



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 547 433

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01) C08K 3/22 (2006.01) C08L 69/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 06.05.2011 E 11717286 (6)
 (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 29.07.2015 EP 2569353
- (54) Título: Composición de polímero con propiedades absorbentes de calor y propiedades del color mejoradas
- (30) Prioridad:

10.05.2010 IT RM20100228

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: **06.10.2015**

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

MEYER, ALEXANDER; STOLLWERCK, GUNTHER; REICHENAUER, JÖRG; SCAGNELLI, ANDREA; MALVESTITI, GIANMARIA Y TIRONI, MASSIMO

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

DESCRIPCIÓN

Composición de polímero con propiedades absorbentes de calor y propiedades del color mejoradas

5

10

15

20

25

30

50

La invención se refiere a una composición de polímero absorbente de radiación infrarroja (IR) que contiene un plástico termoplástico transparente, un absorbente de infrarrojo inorgánico, en adelante también denominado absorbente de IR, y al menos un pigmento de nanoescala inorgánico, así como a la fabricación y uso de las composiciones de polímero según la invención y los productos fabricados a partir de la misma. En particular, la presente invención se refiere a composiciones de polímero que presentan una reducción de los efectos de dispersión no deseados generados por absorbentes de IR inorgánicos a base de volframato, así como al uso de la composición de polímero según la invención que contiene este absorbente de IR para la fabricación de cristales para su uso en edificios, vehículos de motor y vehículos ferroviarios y aeronaves.

Los acristalamientos a partir de las composiciones que contienen polímeros termoplásticos transparentes, como, por ejemplo, policarbonato, ofrecen muchas ventajas en la industria automovilística y para la construcción frente a los acristalamientos convencionales a partir de vidrio. Estos engloban, por ejemplo, resistencia a la rotura y/o ahorro de peso aumentados, que, en el caso de acristalamientos de automóviles, posibilitan una seguridad de los pasajeros más alta en los accidentes de tráfico y un menor consumo de combustible. Finalmente los materiales transparentes, que contienen polímeros termoplásticos transparentes, permiten una libertad de diseño sustancialmente mayor debido a su fácil moldeabilidad.

No obstante, es una desventaja que la alta permeabilidad al calor (es decir la permeabilidad a la radiación IR) de los polímeros termoplásticos transparentes frente a la exposición del sol conduzca a un calentamiento no deseado en el interior de los vehículos y edificios. Las altas temperaturas en el espacio interior disminuyen el confort de los pasajeros o residentes y pueden implicar altas demandas de climatización, que, a su vez, disparan el consumo de energía y, de esta manera, así nuevamente se suprimen los efectos positivos. Sin embargo, para tener en cuenta el requisito de un consumo de energía bajo combinado con un confort de los pasajeros alto son necesarios cristales que estén equipados con un aislamiento térmico correspondiente. Esto se aplica, en particular, en la industria del automóvil.

Como se conoce desde hace tiempo, la porción más grande de la energía solar, además de la región visible de la luz entre 400 nm y 750 nm corresponde a la región del infrarrojo cercano (NIR) entre 750 nm y 2500 nm. La radiación solar incidente, por ejemplo, se absorbe en el interior de un automóvil y se emite como radiación térmica de onda larga con una longitud de onda de 5 µm a 15 µm. Puesto que en esta región los materiales de acristalamiento habituales, en particular, los polímeros termoplásticos transparentes en la región visible, no son transparentes, la radiación térmica no se puede propagar hacia el exterior. Se obtiene un efecto invernadero y se calienta el espacio interior. Para mantener este efecto lo más pequeño posible se debe, por lo tanto, minimizar en lo posible la transmisión del acristalamiento en el NIR. Los polímeros termoplásticos transparentes habituales como, por ejemplo, policarbonato, sin embargo, son transparentes tanto en la región visible como en el NIR.

Por consiguiente, son necesarios, por ejemplo, aditivos que presenten en el NIR una transparencia lo más baja posible sin afectar desfavorablemente a la transparencia en la región visible del espectro.

Entre los plásticos termoplásticos transparentes son especialmente muy adecuados los polímeros que se basan en poli(metacrilato de metilo) (PMMA) y policarbonato para el uso como material de acristalamiento. Debido a su alta dureza, en particular, el policarbonato posee un perfil de propiedades muy bueno para los fines de uso de este tipo.

Para conferir a estos plásticos propiedades absorbentes de infrarrojo se usan absorbentes de infrarrojo correspondientes como aditivos. En particular, para esto son interesantes los sistemas absorbentes de IR que disponen de un amplio espectro de absorción en la región del NIR (infrarrojo cercano, 750 nm-2500 nm) en una absorción simultáneamente más baja en la región visible (bajo color inherente). Las composiciones de polímero correspondientes además deben presentar una alta estabilidad térmica así como una excelente estabilidad a la luz.

Se conoce una pluralidad de absorbentes de IR a base de materiales orgánicos e inorgánicos que se pueden usar en termoplásticos transparentes. Se describe una selección de materiales de este tipo, por ejemplo, en J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 1197 (1992), en los documentos US-A 5,712,332 o JP-A 06240146.

Los aditivos absorbentes de IR a base de materiales orgánicos, no obstante, frecuentemente tienen la desventaja de que presentan una estabilidad baja frente al estrés térmico o radiación. De este modo, muchos de estos aditivos no son lo suficiente estables térmicamente para incorporarse en termoplásticos transparentes, puesto que son necesarias temperaturas de hasta 350 °C para su procesamiento. Además, los acristalamientos a menudo están expuestos en el uso durante largos periodos a temperaturas de más de 50 °C, debidas a la radiación solar, lo que puede conducir a la descomposición o degradación de los absorbentes orgánicos.

Además, los absorbentes de IR orgánicos frecuentemente no presentan una banda de absorción lo suficientemente amplia en la región del NIR, de modo que su uso como absorbentes de IR en materiales de acristalamiento es ineficiente, donde adicionalmente a menudo todavía aparece un fuerte color inherente de estos sistemas, que, por lo general, no es deseado.

ES 2 547 433 T3

Los aditivos absorbentes de IR a base de materiales inorgánicos frecuentemente son claramente más estables en comparación con los aditivos orgánicos. También el uso de estos sistemas a menudo es más económica, puesto que en la mayoría de los casos presentan una relación precio/rendimiento claramente favorable. De este modo, los materiales a base de boruros finamente divididos, como, por ejemplo, hexaboruro de lantano, han demostrado ser absorbentes de IR eficientes, puesto que, en particular, disponen de una amplia banda de absorción. Los boruros de este tipo a base de La, Ce, Pr, Nd, Tb, Dy, Ho, Y, Sm, Eu, ER, Tm, Yb, Lu, Sr, Ti, Zr, Hf, V, Ta, Cr, Mo, W y Ca se describen, entre otros, por ejemplo, en los documentos DE 10392543 o EP 1 559 743.

5

10

25

35

40

50

55

No obstante, una desventaja de estos aditivos es su significativo color inherente. Tras la incorporación, estos aditivos que contienen boruro confieren al plástico transparente una coloración verde característica, que frecuentemente no es deseada, puesto que limita fuertemente el margen para un color neutral.

Para compensar el color inherente, a menudo se usan cantidades más grandes de otros colorantes, lo que, sin embargo, altera las propiedades ópticas de la composición y conduce a una transmisión claramente disminuida en la región visible. En particular esto no es deseado en acristalamientos de vehículos o inadmisible en casos especiales en los que la visión del conductor no se debe alterar.

Se ha demostrado que los aditivos absorbentes de IR del grupo de los volframatos disponen de una absorción inherente más baja en comparación con los absorbentes de IR inorgánicos a base de boruro conocidos del estado de la técnica en la región espectral visible y conducen a materiales termoplásticos con color inherente más bajo. Además poseen una amplia característica de absorción deseable en la región del NIR. En el caso de estos volframatos se trata de óxidos de volframio a base de WyOz (W = volframio, O = oxígeno; z/y = 2,20-2,99) o a base de MxWyOz (M = H,
He, metal alcalino, metal alcalinotérreo, tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1, z/y = 2,2-3,0).

La fabricación y el uso de estas sustancias en materiales termoplásticos es, en principio conocida y, por ejemplo, se describe en H. Takeda, K. Adachi, J. Am. Ceram. Soc. 90, 4059-4061, (2007), los documentos WO 2005037932, JP 2006219662, JP 2008024902, JP 2008150548, WO 2009/059901 y JP 2008214596.

La reducida coloración inherente de estos sistemas es ventajosa, puesto que, de este modo, se posibilita una gran libertad en el color para el producto final correspondiente. El color definitivo se consigue mediante adición de otros pigmentos o tintes. Además, las composiciones de policarbonato absorbentes de IR presentan una relación precio/rendimiento económicamente justificable e incluso interesante.

30 En principio los aditivos absorbentes de IR del grupo de los volframatos son adecuados debido a las ventajas descritas anteriormente para los termoplásticos transparentes como poli(metacrilato de metilo) y policarbonato. No obstante, se ha demostrado que estos aditivos en composiciones termoplásticas transparentes conducen a impresiones en color inesperadas con independencia de su color inherente.

La impresión de color de un objeto no transparente reside en la luz reflejada. Un objeto, que, por ejemplo, absorbe los componentes de onda larga de la luz se ve azul, puesto que se remiten las partes de ondas más cortas remanentes del espectro. Sin embargo, esta solicitud se refiere a objetos transparentes, como, por ejemplo, cristales de ventanas. Entre los objetos transparentes en este punto se habla de cuerpos que presentan una transmisión (inalterada, no envejecida) de al menos el 10 % y una turbiedad (haze) inferior al 3,0 %, preferentemente inferior al 2,5 %, más preferentemente inferior al 2,0 %, y especialmente preferentemente inferior al 1,5 %. En comparación con los objetos no transparentes, en los cuerpos transparentes normalmente no tiene prioridad el color remitido sino el transmitido. El objeto actúa entonces como un filtro del color. Para no alterar la transparencia del cristal, se usan preferentemente colorantes que se disuelven en la matriz polimérica o incluso presentan un tamaño de partícula tan bajo que no pueden provocar ninguna turbiedad, donde ninguna turbiedad significa, en el sentido de la presente invención, una turbiedad inferior al 3 % en un espesor de capa dado, medido según ASTM D1003.

