

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 813**

51 Int. Cl.:

B32B 17/10 (2006.01)

C03C 17/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.12.2012 PCT/EP2012/076197**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO13124017**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2012 E 12813338 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2817149**

54 Título: **Estructura multicapa como reflector con estabilidad mecánica elevada**

30 Prioridad:

20.02.2012 US 201213400159

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

13.12.2016

73 Titular/es:

COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)

Kaiser-Wilhelm-Allee 60

51373 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:

OSER, RAFAEL y

KUHMANN, TIMO

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 593 813 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

Estructura multicapa como reflector con estabilidad mecánica elevada

- 5 La presente invención se refiere a una estructura multicapa para su aplicación como espejo/reflector, en el sector de la CPV (*concentrating photovoltaics* (fotovoltaica de concentración)) y CSP (*concentrating solar power* (energía solar de concentración)). La estructura multicapa contiene una capa de sustrato, una capa de barrera, una capa de reflector metálica, una capa oxidica opcional y una capa adicional, que puede ser una capa de polímero de plasma o una capa de óxido de metal de alto índice de refracción. Además, la estructura descrita anteriormente se protege mediante un sistema de capa de cubierta de acuerdo con la invención frente a influencias medioambientales y a sollicitación mecánica.
- 10 Los espejos de plata para aplicaciones en el sector de CPV y CSP son ya conocidos.
- El documento WO 2000007818 describe espejos de plata a base de un sustrato polimérico con una capa de plata aplicada directamente sobre el mismo, que está superpuesta a su vez por una capa protectora polimérica aplicada sobre la misma y unida firmemente con la misma. Sobre esta capa de polímero está aplicada una película polimérica absorbidora de UV.
- 15 El documento US 6078425 describe espejos multicapa que contienen capas reflexivas de aluminio y plata, depositándose una capa de adherencia de níquel y/o de aleaciones de cromo o nitruros sobre la superficie de aluminio. La capa de plata se protege mediante una capa de níquel y/o aleaciones de cromo o nitruros y una o varias capas de óxidos de metal.
- 20 Partiendo de los sistemas conocidos que están contruidos a partir de una capa de metal (Al o Cu), una capa de reflexión de plata, o bien una capa protectora transparente de óxido de aluminio o una capa de nitruro de silicio con SiO₂ aplicado sobre la misma y capas de óxido de tantalio, en Society of Vacuum Coaters (2009), 52^a, 473-477 se sustituirá el sistema de capa protectora complejo, para realizar una producción en masa por medio de instalaciones de metalización de ciclo corto. En este sentido las estructuras de capa producidas dispondrán, ahora como antes, de una reflectividad suficiente y propiedades a la intemperie suficientes.
- 25 Society of Vacuum Coaters (2009), 52^a, 473-477 divulga por lo tanto estructuras multicapa especiales con reflectividad elevada y estabilidad a la intemperie elevada. En este caso se describen estructuras de capa que presentan un sustrato de plástico, una capa de metal, un reflector de plata aplicado sobre la misma y una Topcoat (recubrimiento superior) de siloxano de plasma. Sin embargo, en este caso no se consiguen los requisitos planteados de la estructura descrita.
- 30 A partir de Concentrating Photovoltaic Conference 7 (CPV 7), Las Vegas, abril de 2011 se conoce la necesidad de, para aplicaciones de CPV, poner a disposición espejos de plata de alta reflexión con alta longevidad. En este contexto se plantean en general distintos planteamientos para la solución. A este respecto se planteó entre otros un sistema que tiene la siguiente estructura general: sustrato, metal, reflector de plata, óxido de metal, HMDSO.
- 35 En SVC/Society of Vacuum Coaters 2009, Optics 021 se lleva a cabo el recubrimiento por plasma como procedimiento sencillo para la producción de sistemas multicapas reflectantes metálicos y resistentes a la corrosión y ensayos. Se describe que según este procedimiento hasta el momento no se ha utilizado ninguna capa protectora de óxido de aluminio en los recubrimientos de ciclo corto descritos anteriormente.
- 40 Para la aplicación de reflectores en el sector de CPV y CSP no es suficiente el perfil de propiedades de los sistemas mencionados anteriormente, sin embargo en particular con respecto a la obtención de una alta reflectividad durante la vida útil en el uso exterior. En particular, ahora como antes, no se ha resuelto aún de manera satisfactoria para un uso comercial la influencia negativa de la reflectividad por la corrosión debida a la intemperie reforzada. Además estos sistemas multicapa deberán poder producirse de manera sencilla y económica en un gran número de piezas.
- 45 A las formas de realización mencionadas anteriormente es común que los espejos de plata de este tipo se cubran por regla general en el lado frontal con una placa de vidrio, para proteger la estructura que se encuentra por debajo del reflector frente a influencias exteriores tales como la intemperie o sollicitación mecánica mediante desgaste. Según el grosor y el tipo de la placa de vidrio usada, se reduce la reflectividad del reflector, mediante lo cual las estructuras de este tipo pierden efectividad y con ello rentabilidad. Además prescindir de una placa de vidrio ofrece una mayor libertad de diseño para el conjunto del elemento constructivo resultante.
- 50 El material compuesto de reflector y placa de vidrio se sella adicionalmente en el borde para impedir una penetración de humedad y por lo tanto la corrosión de la capa reflectante. Además se reduce la reflectividad de la estructura por el agua adherida en el espacio intermedio entre reflector y placa de vidrio. Para el sellado de la estructura son necesarias etapas de trabajo adicionales, que aumentan adicionalmente los costes de la estructura.
- 55 Es objetivo de la presente invención por lo tanto, poner a disposición un sistema multicapa que disponga de una reflectividad alta de manera constante a lo largo del ciclo de vida, no debiendo ya protegerse el reflector resultante mediante una placa de vidrio frente a influencias externas. La capa reflectante se encuentra en este sentido sobre un

