C en Makrofol® DE1-1
temperatura de lámina:	190 °C en Makrofol® DE1-1
tiempo de calentamiento:	20 s en Makrofol® DE1-1

30

Procedimiento de conformación a alta presión:

5 De forma análoga se realizó la conformación de las láminas de plástico de PC con el molde descrito (panel de calentamiento-ventilación para la producción de láminas para el revestimiento interno de automóviles) en una instalación de HPF (HDVF Penzberg, máquinas de plástico (tipo: SAMK 360)). A continuación están indicados los parámetros de procedimiento esenciales de la conformación:

temperatura de molde:	100 °C en Makrofol® DE1-1
temperatura de lámina:	140 °C en Makrofol® DE1-1
tiempo de calentamiento:	16 s en Makrofol® DE1-1
presión:	10 MPa (100 bar)

Curación de las láminas lacadas conformadas mediante radiación UV:

10 La curación por UV de las láminas lacadas conformadas se llevó a cabo mediante una instalación de UV del tipo U300-M-1-TR de la empresa IST Strahlentechnik GmbH, Nürtingen con una lámpara de mercurio del tipo MC200 (potencia 80 W/cm). La dosis necesaria para la curación se estableció con un dosímetro eta plus UMD-1 de la empresa eta plus electronic. Con una velocidad de curación continua de 3 m/min y 3 pasos a través de la instalación de UV descrita se aprovechó una intensidad de radiación total de $3 \times 1,2 \text{ J/cm}^2$, es decir de $3,6 \text{ J/cm}^2$ para curar las láminas lacadas.

Producción de piezas conformadas mediante moldeo por inyección por detrás de las láminas lacadas:

15 Las láminas de plástico curadas por UV tridimensionales se moldearon por inyección por detrás mediante una instalación de moldeo por inyección del tipo Allrounder 570C (2000-675) de la empresa Arburg, Loßburg con Bayblend® T65 (combinado de polímero termoplástico amorfo a base de policarbonato y ABS; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE). Están indicados a continuación los parámetros esenciales de la inyección por detrás:

temperatura de inyección:	260 °C masa
temperatura de molde:	60 °C
presión de inyección:	140 MPa (1400 bar)
tiempo de llenado:	2 s

20

Procedimientos de ensayo:

Resistencia a abrasión mediante dispositivo de ensayo de abrasión Taber y medición de luz de dispersión según DIN 52347:

25 A partir de la lámina revestida curada previamente mediante radiación actínica se preparó una probeta plana con las dimensiones 100 mm x 100 mm. El valor de turbidez inicial de esta probeta se determinó de acuerdo con ASTM D 1003 con un Haze Gard Plus de la empresa BYK-Gardner. A continuación se rayó el lado revestido de la probeta mediante un Taber Abraser modelo 5131 de la empresa Erichsen de acuerdo con DIN 52347 o ASTM D1044 con uso de las ruedas CS10F (tipo IV; color gris) y 500 g de peso de aplicación por rueda de rozamiento. Mediante la determinación del valor de turbidez final después de 25, 100, 500 y 1000 vueltas se pudieron establecer los valores de Δ turbidez de la probeta a partir de la diferencia del valor de turbidez final con una cantidad dada de vueltas y el valor inicial de la turbidez.

30

Resistencia a rayado mediante dispositivos de ensayo de dureza de lápiz según ISO 15184/ASTM D3363:

35 A partir de la lámina revestida curada previamente mediante radiación actínica se preparó una probeta plana y se fijó sobre una placa de vidrio. La dureza de lápiz se estableció mediante el uso del dispositivo de ensayo de dureza de lápiz según Wolf-Wilburn de la empresa BYK-Gardner y lápices de la empresa Cretacolor. En este caso, basándose en la ISO 15184, se indicó la denominación del lápiz que en la disposición de ensayo a una presión de 750 g con un ángulo de 45° precisamente no causa ya ningún daño de la superficie.