De hecho, las partículas absorbentes de IR a base de volframato usadas no conducen a una turbiedad del elemento de acristalamiento correspondiente (turbiedad <3%).

No obstante, resultó que estas partículas, cuyo tamaño se encuentra preferentemente en el rango de nanómetros, a partir de una concentración concreta pueden producir efectos de dispersión en la matriz embebida con independencia del tipo y otras propiedades de partícula. Aunque esta dispersión afecta solamente de forma imperceptible a la transmisión y, con ello, a la transparencia del artículo, en parte varía fuertemente la impresión de color del artículo por la luz dispersada, en particular, en función del ángulo de visión.

Los aditivos absorbentes de IR del grupo de los volframatos, en consecuencia, conducen, en una pieza terminada, es decir, por ejemplo, en un cristal transparente, en condiciones de luz y ángulos de visión determinados, a reflejos del color no deseados. Por lo tanto, los cristales correspondientes, según la concentración usada del absorbente de IR inorgánico, muestran un brillo violeta. Esta impresión de color no resulta del color inherente de los pigmentos y absorbentes añadidos elegidos, sino que reside en los efectos de dispersión de las nanopartículas que se observan, en particular, en ángulos de observación entre 1 y 60°, que se encuentran fuera del ángulo de reflexión. Con esta

dispersión se puede afectar negativamente a la impresión de color total del artículo correspondiente, por ejemplo, un vehículo o un edificio.

El efecto de dispersión, como se describe frecuentemente, se percibe como una impresión de color azulada-violeta. Frecuentemente es deseable una impresión de color neutral, es decir, que la impresión de color natural no esté perturbada por los efectos de dispersión. Esto significa que el color generado por el efecto de dispersión debe estar, por un lado, relativamente cerca del punto acromático y, por otro lado, cerca del color inherente del componente de construcción.

5

10

40

50

55

Se debe subrayar que este efecto del color no resulta del color absorbido o transmitido normal. Este fenómeno solamente está provocado por la luz dispersada. Normalmente los tintes o pigmentos colorantes no influyen en este efecto del color. Solamente determinados aditivos, como, por ejemplo, los absorbentes de IR de nanoescala basados en volframato provocan este efecto. Además, se debe indicar que el efecto de dispersión solamente se intensifica en condiciones de luz determinadas y ángulos de visión definidos. Este es, por ejemplo, el caso en el que el artículo, preferentemente un cristal, se observa bajo buenas condiciones de luz, es decir, con radiación solar y en ángulos de observación entre 1 y 60°.

La dispersión azulada se genera por el aditivo de IR, que consiste en partículas finas. Estas partículas, que, en 15 promedio, presentan un tamaño, que se puede determinar, por ejemplo, mediante TEM (microscopía electrónica de transmisión), preferentemente menor de 200 nm, en particular, preferentemente menor de 100 nm, provocan un efecto de dispersión y también pueden, por lo tanto, conducir a impresiones en color no deseadas. Para minimizar este efecto, se ha podido disminuir el diámetro del tamaño de las partículas o limitar la cantidad de partículas en la 20 matriz. No obstante, esto es costoso, puesto que las partículas bien se deben moler muy finamente y existe el riesgo de reaglomeración o bien ya no se puede lograr el efecto deseado de la absorción IR en una muy baja concentración de partículas. Se conoce que las partículas finamente divididas pueden provocar la denominada dispersión de Rayleigh. Esta dispersión de Rayleigh se describe, por ejemplo, en C.F. Bohren, D. Huffman, Absorption and scattering of light by small particles. John Wiley, Nueva York 1983. El comportamiento de la dispersión de 25 nanopartículas a base de volframato todavía no ha sido descrito. Asimismo, los rangos de concentración, en los que se originan los efectos de dispersión de color descritos en una matriz termoplástica, todavía no se conocen. Las medidas que sirven para el debilitamiento del efecto descrito no han sido evidenciados a partir del estado de la técnica actual.

Además, son conocidos materiales de moldeo termoplásticos que contienen tanto absorbentes de IR como también pigmentos colorantes, entre otros, negros de humo, para tanto afectar a las propiedades absorbentes de calor como también al color. Las medidas para la reducción de la radiación dispersa provocada por las partículas absorbentes de IR a base de volframato no se han descrito en la literatura, como tampoco este efecto no deseado.

Las composiciones a base de policarbonato que contienen absorbentes de IR inorgánicos a base de volframato se describen en diferentes publicaciones.

35 Del documento WO 2007/008476 A1 son conocidos materiales de moldeo, que contienen absorbentes de IR a base de boruro y negros de humo especiales, donde se debe lograr un efecto sinérgico con respecto a las propiedades absorbentes de IR mediante la combinación de estos componentes.

El documento US2006/0251996 describe absorbentes de IR inorgánicos, entre otros también volframatos, que se pueden usar en combinación con otros pigmentos, por ejemplo, también negro de humo. Sin embargo, en el documento US 2006/0251996 no se describe el problema de la dispersión del color ni tampoco composiciones con una relación de absorbente de IR con respecto a negro de humo. En ninguno de los documentos descritos como estado de la técnica se describen efectos de dispersión o reflexión de absorbentes de IR inorgánicos y los problemas resultantes a partir de los mismos.

El objetivo de la presente invención, por lo tanto, ha sido proporcionar composiciones de policarbonato transparentes con ninguna o más baja turbiedad, de una buena absorción IR y efectos del color minimizados mediante dispersión, que no presente las desventajas de las composiciones conocidas del estado de la técnica.

Un objetivo adicional de la presente invención ha sido proporcionar cristales altamente absorbentes de IR con color inherente más bajo y transparencia más alta (transmisión > 10 %). Para la detección y medición de los efectos de dispersión, las muestras se miden bajo un ángulo de incidencia de 60° con respecto a la vertical con una fuente de luz puntual blanca iluminada con un bajo ángulo de apertura por debajo de 2° y la dispersión bajo un ángulo de reflexión de 30° a -80° con respecto a la vertical (véase la fig. 1). Además, se calculan las coordenadas cromáticas CIELAB L*, a*, b* con iluminante D65 y observador de 10° de acuerdo con ASTM E 308. Este sistema de colores se describe, por ejemplo, en Manfred Richter: Einführung in die Farbmetrik. 1984 ISBN 3-11-008209-8. Para la evaluación del color se usó el valor b* bajo un ángulo de reflexión de -10°. Este valor b* se denomina en adelante b* (60°), donde el valor de 60° se denomina ángulo de incidencia.

Las mediciones se llevaron a cabo con un goniofotómetro "Gon360-105" (Gon360 con espectrómetro simultáneo CAS 140) de la compañía Instrument Systems. En la fig. 1 se muestra la configuración de medida, donde

ES 2 547 433 T3

- 1 muestra,
- 2 fuente de luz blanca.
- 3 detector con análisis de coordenadas cromáticas.
- 4 luz irradiada a 60° con respecto a la normal (la perpendicular).
- 5 luz dispersada y reflejada,
 - 6 rango de ángulos en el que el detector mide el color, y
 - 7 dirección de incidencia perpendicular (dirección normal)

significan.

5

15

40

45

Además, la reflexión hemisférica de la muestra se mide de acuerdo con ASTM E 1331 y se calculan las coordenadas cromáticas CIELAB L*, a*, b* con iluminante D65 y observador de 10° de acuerdo con ASTM E 308. El valor b* correspondiente se denomina en adelante con b*(hemisférico).

Una medida de la magnitud del efecto de dispersión es entonces la medición del valor b* en reflexión (b* (60°)), en la que se mide la luz dispersada. Cuanto más cerca se encuentre b* (60°) de cero, más baja es la reflexión en la región azul. El valor b* (60°) de la luz reflejada bajo un ángulo de reflexión de 10° del cuerpo moldeado según la invención se encuentra preferentemente en el rango de -2,5 a 0,0, preferentemente del -2,0 a 0,0.

El límite de -2,5 o -2,0 para b* (60°) procede de la demanda de que para los cristales de coches es necesario un color lo más gris neutro posible que genere las nanopartículas, aunque siempre una dispersión azulada.

El valor absoluto del valor Δb^* , calculado a partir de la diferencia de $b^*(60^\circ)$ y de la reflexión hemisférica b^* (hemisférico), en el cuerpo moldeado según la invención es menor de 1,0.

El límite de Δb^* < 1,0 deriva de la diferencia de color detectable por el ojo humano de delta E (calculada de acuerdo con DIN 6174), que es menor de 1,0. Puesto que en el caso de esta dispersión se trata esencialmente de una dispersión azulada, aquí el cálculo simplifica la diferencia Δb^* , que se denomina parte azul de la luz.

En un análisis del comportamiento de la dispersión ha resultado que los efectos de dispersión no deseados son fuertemente dependientes de la concentración del absorbente de IR basado en volframato en la matriz polimérica.