soporte y está orientada directamente al sol. La radiación incidente se refleja de este modo directamente sin atravesar el material de soporte. Las disposiciones de reflector de este tipo se denominan *first surface mirrors* (espejos de primera superficie).

5 Además el sistema multicapa presenta una alta estabilidad de forma, una baja formación de grietas así como una baja rugosidad superficial y satisface de este modo los requisitos de la norma DIN EN 62108 con respecto a la estabilidad frente a cambios ambientales (capítulos 10.6, 10.7 y 10.8).

10 El objetivo se resolvió mediante una estructura multicapa de acuerdo con la invención, que comprende una capa de sustrato A, una capa de barrera B, una capa de reflector metálica C, una capa opcional D, una capa de polímero de plasma E así como una capa de cubierta que contiene constituyentes inorgánicos y la capa de cubierta no contiene ningún absorbedor UV.

Es por lo tanto objeto de la presente invención una estructura multicapa que contiene las siguientes capas:

capa A: una capa de sustrato, seleccionada de un plástico termoplástico, metal o vidrio

capa B: una capa de barrera, seleccionada de titanio o del grupo de los metales nobles, siendo oro, paladio, platino, vanadio, tantalio, metales nobles preferidos,

15 capa C: capa de reflector metálica, preferentemente de plata o de aleaciones de plata, presentando la aleación de plata porcentajes inferiores al 10% en peso de oro, platino, paladio y/o titanio, así como aluminio,

capa D: opcionalmente una capa oxidica, seleccionada de óxido de aluminio (AlOx), dióxido de titanio, SiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, Nb₂O₅ y de HfO

capa E:

20 a) capa de polímero de plasma (capa protectora frente a la corrosión) depositada a partir de precursores de siloxano; por ejemplo y preferentemente se mencionan hexametildisiloxano (HMDSO), octametilciclotetrasilosano (OMCTS), octametiltrisiloxano (OMTS), tetraetilortosilano (TEOS) y tetrametildisiloxano (TMDSO), decametilciclopentasiloxano (DMDMS), hexametilciclotrisiloxano (HMCTS), trimetoximetilsilano (TMOMS), tetrametilciclotetrasiloxano (TMCTS); se prefiere especialmente HMDSO,

25 o en el caso de que la capa D sea de óxido de aluminio o SiO₂ la capa E es

b) una capa de óxido de metal de alto índice de refracción, pudiendo ser los óxidos de metal seleccionados de dióxido de titanio, SiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, Nb₂O₅ y de HfO o SiO₂ y opcionalmente puede estar aplicada una capa adicional según la capa E (a), es decir una capa de polímero de plasma.

30 Capa F:

(en adelante denominada también capa de cubierta inorgánica) siendo la capa F lacas sol-gel, que se producen mediante hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y un organoalcoxisilano y un alcoxisilano o mezclas de organoalcoxisilanos de fórmula general RSi(OR')₃ y/o alcoxisilanos de fórmulas generales Si(OR')₄, en la que en el/los organoalcoxisilano(s) de fórmula general RSi(OR')₃, R representa un resto alquilo C1 a C6 monovalente o un resto alquilo C1 - C6 total o parcialmente fluorado, una unidad de vinilo o una unidad de alilo, un resto arilo o un grupo alcoxi C1 - C6, y no conteniendo esta capa ningún absorbedor UV.

Capa A:

La capa A se selecciona de un plástico termoplástico, metal o vidrio.

40 Los plásticos termoplásticos para la capa de sustrato son preferentemente policarbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímero de PET-ciclohexanodimetanol (PETG), polietilennaftalato (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliolefina cíclica, poli- o copoliacrilatos y poli- o copolimetacrilato tal como por ejemplo poli- o copolimetilmetacrilatos (tales como PMMA) así como copolímeros con estireno tales como por ejemplo poliestirenoacrilonitrilo transparente (PSAN), poliuretanos

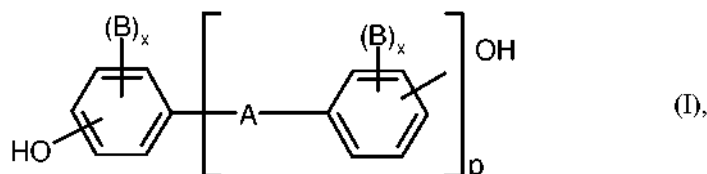
45 termoplásticos, polímeros a base de olefinas cíclicas (por ejemplo TOPAS®, un producto comercial de la empresa Ticona), combinaciones de policarbonato con copolímeros olefínicos o polímeros de injerto, tales como por ejemplo copolímeros de estireno/acrilonitrilo. Se prefiere especialmente policarbonato, PET o PETG, en particular la capa de sustrato es de policarbonato.