35

Fuerza de adherencia mediante ensayo de corte reticular según EN ISO 2409/ASTM D3359:

40 Se estableció la fuerza de adherencia de la capa lacada solo secada previamente de la lámina lacada revestida así como la fuerza de adherencia del revestimiento curado mediante radiación actínica sobre la lámina lacada. Se valoró

- a.) el corte reticular con y sin arrancadura de cinta adhesiva (cinta adhesiva usada: Scotch™ 610-1PK de 3M) así como
- b.) el corte reticular después de almacenamiento en agua caliente a 98 °C después de arrancadura de cinta

adhesiva (cinta adhesiva usada véase arriba) durante una duración total de 4 horas, realizándose la valoración después de cada hora.

Resistencia a agentes químicos:

- 5 La pieza constructiva conformada, curada mediante radiación actínica así como inyectada por detrás con material termoplástico (por ejemplo Bayblend T65) (panel de calefacción-ventilación de un automóvil) presenta radios de conformación críticos de hasta $r = 0,8$ mm. La resistencia a agentes químicos en estas zonas muy conformadas y que se encuentran bajo tensión de espesor de capa lacada delgada se examinó del siguiente modo. Se aplicaron lociones y cremas agresivas conocidas por el experto (por ejemplo Atrix - crema de manos, Daimler Chrysler AG - mezcla de ensayo de aceite solar DBL7384, Garnier - Ambre Solaire niños SF30 y Nivea Sun - leche solar
- 10 acondicionadora niños SF30) sobre los puntos descritos y después se almacenó durante 24 horas a 80 °C en una estufa calefactora. Después de la sollicitación realizada se retiraron cuidadosamente con agua los residuos y se secaron las muestras. Se realizó una valoración visual de la superficie en la zona de acción.

Resistencia a la adherencia de contacto:

- 15 Para la simulación de la resistencia a la adherencia de contacto de láminas lacadas secadas previamente enrolladas no son suficientes procedimientos de ensayo clásicos tal como se describen, por ejemplo, en DIN 53150, por lo que se efectuó el siguiente ensayo. Los materiales de lacado se aplicaron con una rasqueta disponible en el mercado (espesor de capa en húmedo nominal 100 μm) sobre láminas de Makrofol DE 1-1 (375 μm). Después de una fase de aireación de 10 min a de 20 °C a 25 °C, las láminas lacadas se secaron durante 10 min a 110 °C en un horno de aire circulante. Después de una fase de enfriamiento de 1 min se aplicó una lámina de laminado adhesiva disponible en
- 20 el mercado GH-X173 natur (empresa Bischof und Klein, Lengerich, Alemania) con un cilindro entintador de plástico sobre una superficie de 100 mm x 100 mm sin pliegues sobre la lámina lacada seca. A continuación, la pieza de lámina laminada se sollicitó en la superficie con un peso de 10 kg durante 1 hora. Después se retiró la lámina laminada y se valoró visualmente la superficie lacada.

Espesor de capa de la capa de laca:

- 25 El espesor de capa de las capas de laca curadas mediante radiación actínica se estableció con un interferómetro de luz blanca ETA-SST de la empresa ETA-Optik GmbH.

Resultados:

Los resultados de los exámenes están representados en las dos siguientes tablas.

Ejemplo		1	2	3	4	5	6
espesor de capa [μm]		23,0	24,0	22,0	22,0	31,0	7,5
transparencia [%]		90,2	90,1	90,1	90,1	90,1	92,6
turbidez [%]		0,5	0,6	0,7	0,5	0,4	1,1
resistencia a abrasión (valores de Δ turbidez [%])	25 ciclos	3,8	2,4	3,9	4,7	10,8	2,9
	100 ciclos	7,7	6,8	7,3	9,3	22,2	4,4
	500 ciclos	18,0	7,3	7,5	9,6	43,4	20,5
	1000 ciclos	24,5	5,9	5,7	7,3	53,7	22,4
dureza de lápiz	750 g de carga	2H	2H	2H	2H	H	2H
Adherencia después del curado con UV	GS	0	0	0	0	0	0
	KBA	0	0	0	0	0	0
	KBA (1 h KT)	0	0	0	0	5	5
	KBA (2 h KT)	0	0	0	0	-	-
	KBA (4 h KT)	0	0	0	0	-	-