- Las concentraciones reducidas, es decir, concentraciones por debajo de 0,003 % en peso (con respecto al contenido en sólidos en el volframato) no interfieren en la impresión de color, puesto que la dispersión de luz azul es relativamente baja (el valor b* (60°) se encuentra en el rango de 0,0 a -2,5 preferentemente entre 0,0 y-2,0), aunque también las composiciones con una concentración reducida semejante presentan una absorción IR insuficiente (T_{DS} >70%).
- 30 De forma sorprendente, se muestra que determinados pigmentos de nanoescala inorgánicos disminuyen el efecto de dispersión no deseado, en particular en concentraciones del absorbente de IR > 0,0030 % en peso (con respecto al contenido en sólidos en el volframato), sin afectar claramente a la transparencia y sin variar negativamente la impresión de color total (impresión de color neutral).
- Por el contrario, otros pigmentos y tintes son menos eficaces o ineficientes o distorsionan la impresión de color original o no son estables a largo plazo, como los colorantes orgánicos, y pueden conducir a efectos del color no deseados. Asimismo, el uso adicional de colorantes es costosa y, con ello, no económica.

Se ha encontrado que, en particular, determinados negros de humo, preferentemente negros de humo de nanoescala, reducen claramente el fenómeno descrito de una dispersión azulada en determinados rangos de concentración. Ha sido particularmente sorprendente que las ya bajas concentraciones en el rango de 0,0005 % en peso-0,0035 % en peso son suficientes para disminuir el efecto de dispersión.

Además, ha sido sorprendente que solamente determinadas relaciones de negro de humo con respecto al aditivo absorbente de IR a base de volframato disminuyen la radiación dispersada. A concentraciones altas de negro de humo disminuye drásticamente la transmisión (<10 %) y varía el color inherente de la composición, mientras que una concentración demasiado baja de negro de humo solamente tiene un efecto insuficiente. Esto se aplica a la concentración del absorbente de IR a base de volframato. De forma sorprendente, con ello se ha encontrado que solamente en un estrecho rango de concentraciones definido, tanto de absorbente de IR como también de negro de humo o una relación definida de estos componentes entre sí puede impedir los efectos del color no deseados por dispersión sin la alteración claramente negativa de otras propiedades físicas, como la transmisión y turbiedad o al menos reducirlos significativamente.

50 El objetivo se logra según la invención mediante una composición de polímero, que contiene

a) policarbonato,

15

35

40

- b) un absorbente de IR inorgánico del grupo de los compuestos de volframio con un diámetro de partícula menor de 200 nm y mayor de 5 nm del tipo
- b1) WyOz (W = volframio, O = oxígeno; z/y = 2,20-2,99); y/o
- b2) MxWyOz (M = H, He, metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal del grupo de las tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1,000; z/y = 2,2-3,0), donde como M son preferentes los elementos H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe y Sn, donde de ellos Cs es muy particularmente preferente. Son particularmente preferentes Ba_{0.3}WO₃, Tl_{0.33}WO₃, K_{0,33}WO₃, Rb_{0.33}WO₃, Na_{0.33}WO₃, Na_{0.75}WO₃, así como sus mezclas. En una forma de realización particular de la presente invención, es muy particularmente preferente el uso único de Cs_{0,33}WO₃ como absorbente de IR inorgánico. Son igualmente preferentes relaciones de Cs/W de 0,20 y 0,25; y/o
 - b3) Zn_wMxWyOz (M = al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en H, He, metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal del grupo de las tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1,000; z/y = 2,2-3,0; w = 0,001-0,015), donde como M son preferentes los elementos H, Cs, Rb, K, Tl, In, Ba, Li, Ca, Sr, Fe y Sn, donde de ellos Cs es muy particularmente preferente. Es todavía particularmente preferente Ba_{0,33}WO₃ impurificado con cinc, Tl_{0,33}WO₃, K_{0,33}WO₃, Rb_{0,33}WO₃, Cs_{0,33}WO₃, Na_{0,33}WO₃, Na_{0,75}WO₃ así como sus mezclas.
- En una forma de realización particular adicional de la presente invención, es muy particularmente preferente el uso único de Zn_wCs_{0,33}WO₃ (con w = 0,001-0,015) como absorbente de IR inorgánico. Son igualmente conocidos los compuestos con relaciones de Cs/W de 0,20 a 0,25.

Los compuestos de volframio mencionados anteriormente del tipo b1), b2) y b3) se denominan volframatos o volframato inorgánico en el marco de esta invención.

El volframato inorgánico absorbente de IR se dispersa preferentemente en una matriz orgánica. Los volframatos se usan preferentemente en una cantidad del 0,0075 % en peso-0,0750 % en peso, preferentemente el 0,0100 % en peso-0,0500 % en peso y particularmente preferente el 0,0125 % en peso-0,0375 % en peso calculada como porcentaje de sólidos de volframato en la composición total. En este contexto, el porcentaje de sólidos de volframato quiere decir que el volframato como sustancia pura, y no una suspensión u otra preparación, contiene la sustancia pura.

- c)al menos un negro de humo de nanoescala,
- El negro de humo de nanoescala se usa preferentemente en la composición según la invención en concentraciones del 0,0005 % en peso-0,0035 % en peso, preferentemente, en particular, de 0,0009 % en peso. -0,0030 % en peso y muy particularmente preferente en concentraciones del 0,0010 % en peso hasta el 0,0028 % en peso; y
 - d) opcionalmente aditivos, como estabilizantes, antioxidantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, colorantes, termoestabilizantes, estabilizantes de UV, o abrillantadores ópticos.

El objeto de la invención son, además, los usos según las reivindicaciones 10 y 11, así como el producto de múltiples capas según la reivindicación 12.

Los policarbonatos en el sentido de la presente invención son tanto homopolicarbonatos, como también copolicarbonatos; que pueden ser policarbonatos lineales o ramificados de modo conocido. Los policarbonatos particularmente preferentes son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,3-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

La fabricación de los policarbonatos se realiza de modo conocido a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, y si procede, terminadores de cadena y agentes de ramificación.

Las particularidades de la fabricación de policarbonatos se han registrado en muchas memorias descriptivas desde hace 40 años. Por ejemplo, aquí solamente se remite a "Chemistry and Physics of Polycarbonates" de Schnell, Polymer Reviews, Volume 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sidney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, H. Nouvertne', BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente a Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1,Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1992, páginas 117-299.

Para la fabricación de los policarbonatos son adecuados difenoles, por ejemplo, hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hi

diisopropilbencenos, ftalimidina procedente de derivados de isatina o fenolftaleína, así como sus compuestos alquilados en el anillo o halogenados en el anillo.

Los difenoles preferentes son 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Son particularmente preferentes los difenoles 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Estos y otros difenoles adecuados se describen en, por ejemplo, los documentos US-A 3 028 635, US-A 2 999 825, US-A 3 148 172, US-A 2 991 273, US-A 3 271 367, US-A 4 982 014 y US-A 2 999 846, en los documentos DE-A 1 570 703, DE-A 2063 050, DE-A 2 036 052, DE-A 2 211 956 y DE-A 3 832 396, en el documento FR-A 1 561 518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964", así como en los documentos JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 y JP-A 105550/1986.

En el caso de los homopolicarbonatos, solamente se usa un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se usan varios difenoles.

Los derivados de ácido carbónico adecuados son, por ejemplo, fosgeno o difenilcarbonato.

- Los terminadores de cadena adecuados que se pueden usar en la fabricación de los policarbonatos son tanto monofenoles, como también ácidos monocarboxílicos. Los monofenoles adecuados son el propio fenol, alquilfenoles, como cresoles, p-terc-butilfenol, cumilfenol, p-n-octilfenol, p-isooctilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halogenofenoles, como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, 2,4,6-triyodofenol, p-yodofenol, así como sus mezclas.
- 25 Los terminadores de cadena preferentes son fenol, cumilfenol y/o p-terc-butilfenol.

5

15

35

Los ácidos monocarboxílicos adecuados son, además, ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácido halogenobenzoicos. Los terminadores de cadena preferentes son, además, los fenoles que están sustituidos con tercbutilo una o más veces con restos alquilo C1 a C30, lineales o ramificados, preferentemente no sustituidos.

La cantidad de terminadores de cadena usada preferentemente es del 0,1 al 5 % en mol, con respecto a los moles de difenoles usados correspondientes. La adición de los terminadores de cadena se puede realizar antes, durante o después de la fosgenación. Los agentes de ramificación adecuados son los compuestos tri o más que trifuncionales conocidos en la química de los policarbonatos, en particular, aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Los agentes de ramificación adecuados son, por ejemplo, floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-hepten-2,4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5'-metil-bencil)-4-metifenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster del ácido hexa-(4(4-hidroxifenilisopropil)-fenil)-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-((4',4"-dihidroxitrifenil)-benceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro de cianuro y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

40 La cantidad de los agentes de ramificación usados dado el caso preferentemente es del 0,05 al 2,00 % en mol, con respecto a los moles de difenoles usados nuevamente correspondientes.

Los agentes de ramificación pueden disponerse bien con los difenoles y los terminadores de cadena en la fase acuosa alcalina, o añadirse en un disolvente orgánico antes de la fosgenación. En el caso de la transesterificación, los agentes de ramificación se usan junto con los difenoles.

- Los policarbonatos aromáticos de la presente invención poseen pesos moleculares medios Mw (determinados mediante cromatografía de permeación en gel y calibración con patrón de policarbonato) entre 5000 y 200.000, preferentemente entre 10.000 y 80.000 y particularmente preferentemente entre 15.000 y 40.000 (esto corresponde a pesos moleculares entre 12.000 y 330.000, preferentemente entre 20.000 y 135.000 y particularmente preferentemente entre 28.000 y 69.000 determinados mediante calibración con patrón de policarbonato)
- Las composiciones de polímero según la invención, además de los estabilizantes según la invención, opcionalmente pueden contener otros aditivos poliméricos habituales, como, por ejemplo, antioxidantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos, colorantes, termoestabilizantes, estabilizantes de UV, o abrillantadores ópticos en las cantidades habituales para los termoplásticos correspondientes, descritos en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5th Edition 2000, Hanser Verlag, Múnich, donde son

particularmente preferentes los colorantes de aditivos poliméricos adicionales habituales opcionalmente contenidos mencionados anteriormente en una forma de realización de la invención. Se usan preferentemente aditivos poliméricos adicionales in cantidades del 0 % en peso al 5 % en peso, más preferentemente del 0,1 % en peso al 1,0 % en peso, respectivamente con respecto a la cantidad de composiciones totales de polímero correspondientes. También son adecuadas mezclas de varios coadyuvantes.