50 Los policarbonatos en el sentido de la presente invención son tanto homopolicarbonatos, copolicarbonatos como poliéstercarbonatos tal como son por ejemplo en el documento EP-A 1.657.281.

La producción de policarbonatos aromáticos tiene lugar, por ejemplo, mediante reacción de difenoles con halogenuros de ácido carbónico, preferentemente fosgeno y/o con dialogenuros de ácido dicarboxílico aromáticos,

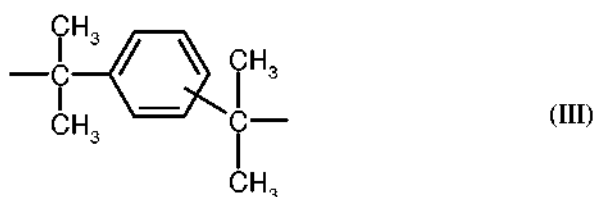
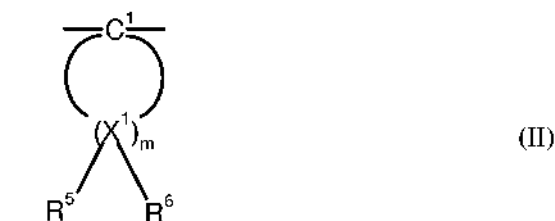
preferentemente dialogenuros de ácido bencenodixarboxílico, de acuerdo con el procedimiento de interfaces, opcionalmente con el uso de interruptores de cadena, por ejemplo monofenoles y opcionalmente con el uso de agentes de ramificación trifuncionales o más de trifuncionales, por ejemplo trifenoles o tetrafenoles. Así mismo es posible una producción a través de un procedimiento de polimerización en fundido mediante reacción de difenoles con, por ejemplo, difenilcarbonato.

Los difenoles para la producción de los policarbonatos aromáticos y/o poliéstercarbonatos aromáticos son preferentemente aquellos de fórmula (I)



en la que

10 A es un enlace simple, alquileo C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, cicloalquilideno C₅ a C₆, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂, arileno C₆ a C₁₂, al que pueden estar condensados anillos aromáticos adicionales que contienen dado el caso heteroátomos, o un resto de fórmula (II) o (III)



15 B alquilo C₁ a C₁₂, preferentemente metilo, halógeno preferentemente cloro y/o bromo.

x es en cada caso independientemente entre sí 0, 1 o 2,

p es 1 o 0, y

R⁵ y R⁶ para cada X¹ pueden seleccionarse individualmente, independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁ a C₆, preferentemente hidrógeno, metilo o etilo,

20 X¹ es carbono y

m es un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5, con la condición de que en al menos un átomo X¹, R⁵ y R⁶ sean al mismo tiempo alquilo.

25 Difenoles adecuados para la producción de los policarbonatos son por ejemplo hidroquinona, resorcinol, dihidroxidifenilo, bis(hidroxifenil)alcanos, bis(hidroxifenil)cicloalcanos, bis(hidroxifenil)sulfuros, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)sulfóxidos, alfa-alfa'-bis(hidroxifenil)diisopropilbencenos, ftalimidinas, derivados de isatina o fenoltaleína, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

30 Difenoles preferidos 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)sulfona, 2,4-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, 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y 2-hidrocarbilo-3,3-bis(4-hidroxifenil)ftalimidinas así como el producto de reacción de N-fenil-isatina y fenol.

35 Difenoles especialmente preferidos son 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.

En el caso de homopolicarbonatos se utiliza solo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos se utilizan varios difenoles. Derivados de ácido carbónico adecuados son por ejemplo fosgeno o difenilcarbonato.

5 Interruptores de cadena adecuados, que pueden emplearse en la producción de los policarbonatos, son tanto monofenoles como ácidos monocarboxílicos. Monofenoles adecuados son fenol en sí, alquilfenoles tales como cresoles, p-terc-butilfenol, cumilfenol, p-n-octilfenol, p-iso-octilfenol, p-n-nonilfenol y p-iso-nonilfenol, halofenoles tales como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, 2,4,6-triyodofenol, p-yodofenol, así como sus mezclas. Interruptores de cadena adecuados son fenol, cumilfenol y/o p-terc-butilfenol.

10 Policarbonatos especialmente preferidos en el marco de la presente invención son homopolicarbonatos a base de bisfenol A y copolicarbonatos a base de los monómeros seleccionados de al menos uno del grupo de bisfenol A, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2-hidrocarbilo-3,3-bis-(4-hidroxiaril)-ftalimidinas y los productos de reacción de N-fenilisatina y fenol. Los policarbonatos pueden ser lineales o estar ramificados de manera conocida. El porcentaje de los comonómeros con respecto a bisfenol A asciende en general hasta el 60 % en peso, preferentemente hasta el 50 % en peso, de manera especialmente preferente del 3 al 30 % en peso. Mezclas de homopolicarbonato y copolicarbonatos pueden usarse así mismo.