Leyenda: GS: corte reticular; KBA: arrancadura de cinta adhesiva; KT: KBA después de n horas de almacenamiento en agua caliente a 98 °C.
Valoración del corte reticular: escala de 0 a 5, significando 0 una adherencia muy buena y 5 una deslaminación prácticamente completa de la capa de laca.

Ejemplo	resistencia a agentes químicos - almacenamiento después de 24 h a 80 °C				resistencia a la adherencia de contacto
	crema de manos Atrix	DC AG - mezcla de ensayo de aceite solar DBL7384	Garnier- Ambre Solaire niños SF30	Nivea Sun -leche solar acondicionadora niños SF30	solicitud con GH-X173 y 10 kg sobre una superficie de lámina de 100 mm x 100 mm
1	correcta	correcta	correcta	deslaminación, intensa formación de grietas	intensas marcas
2	correcta	correcta	correcta	correcta	marcas ligeras
3	correcta	correcta	correcta	correcta	ninguna marca
4	correcta	correcta	correcta	correcta	ninguna marca
5	correcta	correcta	deslaminación, intensa formación de grietas	deslaminación, intensa formación de grietas	intensas marcas
6	correcta	ligera formación de grietas	intensa formación de grietas	correcta	se facilita por el fabricante con una suficiente resistencia al apelmazamiento

Conclusión:

- 5 Los resultados del examen muestran que mediante el agente de revestimiento (Ejemplos 2 a 4) y procedimientos de acuerdo con la invención se pueden conseguir superficies sobre láminas conformadas con resistencias excelentes frente a agentes químicos a temperaturas elevadas de hasta 80 °C. Además se consiguen excelentes resistencias a abrasión y resistencias a rayado incluso con solicitud de larga duración con transparencia igualmente elevada de la lámina. La resistencia a la adherencia de contacto de la lámina revestida, pero no curada por UV, es claramente mejor que la del estado de la técnica (Ejemplos 5 + 6) o que en una lámina sin nanopartículas inorgánicas en el revestimiento (Ejemplo 1), de tal manera que se puede emplear el procedimiento económicamente decisivo del revestimiento de láminas de rollo a rollo con laminado directo de la lámina lacada no curada por UV.
- 10