El diámetro de partícula de los volframatos según la invención es menor de 200 nm, particularmente preferentemente menor de 100 nm, donde los diámetros de partícula son mayores de 5 nm, más preferentemente mayores de 10 nm y particularmente preferentemente mayores de 15 nm. Las partículas son permeables en la región visible del espectro, donde permeable significa que la absorción de estos absorbentes de IR es baja en la región visible de la luz en comparación con la absorción en la región de IR y el absorbente de IR no conduce a ninguna turbiedad aumentada clara o disminución clara de la transmisión (en la región visible del espectro) de la composición o del producto final correspondiente.

10

25

35

40

45

50

55

Los volframatos pueden presentar una estructura de volframio-bronce amorfa, cúbica, tretragonal o hexagonal, donde M representa preferentemente H, Cs, Rb, K, Tl, Ba, In, Li, Ca, Sr, Fe y Sn.

Para la fabricación de materiales de este tipo se mezclan, por ejemplo, trióxido de volframio, dióxido de volframio, un hidrato de un óxido de volframio, hexacloruro de volframio, volframato de amonio o ácido volfrámico y, dado el caso, otras sales que contienen el elemento M, como, por ejemplo, carbonato de cesio, en determinadas relaciones estequiométricas, de modo que las relaciones molares de los componentes individuales se reproducen mediante la fórmula MxWyOz. Esta mezcla se lleva a cabo seguidamente a temperaturas entre 100 °C y 850 °C en una atmósfera reductora, por ejemplo, una atmósfera de argón-hidrógeno, y finalmente el polvo obtenido se calienta a temperaturas entre 550 °C y 1200 °C en una atmósfera de gas inerte.

Para la fabricación de los absorbentes de IR inorgánicos según la invención las nanopartículas del absorbente de IR pueden mezclarse con los dispersantes descritos anteriormente y otros disolventes orgánicos, como, por ejemplo, tolueno, benceno o hidrocarburos aromáticos similares y molerse en molinos adecuados, como, por ejemplo, molinos de bolas, con la adición de von óxido de zirconio (por ejemplo, con un diámetro de 0,3 mm) para producir la distribución del tamaño de partícula deseado. Se obtienen las nanopartículas en forma de una dispersión. Dado el caso, después de moler se pueden añadir otros dispersantes. El disolvente se retira a temperaturas elevadas y presión reducida.

El tamaño (diámetro) de partícula se puede determinar con ayuda de espectroscopía electrónica de transmisión (TEM). Las mediciones de este tipo de nanopartículas-absorbentes de IR se describen, por ejemplo, en Adachi et ál., J. Am. Ceram. Soc. 2008, 91, -2902.

La fabricación de los volframatos según la invención se describe con precisión, por ejemplo, en el documento EP 1 801 815 y se pueden obtener comercialmente, por ejemplo, en la compañía Sumitomo Metal Mining Co., Ltd. (Japón) bajo la denominación YMDS 874. Para el uso en termoplásticos transparentes, se dispersan las partículas así obtenidas en una matriz orgánica, por ejemplo, en un acrilato, y, dado el caso, se muelen, como se describe anteriormente, en un molino usando excipientes adecuados, como, por ejemplo, dióxido de circonio y, dado el caso, usando disolventes orgánicos, como, por ejemplo, tolueno, benceno o hidrocarburos similares.

Los dispersantes basados en polímero adecuados son sobre todo dispersantes que presentan una alta transmisión de la luz, como, por ejemplo, poliacrilatos, poliuretanos, poliéteres, poliésteres o poliesteruretanos, así como polímeros procedentes de los mismos.

Como dispersantes son preferentes polímeros basados en poliacrilatos, poliéteres y poliéteres, donde como dispersantes estables a altas temperaturas son especialmente preferentes poliacrilatos como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo) y poliésteres. También se pueden usar mezclas de estos polímeros o también copolímeros a base de acrilato. Los excipientes de dispersión y procedimientos para la fabricación de von dispersiones de volframato se describen, por ejemplo, en el documento JP 2008214596, así como en Adachi et ál. J. Am. Ceram. Soc. 2007, 4059, 4061.

Para la presente invención, los dispersantes adecuados se pueden obtener comercialmente. En particular, son adecuados los dispersante a base de poliacrilato. Los dispersantes adecuados de este tipo se pueden obtener bajo los nombres comerciales EF-KA®, por ejemplo, EFKA® 4500 y EFKA® 4530 en Ciba Specialty Chemicals. Los dispersantes que contienen poliéster son igualmente adecuados. Se pueden obtener, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Solsperse®, por ejemplo, Solsperse® 22000, 24000SC, 26000, 27000 de Avecia. Además, se conocen dispersantes que contienen poliéter, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Dispar-lon® DA234 y DA325 de la compañía Kusumoto Chemicals. También son adecuados sistemas basados en poliuretano. Los sistemas basados en poliuretano se pueden obtener bajo los nombres comerciales EFKA® 4046, EFKA® 4047 de Ciba Specialty Chemicals. Texaphor® P60 y P63 respectivamente son nombres comerciales de Cognis.

La cantidad del absorbente de IR en el dispersante es del 0,2 % en peso al 50,0 % en peso, preferentemente 1,0 % en peso-40,0 % en peso, más preferentemente 5,0 % en peso-35,0 % en peso, y lo más preferentemente 10,0 % en peso-30,0 % en peso con respecto a la dispersión usada según la invención del absorbente de IR

inorgánico. En la composición total de la formulación de absorbente de IR lista para el uso pueden estar contenidos, además del absorbente de IR-sustancia pura y el dispersante, incluso otros excipientes, como, por ejemplo, dióxido de circonio, así como disolventes residuales, como, por ejemplo, tolueno, benceno o hidrocarburos aromáticos similares.

El volframato inorgánico absorbente de IR se dispersa preferentemente en una matriz orgánica. Los volframatos se usan en una cantidad del 0,0075 % en peso-0,0750 % en peso, preferentemente 0,0100 % en peso-0,0500 % en peso y especialmente preferentemente 0,0125 % en peso-0,0375 % en peso calculada como el porcentaje de sólidos de volframato en la composición total de polímero. En este contexto, el porcentaje de sólidos de volframato quiere decir que el volframato como sustancia pura, y no una suspensión u otra preparación, contiene la sustancia pura.

En una forma de realización adicional, opcionalmente se pueden usar adicionalmente otros absorbentes de IR además de los volframatos según la invención como absorbentes de IR, donde su porcentaje en cuanto a cantidad y/o rendimiento en una mezcla de este tipo se encuentra respectivamente, no obstante, por debajo de la de los volframatos descritos anteriormente. En este sentido, en el caso de mezclas, son preferentes composiciones que contengan de dos a cinco inclusive y, especialmente preferentemente, dos o tres absorbentes de IR diferentes. En una forma de realización particular de la presente invención, la composición de polímero según la invención no contiene ningún absorbente de IR inorgánico del tipo de los boruros de metal, como, por ejemplo, hexaboruro de lantano, LaB₆.

15

35

40

45

50

55

Se describen absorbentes de infrarrojo orgánicos adicionales adecuados por clases de sustancias, por ejemplo, en M. Matsuoka, Infrared Absorbing Dyes, Plenum Press, Nueva York, 1990. Son especialmente adecuados los absorbentes de infrarrojo de las clases de las ftalocianinas, de las naftalocianinas, de los complejos de metal, de los tintes azoicos, de las antraquinonas, de los derivados del ácido escuárico, de los tintes de imonio, de los perilenos, de los cuaterilenos así como de las polimetinas. De ellos, son muy especialmente adecuados ftalocianinas y naftalocianinas.

Debido a la solubilidad mejorada en termoplásticos, son preferentes las ftalocianinas y naftalocianinas con grupos laterales estéricamente voluminosos, como, por ejemplo, fenilo, fenoxi, alquilfenilo, alquilfenoxi, terc-butilo, (-S-fenilo), -NH-arilo, -NH-alquilo y grupos similares.

Además, se pueden añadir compuestos, como óxido de indio, que está impurificado con el 2 al 30 % at., preferentemente con el 4 al 12 % at. de estaño (ITO) o con el 10 al 70 % at. de flúor.

30 Es especialmente preferente la combinación con óxido de estaño como absorbente de IR adicional, que está impurificado con el 2 al 60 % at. de antimonio (ATO) o con el 10 al 70 % at. de flúor.

Además, el óxido de cinc es especialmente adecuado, que está impurificado con el 1 al 30 % at., preferentemente con el 2 al 10 % at. de aluminio o con el 2 al 30 % at. de indio o con el 2 al 30 % at. de galio. Son especialmente adecuadas las mezclas de los absorbentes de infrarrojo mencionados anteriormente, puesto que el experto en la técnica puede conseguir una optimización de la absorción en la región del infrarrojo cercano mediante una selección concreta, por ejemplo, mediante el uso de absorbentes con distintos máximos de absorción. La composición de polímero contiene al menos negro de humo. El negro de humo está presente preferentemente finamente dispersado en la matriz polimérica orgánica y es de nanoescala. Los negros de humo adecuados presentan un tamaño de partícula promedio inferior a 100 nanómetros (nm), más preferentemente inferior a 75 nm, todavía más preferentemente inferior a 50 nm y especialmente preferentemente inferior a 40 nm, donde el tamaño de partícula promedio es preferentemente mayor de 0,5 nm, más preferentemente mayor de 1 nm y especialmente preferentemente mayor de 5 nm.