15 Los policarbonatos y copolicarbonatos que contienen 2-hidrocarbilo-3,3-bis(4-hidroxiarilo)ftalimidinas como monómeros se conocen entre otros por el documento EP 1582549 A1. Los policarbonatos y copolicarbonatos que contienen monómeros de bisfenol a base de productos de reacción de N-fenilisatina y fenol se describen por ejemplo en el documento WO 2008/037364 A1.

20 Los policarbonatos termoplásticos aromáticos tienen pesos moleculares medios (promedio en peso M_w , medido mediante GPC (cromatografía de permeación en gel con patrón de policarbonato) de 10.000 a 80.000 g/mol preferentemente de 14.000 a 32.000 g/mol, de manera especialmente preferente de 18.000 a 32.000 g/mol. En el caso de piezas moldeadas de policarbonato coladas por inyección, el peso molecular medio preferido asciende a 20.000 a 29.000 g/mol. En el caso de piezas moldeadas de policarbonato extruidas el peso molecular medio preferido asciende a de 25.000 a 32.000 g/mol.

25 Los policarbonatos pueden contener así mismo materiales de relleno. Como material de relleno son adecuados esferas de vidrio, esferas huecas de vidrio, copos de vidrio, negros de humo, grafitos, nanotubos de carbono, cuarzo, talco, glima, silicatos, nitruros, wollastonita, así como ácidos silícicos pirógenos o precipitados, presentando los ácidos silícicos superficies BET de por lo menos 50 m²/g (según la norma DIN 66131/2).

30 Materiales de relleno en forma de fibra preferidos son fibras metálicas, fibras de carbono, fibras sintéticas, fibras de vidrio o fibras de vidrio molidas, se prefieren especialmente fibras de vidrio o fibras de vidrio molidas. Fibras de vidrio preferidas son también aquellas que se usan en la forma de realización de fibra sin fin (*rovings*), fibras de vidrio longitudinales y fibras de vidrio cortado, que se producen a partir de vidrio M-, E-, A-, S-, R- o C-, prefiriéndose adicionalmente el vidrio E, A o C.

35 El diámetro de las fibras asciende preferentemente a de 5 a 25 μm , más preferentemente de 6 a 20 μm , de manera especialmente preferente de 7 a 15 μm . Las fibras de vidrio longitudinales presentan preferentemente una longitud de 5 a 50 mm, más preferentemente de 5 a 30 mm, aún más preferentemente de 6 a 15 mm y de manera especialmente preferente de 7 a 12 mm; estas se describen por ejemplo en el documento WO-A 2006/040087. Las fibras de vidrio cortado presentan preferentemente en al menos el 70 % en peso de las fibras de vidrio una longitud de más de 60 μm .

45 Materiales de relleno inorgánicos adicionales son partículas inorgánicas con forma de grano seleccionadas del grupo que comprende geometrías esférica/cúbica/tabular/de disco y de placa. En particular son adecuados materiales de relleno inorgánicos con forma esférica o de placa, preferentemente en forma finamente dividida y/o porosa con una gran superficie exterior y/o interior. A este respecto se trata preferentemente de materiales inorgánicos térmicamente inertes en particular a base de nitruros tales como boronitruro, de óxidos u óxidos mixtos tales como óxido de cerio, óxido de aluminio, de carburos tales como carburo de wolframio, carburo de silicio o carburo de boro, cuarzo pulverizado tal como harina de cuarzo, SiO₂ amorfo, arena molida, partículas de vidrio tales como polvo de vidrio, en particular esferas de vidrio, silicatos o aluminosilicatos, grafito en particular grafito sintético de alta pureza. En particular se prefieren a este respecto cuarzo y talco, con la mayor preferencia cuarzo (forma de grano esférica).

50 Estos materiales de relleno se caracterizan por un diámetro medio $d_{50\%}$ de 0,1 a 10 μm , preferentemente de 0,2 a 8,0 μm , más preferentemente de 0,5 a 5 μm .

55 Los silicatos se caracterizan por un diámetro medio $d_{50\%}$ de 2 a 10 μm , preferentemente de 2,5 a 8,0 μm , más preferentemente de 3 a 5 μm , y de manera especialmente preferente de 3 μm , prefiriéndose un diámetro superior $d_{95\%}$, de manera correspondiente, de 6 a 34 μm , más preferentemente de 6,5 a 25,0 μm , aún más preferentemente de 7 a 15 μm y de manera especialmente preferente de 10 μm . Preferentemente los silicatos presentan una superficie BET específica, determinada mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ISO 9277, de 0,4 a 8,0 m²/g, más preferentemente de 2 a 6 m²/g y de manejar especialmente preferente de 4,4 a 5,0 m²/g.

Los silicatos adicionalmente preferidos presentan solo como máximo el 3 % en peso de constituyentes secundarios, siendo preferentemente el contenido en

$Al_2O_3 < 2,0$ % en peso,

$Fe_2O_3 < 0,05$ % en peso,

5 (CaO + MgO) < 0,1 % en peso,

($Na_2O + K_2O < 0,1$ % en peso), respectivamente con respecto al peso total del silicato.

Una forma de realización ventajosa adicional usa wollastonita o talco en forma de tipos finamente molidos con un diámetro de partícula medio d_{50} de <10 μm , preferentemente <5 μm , de manera especialmente preferente <2 μm , de manera muy especialmente preferente <1,5 μm . La distribución de tamaño de grano se determina mediante elutriación.