REIVINDICACIONES

1. Lámina que contiene al menos un polímero termoplástico seleccionado de poliuretano termoplástico, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como variantes modificadas de PMMA, policarbonato (PC), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster de acrílico (ASA) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), que comprende además un revestimiento curable por radiación, comprendiendo el revestimiento un polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato y que se puede obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende:
- 5 (a) poliisocianatos y
(b1) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y reactivos frente a isocianatos,
- 10 encontrándose la media en peso Mw del polímero de poliuretano, determinada mediante cromatografía de permeación en gel, en un intervalo de ≥ 250000 g/mol a ≤ 350000 g/mol y comprendiendo el revestimiento además nanopartículas inorgánicas seleccionadas del grupo de los óxidos óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio con un tamaño de partícula medio, determinado mediante dispersión dinámica de luz con un Dimensionador de Partículas de Alto Rendimiento (HPPS), tal como se desvela en
- 15 la descripción, de ≥ 1 nm a ≤ 200 nm.
2. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, siendo la lámina una lámina de policarbonato con un espesor de ≥ 10 μm a ≤ 1500 μm .
3. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, encontrándose la media en peso Mw del polímero de poliuretano en un intervalo de ≥ 280000 g/mol a ≤ 320000 g/mol.
- 20 4. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo la mezcla de reacción además los siguientes componentes:
- (b2) compuestos de efecto hidrofílicante con grupos iónicos y/o que se pueden convertir en grupos iónicos y/o grupos no iónicos
(b3) compuestos de poliol con un peso molecular medio de ≥ 50 g/mol a ≤ 500 g/mol y una funcionalidad hidroxilo de ≥ 2 y
- 25 (b4) compuestos con funcionalidad amino.
5. Lámina de acuerdo con la reivindicación 4, comprendiendo la mezcla de reacción además el siguiente componente:
- (b5) compuestos de poliol con un peso molecular medio de ≥ 500 g/mol a ≤ 13000 g/mol y una funcionalidad hidroxilo media de $\geq 1,5$ a ≤ 5 .
- 30 6. Lámina de acuerdo con la reivindicación 4 o 5, presentando en la mezcla de reacción la cantidad de los grupos hidroxilo en el componente (b3) una parte en la cantidad total de los grupos hidroxilo y grupos amino de ≥ 5 % en moles a ≤ 25 % en moles y no teniéndose en cuenta a este respecto los grupos hidroxilo del agua en la mezcla de reacción.
- 35 7. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, comprendiendo el revestimiento además el siguiente componente:
- (b6) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y no reactivos frente a isocianatos y/o que no se han hecho reaccionar.
8. Lámina de acuerdo con la reivindicación 1, estando modificada la superficie de las nanopartículas en el revestimiento mediante la unión covalente y/o no covalente de otros compuestos.
- 40 9. Procedimiento para la producción de láminas revestidas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas:
- facilitación de una dispersión de polímero, comprendiendo la dispersión un polímero de poliuretano que presenta grupos (met)acrilato y que se puede obtener a partir de la reacción de una mezcla de reacción que comprende:
- 45 (a) poliisocianatos y
(b1) compuestos que comprenden grupos (met)acrilato y reactivos frente a isocianatos,
- 50 encontrándose la media en peso Mw del polímero de poliuretano, determinada mediante cromatografía de permeación en gel, en un intervalo de ≥ 250000 g/mol a ≤ 350000 g/mol y comprendiendo la dispersión, además, nanopartículas inorgánicas seleccionadas del grupo de los óxidos óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de cerio, óxido de zirconio, óxido de niobio y óxido de titanio con un tamaño de partícula medio, determinado mediante dispersión dinámica de luz con un Dimensionador de Partículas de Alto Rendimiento

- (HPPS), tal como se desvela en la descripción, de ≥ 1 nm a ≤ 200 nm
- revestimiento de una lámina que contiene al menos un polímero termoplástico seleccionado de poliuretano termoplástico, poli(metacrilato de metilo) (PMMA) así como variantes modificadas de PMMA, policarbonato (PC), copolímeros de acrilonitrilo-estireno-éster de acilo (ASA) y copolímeros de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) con la dispersión de polímero
 - secado de la dispersión de polímero.
- 5
10. Uso de láminas revestidas de acuerdo con la reivindicación 1 para la producción de cuerpos de conformado.
11. Procedimiento para la producción de cuerpos de conformado con un revestimiento curado por radiación que comprende las etapas:
- 10
- facilitación de una lámina revestida de acuerdo con la reivindicación 1
 - conformado del cuerpo de conformado
 - curado del revestimiento curable por radiación.
12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el conformado del cuerpo de conformado se realiza en un molde a una presión de ≥ 2 MPa (20 bar) a ≤ 15 MPa (150 bar).
- 15
13. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, en el que el conformado del cuerpo de conformado tiene lugar a una temperatura de 20 °C a ≤ 60 °C por debajo de la temperatura de reblandecimiento del material de la lámina.
14. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, que comprende además la etapa:
- aplicación de un polímero sobre el lado de la lámina opuesto a la capa curada.
- 20
15. Cuerpo de conformado que se puede producir mediante un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11.