En el sentido de la invención, los negros de humo adecuados se diferencian de los así llamados negros de humo conductores en que solamente presentan baja o ninguna conductividad eléctrica. Los negros de humo conductores presentan, en comparación con los negros de humo aquí usados, morfologías y superestructuras determinadas para alcanzar una alta conductividad. Por el contrario, los negros de humo de nanoescala aquí usados se dispersan muy bien en termoplásticos, de modo que apenas aparecen regiones contiguas del negro de humo a partir de las que podría resultar una conductividad correspondiente. Los negros de humo adecuados que se pueden obtener comercialmente y en el sentido de la invención, se pueden obtener bajo una pluralidad de nombres comerciales y formas, como gránulos o polvos. Por lo tanto los negros de humo adecuados se pueden obtener bajo los nombres comerciales BLACK PEARLS®, como gránulos procesados en húmedo bajo los nombres ELFTEX®, REGAL® y CSX®, y en una forma de apariencia en escamas bajo MONARCH®, ELF-TEX®, REGAL® y MOGUL®, todos de Cabot Corporation.

En una forma de realización particularmente preferente, los tipos de negro de humo presentan tamaños de partícula de 10-30 nm y preferentemente tienen una superficie de 35-138 m² por g (m²/g). El negro de humo puede estar tratado o no tratado, por lo tanto, el negro de humo se puede tratar con determinados gases, sílice, o sustancias orgánicas, como, por ejemplo, butil litio. Mediante un tratamiento de este tipo se puede conseguir una modificación o funcionalización de la superficie. Esto puede favorecer la compatibilidad con respecto a la matriz usada

correspondiente. Son particularmente preferentes los negros de humo que se comercializan bajo el nombre comercial BLACK PEARLS® (n.º CAS 1333-86-4).

El negro de humo de nanoescala se usa en la composición según la invención en concentraciones del 0,0005 % en peso-0,0035 % en peso, particularmente preferentemente del 0,0009 % en peso-0,0030 % en peso y muy particularmente preferentemente en concentraciones del 0,0010 % en peso al 0,0028 % en peso.

En una forma de realización preferente, la relación de absorbente de IR con respecto a negro de humo es de 250:1 a 2:1, preferentemente de 125:1 a 4:1, más preferente de 25:1 a 4:1, particularmente preferente de 15:1 a 7:1.

Las presentes concentraciones indicadas para negros de humo y absorbentes de IR se aplican preferentemente para piezas terminadas con espesores de 2 mm-8 mm, preferentemente 3,5-7,0 mm y especialmente preferentemente de 4 mm-6 mm. En el caso de espesores más altos o más reducidos, las concentraciones se ajustan por encima o debajo de forma correspondiente para evitar, por ejemplo, una turbiedad demasiado fuerte o un efecto demasiado bajo.

En una forma de realización particular, por ejemplo, es necesaria una alta rigidez torsional, por ejemplo, en aeronaves y vehículos ferroviarios pueden ser necesarios espesores de 8-20 mm. En este caso, deben ajustarse de forma correspondiente las concentraciones de los absorbentes de IR y del pigmento de nanoescala inorgánico, es decir, la concentración desciende con un espesor de capa creciente.

En una forma de realización particular, la composición de polímero contiene fosfinas especiales para la estabilización de los volframatos.

Los compuestos de fosfina en el sentido de la invención son, en conjunto, derivados orgánicos de fosfuro de hidrógeno (fosfina) y sales del mismo. Con respecto a la selección de las fosfinas, no existen limitaciones, donde los compuestos de fosfina están preferentemente seleccionados del grupo que comprende las fosfinas alifáticas, fosfinas aromáticas y fosfinas alifáticas-aromáticas.

Los compuestos de fosfina pueden ser fosfinas primarias, secundarias y terciarias. Preferentemente se usan fosfinas terciarias, donde son especialmente preferentes fosfinas aromáticas y más especialmente preferentes fosfinas aromáticas terciarias.

En una forma de realización preferente de la invención, se usan trifenilfosfina (TPP), trialquilfenilfosfina, bisdifenilfosfinoetano o una trinaftilfosfina, de las que trifenilfosfina es más especialmente preferente, o se usan mezclas de estas fosfinas.

Básicamente se pueden usar mezclas de distintas fosfinas.

5

10

15

20

30

40

45

50

En una forma de realización especial de la presente invención, se usan los compuestos de fosfina según la invención junto con un fosfito o un antioxidante fenólico o una mezcla de los dos últimos compuestos.

En una forma de realización más particular, se mezcla el absorbente de IR según la invención antes de la incorporación en la matriz polimérica termoplástica con el estabilizante de fosfina según la invención o una mezcla que contiene un compuesto de fosfina según la invención junto con un fosfito o un antioxidante fenólico o una mezcla de los dos últimos compuestos.

La fabricación y propiedades de los compuestos de fosfina son conocidos para el experto en la técnica y, por ejemplo, se describen en los documentos EP-A 0718 354 y "Ullmanns Enzyklopädie der Technischen Chemie", 4. Aufl., Bd. 18, S. 378-398 y Kirk-Othmer, 3. Aufl., Bd. 17, S. 527-534.

Con respecto a la cantidad de los compuestos de fosfina contenidos en la composición de polímero, no existen limitaciones. Preferentemente se usan las fosfinas en una cantidad del 0,0001 % en peso al 10,0000 % en peso, especialmente preferentemente del 0,01 % en peso al 0,20 % en peso, con respecto a la masa de la composición total de polímero. En una forma de realización particular de la presente invención, se usan las fosfinas en una cantidad del 0,05 % en peso al 0,15 % en peso con respecto a la masa de la composición total de polímero. En el caso de la cantidad de uso del compuesto de fosfina, se ha de tener en cuenta que en determinadas condiciones de procesamiento la sustancia se oxida en función de la temperatura y tiempo de residencia. La parte oxidada ya no estará disponible para la estabilización del absorbente de IR inorgánico a base de volframato. Por lo tanto, se ha de tener en cuenta en número de etapas de procesamiento y las condiciones del procedimiento correspondientes. Preferentemente la cantidad de compuesto de fosfina no oxidado en el producto final es >100 ppm, más preferentemente > 200 ppm.

Para estabilizar la matriz termoplástica, se pueden usar otros estabilizantes basados en fósforo, siempre que estos no afecten negativamente al efecto de la estabilización descrita anteriormente.

Aunque las fosfinas aparentemente estabilizan los volframatos absorbentes de IR, de forma sorprendente ha resultado que los fosfatos, ácido fosfórico y derivados de ácido fosfórico o estabilizantes correspondientes, que pueden incluir o formar estos compuestos, conducen a una descomposición más rápida y, con ello, a una reducción de la absorción IR.

Los estabilizantes adecuados son fosfitos o antioxidantes fenólicos o sus mezclas, que se pueden usar en combinación con las fosfinas descritas anteriormente sin los impactos negativos sobre la resistencia de los absorbentes de IR. Los productos adecuados que se pueden obtener comercialmente son, por ejemplo, Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butil-fenil)-fosfito) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butil-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol), bien individualmente o en combinación.

En una forma de realización preferente, la composición de polímero según la invención contiene además un absorbente de ultravioleta. Para el uso en la composición de polímero según la invención, los absorbentes de ultravioleta adecuados son compuestos que poseen una transmisión lo más baja posible por debajo de 400 nm y una transmisión lo más alta posible por encima de 400 nm. Los compuestos de este tipo y su fabricación se conocen en la literatura y se describen, por ejemplo, en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102 y EP-A 0 500 496. Para el uso en la composición según la invención son absorbentes de ultravioleta especialmente adecuados benzotriazoles, triazinas, benzofenonas y/o cianoacrilatos arilados.

Los absorbentes de ultravioleta especialmente adecuados son hidroxi-benzotriazoles, como 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbencil)-2'-hidroxi-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-hidroxi-5'-(tercotil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(terc-butil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano, (Ti-nuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol (Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), así como las benzofenonas 2,4-dihidroxibenzofenona (Chimasorb® 22, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) y 2-hidroxi-4-(octiloxi)-benzofenona (Chimassorb® 81, Ciba, Basel), ácido 2- propenoico, 2-ciano-3,3-difenil-, 2,2-bis[(2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]-metil]-1,3-propanodiil éster (9CI) (Uvi-nul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-ethilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazina (CGX UVA 006, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) o tetra-etil-2,2'-(1,4-fenilen-dimetiliden)-bismalonato (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

También se pueden usar mezclas de estos absorbentes de ultravioleta.

5

10

15

20

55

Con respecto a la cantidad del absorbente de ultravioleta contenido en la composición, no existen limitaciones especiales, siempre que estén garantizadas la absorción deseada de radiación UV, así como una transparencia suficiente del cuerpo moldeado fabricado a partir de la composición. Según una forma de realización preferente de la invención la composición contiene absorbente de ultravioleta en una cantidad del 0,05 % en peso al 20,00 % en peso, en particular del 0,07 % en peso al 10,00 % en peso y más particularmente preferente del 0,10 % en peso al 1,00 % en peso.

30 En una forma de realización particular de la presente invención, la composición de polímero está exenta de fosfatos, ácido fosfórico, derivados de ácido fosfórico o estabilizantes correspondientes que pueden incluir o formar estos compuestos.

Además del absorbente de IR inorgánico y el pigmento de nanoescala inorgánico, las composiciones según la invención contienen preferentemente otros colorantes para regular el color (en transmisión).