Los silicatos pueden tener un recubrimiento con compuestos orgánicos de silicio, empleándose preferentemente encolantes de epoxisilano, metilsiloxano, y metacrililano. Se prefiere especialmente un encolante de epoxisilano.

Los materiales de relleno pueden añadirse en una cantidad hasta el 40 % en peso con respecto a la cantidad de policarbonato. Se prefiere del 2,0 al 40,0 % en peso preferentemente del 3,0 al 30,0 % en peso, más preferentemente del 5,0 al 20,0 % en peso, de manera especialmente preferente del 7,0 al 14, 0 % en peso.

Como componente de combinación para policarbonatos son adecuados polímeros de injerto de monómeros de vinilo sobre bases de injerto tales como cauchos de dieno o cauchos de acrilato. Los polímeros de injerto B son preferentemente aquellos de

B.1 del 5 a 95, preferentemente del 30 al 90 % en peso, de al menos un monómero de vinilo

20 B.2 del 95 al 5, preferentemente del 70 al 10 % en peso de una o varias bases de injerto con temperaturas de transición vítrea de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -20 °C.

La base de injerto B.2 tiene en general un tamaño de partícula medio (valor d_{50}) de 0,05 a 10 μm , preferentemente de 0,1 a 5 μm , de manera especialmente preferente de 0,2 a 1 μm .

Los monómeros B.1 son preferentemente mezclas de

25 B.1.1 de 50 a 99 partes en peso de compuestos aromáticos de vinilo y/o compuestos aromáticos de vinilo sustituidos en el núcleo (tales como estireno, α -metilestireno, *p*-metilestireno, *p*-cloroestireno) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido metacrílico, tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo), y

30 B.1.2 de 1 a 50 partes en peso de cianuros de vinilo (nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo y metacrilonitrilo) y/o ésteres alquílicos (C_1 - C_8) de ácido (met)acrílico, tales como metacrilato de metilo, acrilato de *n*-butilo, acrilato de *t*-butilo, y/o derivados (tales como anhídridos e imidas) de ácidos carboxílicos insaturados, por ejemplo anhídrido de ácido maleico y N-fenil maleinimida.

35 Monómeros preferidos B.1.1 se seleccionan de al menos uno de los monómeros estireno, α -metil-estireno y metacrilato de metilo, monómeros preferidos B.1.2 se seleccionan de al menos uno de los monómeros acrilonitrilo, anhídrido de ácido maleico y metacrilato de metilo. Monómeros especialmente preferidos son B.1.1 estireno y B.1.2 acrilonitrilo.

Bases de injerto B.2 adecuadas para los polímeros de injerto B son por ejemplo cauchos de dieno, cauchos de EP(D)M, es decir aquellos a base de etileno/propileno y opcionalmente dieno, cauchos de acrilato, poliuretano, silicona, cloropreno y etileno/acetato de vinilo.

40 Bases de injerto preferidas B.2 son cauchos de dieno, por ejemplo a base de butadieno e isopreno, o mezclas de cauchos de dieno o copolímeros de cauchos de dieno o sus mezclas con monómeros copolimerizables adicionales (por ejemplo de acuerdo con B.1.2 y B.1.1), con la condición de que la temperatura de transición vítrea del componente B.2 se encuentre por debajo de < 10 °C, preferentemente < 0 °C, de manera especialmente preferente < -10 °C. Se prefiere especialmente caucho de polibutadieno puro.

45 Polímeros B especialmente preferidos son por ejemplo polímeros ABS (ABS de emulsión, en masa y en suspensión), tal como se describen por ejemplo en el documento DE-OS 2035390 (= US-PS 3 644 574) o en el documento DE-OS 2248242 (= GB-PS 1 409 275) o en Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, vol. 19 (1980), páginas 280 y siguientes. El porcentaje de gel de la base de injerto B.2 asciende al menos al 30 % en peso, preferentemente al menos al 40 % en peso (medido en tolueno).

50 Los copolímeros de injerto B se producen mediante polimerización por radicales, por ejemplo mediante polimerización en emulsión, suspensión, disolución o en masa, preferentemente mediante polimerización en

emulsión o en masa.

Dado que durante la reacción de polimerización, los monómeros de injerto, de manera conocida, no se injertan necesariamente por completo sobre la base de injerto, de acuerdo con la invención, por polímeros de injerto B se entienden también aquellos productos que se obtienen mediante (co)polimerización de los monómeros de injerto en presencia de la base de injerto y aparecen conjuntamente durante el procesamiento.

Las composiciones de polímero pueden contener opcionalmente también aditivos de polímero habituales adicionales, tales como por ejemplo los antioxidantes, termoestabilizadores, agentes de desmoldeo, blanqueantes ópticos, absorbedores UV y agentes de dispersión de la luz descritos en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102, EP-A 0 500 496 o "Plastics Additives Handbook", Hans Zweifel, 5ª Edición 2000, Hanser Verlag, Múnich) en las cantidades habituales para los materiales termoplásticos respectivos.