35 Como tintes o pigmentos adicionales se pueden usar, por ejemplo, pigmentos orgánicos e inorgánicos o tintes orgánicos o similares. Como pigmentos inorgánicos se pueden usar, por ejemplo, pigmentos que contienen azufre, como rojo de cadmio y amarillo de cadmio, pigmentos basados en ferrocianuro, como azul de Prusia, pigmentos de óxido, como dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro rojo, óxido de hierro negro, óxido de cromo, amarillo de titanio, marrón basado en hierro y cinc, verde basado en titanio y cobalto, azul de cobalto, negro basado en cobre y 40 cromo y negro basado en cobre y hierro o pigmentos basados en cromo, como amarillo de cromo. Los pigmentos o tintes orgánicos preferentes son, por ejemplo, tintes procedentes de ftalocianina, como azul de ftalocianina-cobre y verde de ftalocianina-cobre, tintes y pigmentos policíclicos condensados, como los basados en azo (por ejemplo, amarillo de níquel-azo), tintes azufre-índigo, basados en perinona, basados en perileno, procedentes de quinacridona, basados en dioxacina, basados en isoindolinona y derivados procedentes de quinoftalona, basados en 45 antraquinona, sistemas heterocíclicos etc. De estos, son preferentes los derivados de cianina, derivados de quinoleína, derivados de antraquinona, derivados de ftalocianina. Los ejemplos concretos de productos comerciales serían, por ejemplo, MACROLEX Blau RR ®, MA-CROLEX Violett 3R®, MACROLEX Violett B® (Lanxess AG, Alemania), Sumiplast Violett RR, Sumiplast Violett B, Sumiplast Blau OR, (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), Diaresin Violett D. Diaresin Blau G. Diaresin Blau N (Mitsubishi Chemical Corporation), Heliogen Blau o Heliogen Grün (BASF 50 AG, Alemania). Estos tintes se pueden usar en cantidades del 0,00001 % en peso al 1,00000 % en peso, preferentemente del 0,00010 % en peso al 0,10000 % en peso, y especialmente preferentemente 0,00050 % en peso al 0,05000 % en peso.

Los termoplásticos de la composición según la invención pueden contener, además, agentes de desmoldeo habituales. Los agentes de desmoldeo especialmente adecuados son, por ejemplo, tetraestearato de pentaeritrita (PETS) o monoestearato de glicerina (GMS).

Los procedimientos para la fabricación de las composiciones de polímero según la invención son conocidos para el experto en la técnica.

La fabricación las composiciones de polímero según la invención que contienen un policarbonato, un absorbente de IR inorgánico del grupo de los compuestos de volframio, un compuesto de fosfina y opcionalmente otros aditivos poliméricos habituales se realiza con procedimientos de incorporación actuales mediante combinación, mezcla y homogeneización de los componentes individuales, donde en particular la homogeneización tiene lugar preferentemente en el fundido bajo la acción de fuerzas de cizallamiento. Dado el caso, la combinación y mezcla se realiza antes de la homogeneización del fundido mediante el uso de premezclas en polvo.

También se pueden usar premezclas que se hayan preparado a partir de disoluciones los componentes de mezcla en disolventes adecuados, donde, dado el caso, se homogeneizan en disolución y el disolventes seguidamente se retira

10 En este sentido, en particular, los absorbentes de IR, compuestos de fosfina, absorbentes de ultravioleta y otros aditivos de la composición según la invención se pueden incorporar mediante procedimientos conocidos o como concentrado de color.

El uso de concentrados de color se usa preferentemente en particular para la incorporación del absorbente de IR, en particular, se usan los concentrados de color a base de policarbonato, en los que se han introducido los absorbentes de IR en forma de una formulación de absorbente de IR lista para el uso que contiene dispersantes, preferentemente dispersantes basados en poliacrilato, poliéter o poliéster, de estos preferentemente dispersantes estables a altas temperaturas, como un poliacrilato (homo o copolímero), como, por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), y/o poliéster o sus mezclas, que contiene, además, excipientes, como, por ejemplo, dióxido de circonio y, dado el caso, disolventes residuales, como, por ejemplo, tolueno, benceno o hidrocarburos aromáticos similares. Mediante el uso de estos concentrados de color en combinación con las formulaciones de absorbente de IR correspondientes se impide eficazmente una aglomeración del absorbente de IR en la composición de polímero.

En este contexto, la composición se puede combinar, mezclar, homogeinizar y seguidamente extrudir en dispositivos habituales, como extrusoras de husillo (por ejemplo, extrusora de husillo doble, ZSK), amasadoras, molinos Brabender o Banbury. Después de la extrusión, el extrudido se puede enfriar y triturar. También se pueden premezclar componentes individuales y posteriormente se añade el resto de materiales de partida individualmente o mezclados.

En una forma de realización particular, el absorbente de IR según la invención se mezcla antes de la incorporación en la matriz polimérica termoplástica y opcionalmente con un estabilizante de fosfina o una mezcla que contiene un compuesto de fosfina junto con un fosfito y/o un antioxidante fenólico o una mezcla de los dos últimos compuestos para dar un concentrado de color, donde el mezclado tiene lugar preferentemente en el fundido bajo la acción de fuerzas de cizallamiento (por ejemplo, en una amasadora o extrusora de husillo doble). Este procedimiento ofrece la ventaja de que el absorbente de IR está protegido durante la preparación y se evita un daño del mismo. Para la fabricación del concentrado de colores, se selecciona preferentemente el plástico termoplástico como matriz polimérica, que también representa el componente principal de la composición total de polímero final.

35 El concentrado de color así fabricado contiene

5

15

20

25

30

45

- a. el 85,00 % en peso-98,90 % en peso, preferentemente el 93,00 % en peso-98,90 % en peso de policarbonato;
- b. 0,10 % en peso-2,00 % en peso de volframato como absorbente de IR inorgánico, preferentemente Cs_{0.33}WO₃ o volframato impurificado con cinc; y
- c. el 1,00 % en peso-4,80 % en peso de dispersante;
 - d. opcionalmente el 0,00 % en peso-0,20 % en peso, preferentemente el 0,01 % en peso-0,10 % en peso de al menos un estabilizante seleccionado del grupo que comprende fosfinas, fosfitos y antioxidantes fenólicos, así como mezclas de estos estabilizantes:
 - e. opcionalmente el 0.001 % en peso-0,200 % en peso de negro de humo.
 - f. opcionalmente el 0,00 % en peso-8,00 % en peso de al menos un excipiente y/o aditivo adicional, como, por ejemplo, dióxido de circonio;

donde la suma de los componentes a-f asciende al 100 % en peso.

En una forma de realización preferente, el absorbente de IR inorgánico está presente en una matriz de acrilato. Una forma de realización preferente adicional proporciona trifenilfosfina (TPP) como estabilizante.

Las composiciones de polímero según la invención pueden procesarse en productos o cuerpos moldeados, en que, como se describe, inicialmente se extruden, por ejemplo, las composiciones de polímero en un granulado y este granulado se procesa de modo conocido mediante procedimientos adecuados en distintos productos o cuerpos moldeados.

En este contexto, las composiciones según la invención pueden transferirse, por ejemplo, mediante moldeo en caliente, hilado, moldeo por soplado, embutición, extrusión o moldeo por inyección en productos o cuerpos moldeados, objetos moldeados, como partes de juguetes, fibras, láminas, cintas, placas, como placas sólidas, placas de paredes múltiples, placas de doble pared o placas corrugadas, recipientes, tubos u otros perfiles. También es de interés el uso de sistemas de múltiples capas. El revestimiento se puede efectuar simultánea o inmediatamente después de la conformación del cuerpo base, por ejemplo, mediante coextrusión o moldeo por inyección de componentes múltiples. Sin embargo, el revestimiento también se puede efectuar sobre el cuerpo base conformado terminado, por ejemplo, mediante laminación con una película o mediante recubrimiento con una disolución.

Las placas de capa base y capa cobertora opcional/capas cobertoras opcionales se fabrican preferentemente mediante (co)extrusión.

Para la extrusión, la composición de polímero previamente tratada, por ejemplo, mediante secado, dado el caso, se conduce a la extrusora y se funde en el sistema de plastificación de la extrusora. Entonces, el fundido de plástico se presiona a través de una boquilla de ranura ancha o una boquilla para placas de paredes múltiples y así se deforma, se lleva a la forma definitiva deseada en la ranura entre rodillos de una calandria de glaseado y se forma de manera fija mediante enfriamiento mutuo en los rodillos de glaseado y aire circundante. Se ajustan las temperaturas necesarias para la extrusión de la composición de polímero, donde habitualmente se pueden seguir las indicaciones de producto. Si las composiciones de polímero contienen, por ejemplo, policarbonatos con viscosidad en fundido más alta, entonces estas normalmente se procesan a temperaturas de fusión de 260 °C a 350 °C, de modo correspondiente se ajustan las temperaturas del cilindro del cilindro de plastificación, así como las temperaturas de la boquilla.

15

20

25

30

35

Mediante el uso de una o varias extrusoras laterales y una boquilla de canales múltiples o, dado el caso, adaptadores de fundido adecuados antes de una boquilla de ranura ancha se pueden superponer fundidos termoplásticos de distinta composición unos encima de otros y, con ello, producir placas o láminas de múltiples capas (para la coextrusión véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 23 y EP-A 0 716 919, para los detalles de los procedimientos de adaptador y boquilla véase Johannaber/Ast:"Kunststoff Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 e ingeniería de plásticos en la sociedad: "Co-extrudierte Folien y Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen y Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990).

Los productos o cuerpos moldeados preferentes según la invención son placas, láminas, acristalamientos, por ejemplo, ventanas de coches, ventanas de vehículos ferroviarios y aeronaves, techos solares de coches, cubiertas o acristalamientos de edificios, que contienen las composiciones según la invención. En este sentido, además de placas sólidas, también se pueden usar placas de doble pared o placas de paredes múltiples. Como otros componentes del producto según la invención, además de las composiciones según la invención, por ejemplo, pueden estar contenidas otras partes de materiales en los productos según la invención. Por ejemplo, los acristalamientos pueden presentar materiales de sellado en el borde de los acristalamientos. Las cubiertas pueden presentar, por ejemplo, componentes metálicos, como tornillos, pasadores metálicos o similares, que pueden servir para la fijación o guía (en techos corredizos o plegables) de los elementos de cubierta. Además, otros materiales pueden unirse con las composiciones según la invención, por ejemplo, en moldeo por inyección de dos componentes. Por lo tanto, el componente de construcción correspondiente con propiedades absorbentes de IR se puede proporcionar con un borde, que, por ejemplo, sirve de unión.

- Los artículos a partir de la composición de la presente invención tienen valores de turbiedad inferiores al 3 %, preferentemente inferiores al 2,5 %, más preferentemente inferiores al 2,0 % y especialmente preferentemente inferiores al 1,5 %, una transmisión de al menos el 10 %. y un valor T_{DS} de preferentemente <70 % (T_{DS}:Direct Solar Transmittance; valores aplicables a una placa de muestra con color óptica de 4 mm. El cálculo de la transmisión total T_{DS} generalmente se lleva a cabo de acuerdo con ISO 13837, computational convention "A").
- En una forma de realización particular, se recubren los artículos a partir de la composición de la presente invención. Estos recubrimientos sirven de protección del material termoplástico frente al desgaste (por ejemplo, daño por la luz del sol), así como frente a la alteración mecánica de la superficie (por ejemplo, arañazos) y, con ello, aumenta la resistencia del artículo equipado correspondiente.
- Se conoce que el policarbonato se puede proteger frente a la radiación UV mediante distintos recubrimientos.

 Habitualmente estos recubrimientos contienen absorbentes de UV. Estas capas aumentan, de la misma manera, la resistencia a rayaduras del artículo correspondiente. Los artículos de la presente invención pueden contener sistemas de única o múltiples capas. Pueden estar recubriertos por uno o ambos lados. En una forma de realización preferente, el artículo comporta una laca resistente a rayaduras que contiene absorbente de UV. En una forma de realización particular, el producto de múltiples capas contiene al menos una capa que contiene la composición según la invención, al menos una capa protectora de UV y opcionalmente un recubrimiento resistente a rayaduras.

En el caso del materiales de acristalamiento, el artículo comporta al menos un recubrimiento antirreflectante o resistente a rayaduras en al menos un lado.

La fabricación del recubrimiento, por ejemplo, de un recubrimiento antirreflectante, se puede realizar a través de distintos procedimientos. Por ejemplo, se puede realizar un recubrimiento a través de distintos procedimientos de metalización al vacío, por ejemplo, a través de procedimientos de chorro electrónico, calentamiento por resistencia, así como a través de deposición de plasma o distintos procedimientos de pulverización catódica, como pulverización catódica de alta frecuencia, pulverización catódica por magnetrón, pulverización catódica con haz de iones, etc., recubrimiento iónico mediante procedimientos DC, RF, HCD, recubrimiento iónico reactivo, etc. o deposición química en fase gaseosa. Además, se puede aplicar un recubrimiento antirreflectante a partir de una solución. Por lo tanto, se puede fabricar una solución de recubrimiento correspondiente a través de una dispersión de un óxido de metal con alto índice de refracción, como ZrO₂, TiO₂ Sb₂O₅ o WO₃ en una laca basada en silicona, que es adecuada para el recubrimiento de artículos de plástico y se puede curar térmicamente o en función de UV.

Se conocen distintos procedimientos para fabricar un recubrimiento resistente a rayaduras en artículos de plástico. Por ejemplo, se pueden usar lacas epoxi, acrílicas, basadas en polisiloxalano, gel de sílice coloidal, u orgánicas/inorgánicas (sistemas híbridos). Estos sistemas se pueden aplicar a través de, por ejemplo, procedimientos de sumersión, recubrimiento por rotación, procedimientos de pulverización, o recubrimiento en fluido. El curado se puede realizar térmicamente o mediante radiación UV. Se pueden usar sistemas de única o múltiples capas. El recubrimiento resistente a rayaduras se puede aplicar, por ejemplo, directamente o después del procesamiento de la superficie del sustrato con una pintura de fondo (prelacado). Además, se puede aplicar un recubrimiento resistente a rayaduras a través de procedimientos de polimerización basados en plasma, por ejemplo, a través de plasma-SiO2. Asimismo, los recubrimientos antirreflectantes o antivaho se pueden fabricar a través de procedimientos por plasma. Además, es posible aplicar un recubrimiento resistente a rayaduras en los cuerpos moldeados resultantes a través de determinados procesos de moldeo por inyección, como, por ejemplo, la inyección trasera de láminas tratadas en la superficie. En la capa resistente a rayaduras, pueden estar presentes distintos aditivos, como, por ejemplo, absorbentes de UV, procedentes de, por ejemplo, triazoles o triazinas. Además, pueden estar contenidos absorbentes de IR de naturaleza orgánica o inorgánica. Estos aditivos pueden estar contenidos en la propia laca resistente a rayaduras o en la capa de prelacado. El espesor de la capa resistente a rayaduras es de 1-20 mm, preferentemente 2-15 mm. Por debajo de 1 mm, la resistencia de la capa resistente a rayaduras es insuficiente. Por encima de 20 mm aparecen más frecuentemente rasquños en la laca. El material base según la invención que se describe en la presente invención se proporciona preferentemente después del acabado del artículo de moldeo por inyección con una de las capas antirreflectante o resistente a rayaduras, puesto que el campo de uso preferente se encuentra en el campo de acristalamiento de ventanas o automóviles.

Para los policarbonatos se usa preferentemente un prelacado que contiene absorbente de UV para mejorar la adhesión de la laca resistente a rayaduras. El prelacado puede contener otros estabilizantes como, por ejemplo, sistemas HALS (estabilizantes a base de aminas estéricamente impedidas), agentes de unión, modificadores de flujo. La resina correspondiente se puede seleccionar a partir de una pluralidad de materiales y se describe, por ejemplo, en Ullmann's Encylopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, vol. A18, págs. 368-426,VCH, Weinheim 199. Se pueden usar sistemas basados en poliacrilatos, poliuretanos, fenoles, melamina, epoxi y resina acídica o mezclas de estos sistemas. La resina generalmente se disuelve en disolventes adecuados, frecuentemente en alcoholes. Dependiendo de la resina seleccionada, se puede realizar el curado a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Preferentemente se usan temperaturas entre 50 °C y 130 °C, frecuentemente después de esto la mayoría del disolvente se retira brevemente a temperatura ambiente. Los sistemas que se pueden obtener comercialmente son, por ejemplo, SHP470, SHP470FT2050 y SHP401 de la compañía Momentive Performance Materials. Los recubrimientos de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 6350512 B1, US 5869185, EP 1308084, WO 2006/108520.

Las lacas resistentes a rayaduras (Hard-Coat) están compuestas preferentemente a partir de siloxanos y contienen preferentemente absorbentes de UV. Se aplican preferentemente a través de procedimientos en fluido o de sumersión. El curado se realiza a temperaturas de 50 °C-130 °C. Los sistemas que se pueden obtener comercialmente son, por ejemplo, AS4000, SHC5020 y AS4700 de Momentive Performance Materials. Los sistemas de este tipo se describen, por ejemplo, en los documentos US 5041313, DE 3121385, US 5391795, WO 2008/109072. La síntesis de estos materiales se realiza generalmente a través de condensación de alkoxi- y/o alquilalcoxisilanos bajo catálisis ácida o básica. Opcionalmente se pueden incorporar nanopartículas. Los disolventes preferentes son alcoholes, como butanol, isopropanol, metanol, etanol y sus mezclas.

En lugar de combinaciones de prelacado/recubrimiento resistente a rayaduras, se pueden usar sistemas híbridos monocomponente. Estos se describen, por ejemplo, en los documentos EP0570165 o WO 2008/071363 o DE 2804283. Los sistemas híbridos que se pueden obtener comercialmente se pueden obtener, por ejemplo, bajo los nombres PHC587 o UVHC 3000 de Momentive Performance Materials.

55 Ejemplos

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

A continuación, la invención se describe en detalle con referencia a los ejemplos de realización, donde se aplican los procedimientos de determinación aquí descritos para todos los tamaños correspondientes en la presente invención, siempre que no se haya descrito de otro modo.

La determinación de la tasa de volumen en fundido (MVR) se realiza de acuerdo con ISO 1133 (a 300 °C; 1,2 kg).

Medición del efecto de dispersión:

La medición del color se realiza en reflexión y se lleva a cabo como sigue:

La muestra se ilumina bajo un ángulo de incidencia de 60° con respecto a la vertical con una fuente de luz puntual blanca y la dispersión se mide bajo un ángulo de reflexión de 30° a -80° con respecto a la vertical y se calculan las coordenadas cromáticas CIELAB L*, a*, b* con iluminante D65 y observador de 10° (véase la FIG.1) de acuerdo con ASTM E 308. Dieses sistema de colores se describe, por ejemplo, en Manfred Richter: Einführung in die Farbmetrik. 1984 ISBN 3-11-008209-8. Para la evaluación del color se usa el valor b* (60°) b* en un observador de 10° (en adelante llamado b* (60°)).

Las mediciones se llevaron a cabo con un goniofotómetro "Gon360-105" (Gon360 con espectrómetro simultáneo CAS 140) de la compañía Instrument Systems.

Reflexión hemisférica (b* hemisférico)

La reflexión hemisférica de la muestra medida de acuerdo con ASTM E 1331 y las coordenadas cromáticas CIELAB L*, a*, b* calculadas con iluminante D65 y observador de 10° de acuerdo con ASTM E 308. En la tabla se indica el valor (hemisférico) b* correspondiente.

15 Δb*: Valor absoluto de la diferencia de b* (60°) y b* (hemisférico).