Como estabilizadores UV son adecuados benzotriazoles, triazinas, benzofenonas y/o cianoacrilatos arilados. Absorbedores UV especialmente adecuados son hidroxibenzotriazoles, tales como 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol (Tinuvin® 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)-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-benzotriazolilo)-2-hidroxi-5-terc-octil)-metano, (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazina-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol (Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) así como las benzofenonas 2,4-dihidroxi-benzofenona (Chimasorb® 22, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) y 2 hidroxi-4-(octiloxi)-benzofenona (Chimassorb® 81, Ciba, Basel), ácido 2-propenoico, 2-ciano-3,3-difenilnil-2,2-bis[[[2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]-metil]-1,3-propanodiol éster (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG, Ludwigshafen), 2-[2-hidroxi-4-(2-etilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazinas (CGX UVA 006, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea) o tetra-etil-2,2'-(1,4-fenilen-dimetilideno)-bismalonate (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

La composición de polímero puede contener absorbedores UV habitualmente en una cantidad del 0 al 5 % en peso, preferentemente del 0,1 al 2,5 % en peso con respecto a la composición total.

La producción de las composiciones de polímero tiene lugar con procedimientos de incorporación habituales mediante combinación, mezclado y homogeneización de los constituyentes individuales, teniendo lugar en particular la homogeneización preferentemente en la masa fundida con acción de fuerzas de cizallamiento. Opcionalmente la combinación y el mezclado tienen lugar antes de la homogeneización de la masa fundida con el uso de premezclas de polvo.

El material de sustrato puede encontrarse como lámina o placa. La lámina puede deformarse e inyectarse con un material termoplástico adicional de los materiales termoplásticos mencionados anteriormente (*Film Insert Molding* (FIM)). Las placas pueden termoconformarse o mecanizarse por medio de *drape forming* o doblarse en frío. También es posible una conformación a través de procedimientos de fundición inyectada. Estos procedimientos son conocidos por el experto.

El grosor de la capa de sustrato debe crearse en este sentido de modo que en el elemento constructivo esté garantizada una rigidez suficiente.

En el caso de una lámina, la capa de sustrato A puede reforzarse mediante retroinyección, para garantizar una rigidez suficiente.

El grosor total de la capa A, es decir inclusive una posible retroinyección, asciende en general a 1 µm - 10 mm. De manera especialmente preferente el grosor de la capa A) asciende a 1 mm - 10 mm, 1 mm - 5 mm, 2 mm - 4 mm. En particular los datos de grosor se refieren al grosor de sustrato total en el caso del uso de policarbonato como material de sustrato inclusive una posible retroinyección.

En el caso de PET, el grosor de capa asciende preferentemente a 10 µm - 100 µm (PET), el grosor de una lámina de PC asciende preferentemente a 100 µm - 1 mm (lámina de PC), pudiendo reforzarse mediante retroinyección estos materiales termoplásticos.

En el caso de sustratos metálicos, el grosor de capa asciende en general a 300 µm - 750 µm. En el caso de sustratos de vidrio el grosor de capa asciende en general a 750 µm - 3 mm, preferentemente de 800 µm - 2 mm.

Capa B:

La capa B se selecciona de los metales mencionados anteriormente. La capa B está preferentemente libre de cobre o compuestos que contienen cobre o aleaciones que contienen cobre.

El grosor de capa B asciende en general a 40 nm - 250 nm, preferentemente 55 nm - 200 nm y en particular 80 nm - 130 nm.

El grosor de capa especialmente preferido en caso del uso de titanio se encuentra en el intervalo de 105 nm - 120 nm.

Capa C:

El grosor de la capa C asciende en general a 80 nm - 250 nm, preferentemente 90 nm - 160 nm y de manera especialmente preferente 100 nm - 130 nm.

5 En el caso de plata se emplea plata altamente pura. Productos comercialmente disponibles pueden obtenerse en Heraeus Precious Metals (por ejemplo: Target Ag Reinheit 3N7).

Capa D:

El grosor de la capa D asciende en general a 80 nm - 250 nm, preferentemente 90 nm - 160 nm, de manera especialmente preferente 90 nm - 130 nm y de manera especialmente preferente 90 nm - 110 nm.

Capa E:

10 El grosor de la capa E asciende en general a 1 nm - 200 nm, preferentemente 10 nm - 150 nm, de manera especialmente preferente 20 nm - 100 nm y de manera especialmente preferente 30 nm - 50 nm.

Aplicación de las capas:

Las capas B y C se aplican respectivamente mediante evaporación o mediante bombardeo catódico.

15 La capa D se evapora reactivamente o se somete a bombardeo catódico reactivamente con oxígeno como gas reactivo. Estos procedimientos son conocidos en general y se describen en Vakuumbeschichtung, volumen 1-5, Hrsg. Hartmut Frey, VDI Verlag, 1995.

20 La aplicación de metales sobre el polímero puede tener lugar a través de distintos procedimientos tales como, por ejemplo, mediante evaporación o bombardeo catódico. Los procedimientos se describen en detalle por ejemplo en "Vakuumbeschichtung vol. 1 a 5", H. Frey, VDI-Verlag Düsseldorf 1995 o "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie" parte 1, R.A. Haefer, Springer Verlag 1987.

25 Para conseguir una mejor adherencia de metal y para limpiar la superficie de sustrato, se someten los sustratos normalmente a un pretratamiento con plasma. Un pretratamiento con plasma puede modificar entre otras cosas las propiedades superficiales de los polímeros. Estos procedimientos se describen en Friedrich y col. in Metallized plastics 5 & 6: Fundamental and applied aspects y H. Grünwald et al. en Surface and Coatings Technology 111 (1999) 287-296.

30 La capa E se aplica en un procedimiento de PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition* (deposición química de vapor asistida por plasma)) o un procedimiento de polimerización por plasma. En este sentido se evaporan precursores de bajo punto de ebullición principalmente a base de siloxano en un plasma y se activan de modo que pueden formar una película. El procedimiento se describe entre otros en Surface and Coatings Technology 111 (1999), 287-296.

Capa F:

Capas de cubierta inorgánicas en el sentido de la presente invención son lacas que se producen de acuerdo con el procedimiento de sol-gel y se describen más adelante. El procedimiento sol-gel es un procedimiento para la síntesis de materiales no metálicos inorgánicos o poliméricos híbridos de dispersiones coloidales, los denominados soles.

35 Capas de cubierta inorgánicas que se produjeron de acuerdo con el procedimiento de sol-gel se encuentran comercialmente disponibles con el nombre Silfort PHC587, Silfort PHC587B, Silfort PHC587C, Silfort SHC5020, Silfort AS4000 y Silfort AS4700 (Momentive Performance Materials), CrystalCoat 6000 (SDC Technologies), PERMA-NEW 6000 (o PERMA-NEW 6000B) CLEAR HARD COATING SOLUTION (California Hardcoating Co.) así como KASI flex y KASI sunflex (KRD).

40 La capa de cubierta se caracteriza porque no contiene ningún absorbedor UV.

45 Las soluciones de recubrimiento de sol-gel se producen mediante hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y un organoalcoxilano y/o un alcoxilano o mezclas de organoalcoxilanos de fórmula general $RSi(OR')_3$ y/o alcoxilanos de fórmulas generales $Si(OR')_4$, en las que en los organoalcoxilanos de fórmula general $RSi(OR')_3$, R representa un resto alquilo C1 a C6 monovalente o un resto alquilo C1 - C6 total o parcialmente fluorado, una unidad vinilo o una unidad alilo, un resto arilo o un grupo alcoxi C1 - C6. De manera especialmente preferente R es un grupo alquilo C1 - C4, un grupo metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, terc-butilo, sec-butilo o n-butilo, una unidad de vinilo, alilo, fenilo o fenilo sustituida. Los - OR' se seleccionan independientemente entre sí del grupo que contiene grupos alcoxi C1 a C6, un grupo hidroxilo, una unidad de formilo y una unidad de acetilo. Las lacas de polisiloxano de sol-gel entran en parte también en la definición de una laca híbrida.

50 El dióxido de silicio coloidal puede obtenerse por ejemplo como, por ejemplo, Levasil 200 A (HC Starck), Nalco 1034A (Nalco Chemical Co.), Ludox AS-40 o Ludox LS (Grace Davison). Como organoalcoxilanos se mencionan a

modo de ejemplo los siguientes compuestos: 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiroxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriethoxisilano, feniltrialcoxisilano (por ejemplo feniltriethoxisilano y feniltrimetoxisilano) y mezclas de los mismos. Como alcoxisilanos se mencionan a modo de ejemplo los siguientes compuestos: tetrametoxisilano y tetraethoxisilano y mezclas de los mismos.

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

En una forma de realización, las partículas de dióxido de silicio coloidales pueden formarse *in situ* también mediante precondensación a partir de alcoxisilanos (véase para ello "The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley & Sons, (1979), páginas 312-461).

10 La hidrólisis de la solución sol-gel se interrumpe o se ralentiza fuertemente mediante la adición de disolventes, preferentemente alcohólicos, tales como por ejemplo isopropanol, n-butanol, isobutanol o mezclas de los mismos. A continuación sigue una etapa de envejecimiento de algunos segundos o varios días/semanas. Además pueden añadirse aditivos y/o estabilizadores tales como por ejemplo agentes de nivelación, aditivos de superficie, agentes espesantes, pigmentos, colorantes, catalizadores de endurecimiento, absorbedores IR, absorbedores UV y/o agentes adherentes. También es posible el uso de hexametildisilazano o compuestos comparables, que pueden llevar a una propensión a grietas reducida de los recubrimientos (véase también el documento WO 2008/109072 A).

15 Las lacas híbridas en el sentido de la presente invención se basan en el uso de polímeros híbridos como aglutinante. Polímeros híbridos (híbridos: lat. "de origen doble") son materiales de base polimérica, que reúnen en sí unidades estructurales de distintas clases de materiales en el plano molecular. Gracias a su estructura, los polímeros híbridos pueden presentar combinaciones de propiedades totalmente novedosas. A diferencia de los materiales compuestos (interfases definidas, interacciones débiles entre las fases) y materiales nanocompuestos (uso de materiales de relleno en escala nanométrica) las unidades estructurales de polímeros híbridos están enlazadas entre sí en el plano molecular. Esto se logra mediante procedimientos químicos tales como por ejemplo el procedimiento sol-gel con el que pueden construirse redes inorgánicas. Mediante el uso de precursores reactivos orgánicamente, por ejemplo alcóxidos de metal modificados orgánicamente, pueden generarse adicionalmente estructuras de oligómero/polímero orgánicas. Las lacas de acrilato que contienen nanopartículas modificadas en superficie, que tras el endurecimiento forman una red orgánica/inorgánica, se definen así mismo como laca híbrida. Hay lacas híbridas termoendurecibles y endurecibles por UV.