Determinación del valor T_{DS} (Direct Solar Transmittance):

Las mediciones de transmisión y reflexión se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 con esfera fotométrica (es decir, la determinación de la transmisión total tanto mediante medición de la transmisión difusa y directa como de la reflexión difusa y directa). Todos los valores se determinaron desde 320 nm a 2300 nm.

20 El cálculo de la transmisión total T_{DS} se llevó a cabo de acuerdo con ISO 13837, computational convention "A".

Transmisión de la luz/turbiedad visuales:

Las mediciones de transmisión se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900 con esfera fotométrica (es decir, la determinación de la transmisión total tanto mediante medición de la transmisión difusa y directa como de la reflexión difusa y directa) según ASTMD1003.

25 Materiales:

5

Para la fabricación de la muestras se usa policarbonato exento de aditivos Makrolon 2608 (policarbonato de bisfenol-A lineal) de la compañía Bayer MaterialScience con un índice de volumen en fundido (MVR) de 12 cm³/10 min a 300 °C y 1,2 kg de carga según ISO 1133.

Como absorbente de IR se usa volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (YMDS 874 de la compañía Sumitomo Metal Mining, Japón). El producto se encuentra en forma de una dispersión de acrilato. Los datos de peso en los ejemplos se refieren al volframato de cesio como sustancia pura, donde el contenido en sólidos en el volframato de cesio en la dispersión comercial usada es del 25 % en peso.

Como negro de humo de nanoescala (tamaño de partícula de aproximadamente 17 nm) se usa Black Pearls® 800 de la compañía Cabot Corp.

35 Preparación:

La composición de los aditivos se realiza en una extrusora de husillo doble de la compañía KrausMaffei Berstorff TYP ZE25 a una temperatura de la carcasa de 260 °C o a una temperatura de fusión de 270 °C y una frecuencia de giro de 100 Upm con las cantidades de aditivos indicadas en la tabla 1.

Muestras:

40 El granulado se seca a vacío a 120 °C durante 3 horas y seguidamente se procesa en una máquina de moldeo por inyección del tipo Arburg 370 con una unidad de inyección de 25 a una temperatura de fusión de 300 °C y una temperatura del molde de 90 °C en placas de muestra con color con las dimensiones 60 mm x 40 mm x 4 mm).

Ejemplo 1 (ejemplo comparativo)

Makroion® 2608 se prepara sin otros aditivos como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0013 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,005 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 3 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0025 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,01 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 4 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,005 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,02 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 5 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,005 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,02 % en peso de dispersión de YMDS 874) y el 0,0003 % en peso de Black Pearls 800 como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 6 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0075 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,04 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

20 Ejemplo 7 (ejemplo comparativo)

15

35

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,01 % en peso de volframato de cesio, $Cs_{0,33}WO_3$, (correspondiente al 0,03 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 8 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0125 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,05 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 9 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,025 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,1 % en peso de dispersión de YMDS 874) como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 10 (ejemplo comparativo)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0125 % en peso de volframato de cesio, Cs_{0,33}WO₃, (correspondiente al 0,05 % en peso de dispersión de YMDS 874) y el 0,0003 % en peso de Black Pearls 800 como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

Ejemplo 11 (según la invención)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,0125% en peso de volframato de cesio, $Cs_{0,33}WO_3$, (correspondiente al 0,05% en peso de dispersión de YMDS 874) y el 0,001% en peso de Black Pearls 800 como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

40 Ejemplo 12 (según la invención)

Makrolon[®] 2608 se prepara con el 0,025 % en peso de volframato de cesio, $Cs_{0,33}WO_3$, (correspondiente al 0,1 % en peso de dispersión de YMDS 874) y el 0,003 % en peso Black de Pearls 800 como se describe anteriormente. Los resultados de las mediciones ópticas se enumeran en la tabla 1.

6,62 76,5 22,9 6,09 41,9 10,2 56,2 42,7 49,1 % Transmisión de la luz [%] Turbiedad 8,0 , 0, 0,5 3,5 0, <u>4</u> Tabla 1: Variación del efecto de dispersión por diferentes absorbentes de IR/ combinaciones de negro de humo 88,5 8,78 86,2 81,2 89,2 73,4 84,7 73,7 69,2 4,4 83,1 48,1 ^d∆ ر, ر % <u>4</u>, b* (hemisférico) 6,0 -0,5 -3,2 9'0-Contenido en sólidos en Cs_{0,33}WO₃ [% en Negro de humo [% b* (60°) -1,2 -2,5 -1,6 -2,3 -3,0 9,6--0,4 4,0 -3,5 -,7 -2,0 -5,7 0,0010 0,0003 0,0003 0,0030 0 0 0 0 0 0 0 0,0013 0,00050 0,0075 0,0100 0,0125 0,0025 0,00050 0,0250 0,0125 0,0125 0,0250 1 Según la invención 12 Según la invención N.º de ejemplo 10 Comparativo 2 Comparativo 3 Comparativo 4 Comparativo 5 Comparativo 6 Comparativo 7 Comparativo 8 Comparativo 9 Comparativo 1 Comparativo

ES 2 547 433 T3

Los ejemplos según la invención muestran que mediante la adición de cantidades específicas de negro de humo de nanoescala se reduce el valor b* (60°) y, con ello, el grado del efecto de dispersión no deseado.

Los ejemplos 2 y 3 (ejemplos comparativos) muestran que las cantidades de uso de absorbentes de IR inorgánicos no varían claramente el valor b* (60°). Además las composiciones de estos ejemplos únicamente presentan una protección frente a IR (valor T_{DS} demasiado alto) insuficiente.

5

10

Los ejemplos comparativos 5 y 10 muestran que determinadas cantidades bajas de negro de humo de nanoescala no limitan lo suficiente el efecto de dispersión, es decir, el valor b*60° y/o \(\Delta b* \) no se pueden variar en el intervalo deseado mediante la adición del pigmento. No obstante, se reconoce que, a diferencia del ejemplo 5, en el ejemplo comparativo 10 el valor b* (60°) claramente aumenta fuertemente, es decir, se desplaza en la dirección 0, a pesar de que se usa la misma concentración de pigmento de nanoescala. Incluso cuando no se alcanza la variación del valor b* (60°) en el ejemplo 10, estos ejemplos muestran que la variación del efecto de dispersión por el pigmento de nanoescala no se realiza de manera evidente, sino, más bien, sorprendente.

Los ejemplos 11 y 12 según la invención muestran que se reduce significativamente el efecto de dispersión frente a los ejemplos comparativos 8 y 9, en los que se usaron cantidades comparables de volframato. Además, ya no es reconocible la diferencia del brillo azulado generado por el efecto de dispersión y del color inherente reflejado (Δb* es menor de 1).

REIVINDICACIONES

- 1. Composición de polímero, que contiene
 - a. policarbonato;

5

20

- b. al menos un absorbente de IR inorgánico del grupo de los volframatos con un diámetro de partícula de menos de 200 nm y mayor de 5 nm en un porcentaje del 0,0075 % en peso-0,0750 % en peso, calculado como el porcentaje de sólidos en el volframato en la composición total de polímero; y
- c. al menos un pigmento de nanoescala inorgánico en un porcentaje del 0,0005 % en peso-0,0035 % en peso con respecto a la composición total, donde el pigmento de nanoescala inorgánico es negro de humo con un tamaño de partícula medio < 100 nm; y
- 10 d. opcionalmente otros aditivos adicionales
 - 2. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación de b) con respecto a c) es de 250:1 a 2:1.
 - 3. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la relación de b) con respecto a c) es de 15:1 a 7:1.
- 4. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el absorbente de infrarrojo está seleccionado del grupo que comprende compuestos de volframio del tipo
 - b1) WyOz con W = volframio, O = oxígeno; y z/y = 2,20-2,99; y/o
 - b2) MxWyOz con M = H, He, metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal del grupo de las tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Zn, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0,001-1,000; y z/y = 2,2-3,0, así como sus mezclas; y/o
 - b3) $Zn_wMxWyOz$ con M = al menos un elemento seleccionado del grupo que consiste en H, He, metal alcalino, metal alcalinotérreo, metal del grupo de las tierras raras, Mg, Zr, Cr, Mn, Fe, Ru, Co, Rh, Ir, Ni, Pd, Pt, Cu, Ag, Au, Cd, Al, Ga, In, Tl, Si, Ge, Sn, Pb, Sb, B, F, P, S, Se, Br, Te, Ti, Nb, V, Mo, Ta, Re, Be, Hf, Os, Bi; x/y = 0.001-1.000; z/y = 2.2-3.0; y = 0.001-0.015, así como sus mezclas.
- 5. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que la composición contiene adicionalmente trifenilfosfina como estabilizante para la estabilización del absorbente de IR.
 - 6. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que como estabilizante para la estabilización del absorbente de IR se usa una mezcla de fosfina, fosfito y antioxidante fenólico.
- 7. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el negro de humo presenta una superficie de 30 35-138 m²/q.
 - 8. Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el componente d) está seleccionado del grupo que contiene, absorbentes de ultravioleta, colorantes, agentes de desmoldeo, agentes ignífugos y termoestabilizantes.
 - 9. Composición de acuerdo con la reivindicación 1 con un valor b* (60°) de -2,5 a 0,0.
- 35 10. Uso de un negro de humo con un tamaño de partícula medio < 100 nm para la disminución de la dispersión generada por los volframatos de nanoescala con un diámetro de partícula menor de 200 nm y mayor de 5 nm en una composición de policarbonato.
 - 11. Uso de una composición de polímero de acuerdo con la reivindicación 1 para la fabricación de acristalamientos de automóviles, vehículos ferroviarios, aeronaves y arquitecturas.
- 40 12. Producto de múltiples capas que contiene
 - al menos una capa fabricada a partir de una composición de acuerdo con la reivindicación 1,
 - al menos una capa protectora de UV, y
 - opcionalmente un recubrimiento resistente a rayaduras.

FIG 1