20 Como capa F se emplean lacas sol-gel termoendurecibles o absorbedores UV adicionales, tal como pueden obtenerse de la empresa Momentive Performance Materials con el nombre de producto SHC5020. Lacas de polisiloxano sol-gel se emplean en grosores de capa de 1 a 20 μm , preferentemente de 2 a 15 μm , de manera especialmente preferente de 4 a 12 μm .

Para el caso de que en la estructura de capa de acuerdo con la invención la capa D contenga óxido de aluminio, la capa de cubierta F se forma preferentemente por un sistema de laca inorgánico.

35 Opcionalmente puede usarse una imprimación entre la capa de cubierta inorgánica F y la capa E. La imprimación tiene el objetivo de garantizar la adherencia entre estos dos sistemas de capas. Cebadores preferidos son a base de poli(met)acrilatos, preferentemente poli(metacrilato de metilo) (PMMA), y se encuentran comercialmente disponibles con el nombre de producto SHP401, SHP470 o SHP470FT de la empresa Momentive Performance Materials. Habitualmente estos se usan en grosores de capa entre 50 nm y 4 μm , preferentemente entre 100 nm y 1,3 μm (SHP401) así como 1,2 μm a 4 μm (SHP470 o SHP470FT).

40 La aplicación de las capas de cubierta inorgánicas así como imprimaciones tiene lugar preferentemente mediante inundación, vertido, aplicación con rasqueta, pulverización, aplicación con cilindros o inmersión, en particular mediante inundación, o pulverización.

Preferentemente las temperaturas de endurecimiento de la capa de cubrición inorgánica se encuentran en menos o igual a 100 °C en el caso de que se use en la estructura total de la presente invención en la capa D.

45 En una forma de realización alternativa de la presente invención la capa D está libre de óxido de aluminio y el endurecimiento de la capa F tiene lugar a temperaturas mayores de 100 °C.

50 En una forma de realización preferida adicional, las capas de cubierta inorgánicas de la capa F se aplican mediante deposición en fase gaseosa química, una PECVD (*plasma enhanced chemical vapour deposition* (deposición química de vapor asistida por plasma)) o procedimiento de polimerización por plasma. En este sentido se evaporan los precursores de bajo punto de ebullición principalmente a base de siloxano en un plasma y se activan de modo que pueden formar una película.

55 Como precursores se emplean por ejemplo y preferentemente hexametildisiloxano (HMDSO), octametilciclotetrasiloxano (OMCTS), octametiltrisiloxano (OMTS), tetraetilortosilano (TEOS) y tetrametildisiloxano (TMDSO), decametilciclopentasiloxano (DMDMS), hexametilciclotrisiloxano (HMCTS), trimetoximetilsilano (TMOMS), tetrametilciclotetrasiloxano (TMCTS); de manera especialmente preferente se emplea HMDSO.

Grososres de capa preferidos son mayores o igual a 1 μm . Con ayuda de la relación de oxígeno con respecto a precursor puede variarse la estabilidad mecánica de las capas resultantes. La relación preferida depende del precursor usado. Para HMDSO la relación preferida de oxígeno con respecto a HMDSO se encuentra en de 50 a 1, de manera especialmente preferente en de 30 a 1 y de manera especialmente preferente en de 20 a 5.

- 5 El procedimiento se describe, entre otros, en Surface and Coatings Technology 111 (1999), 287-296.

Ejemplos:

Producción de la placa:

10 Se fabricaron placas rectangulares de fundición inyectada con las dimensiones 150 x 105 x 3,2 mm con tetón lateral. La temperatura de la masa ascendió a 300-330 $^{\circ}\text{C}$ y la temperatura de herramienta a 100 $^{\circ}\text{C}$. El granulado respectivo se secó antes del procesamiento durante 5 horas en la estufa de secado de vacío a 120 $^{\circ}\text{C}$.

PC-1: Makrolon[®] 2407, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, con una tasa de flujo de masa fundida-volumen (MVR) de 19 $\text{cm}^3/10$ min, medida según la norma ISO 1133 a 300 y 1,2 kg.

PC-2: Makrolon[®] GP U099, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania, con una tasa de flujo de masa fundida-volumen (MVR) de 10 $\text{cm}^3/10$ min, medida según la norma ISO 1133 a 300 y 1,2 kg.

15 **Ejemplo 1: Estructura multicapa - de acuerdo con la invención**

La placa de PC (PC-1) se recubrió de acuerdo con la siguiente descripción. Se realizó la siguiente estructura de capa:

3,2 mm de sustrato \110 nm de Ti \120 nm de Ag \100 nm de AlOx \40 nm de HMDSO

Procedimiento de producción:

- 20 1. La placa de PC se introdujo en la cámara de vacío y se evacuó hasta $p < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.
 2. Pretratamiento con plasma: la placa de PC se pretrató durante 1 minuto a 500 W y 0,1 mbar de Ar en plasma de frecuencia media (40 kHz).
 3. Capa B: la capa de titanio se depositó por medio de bombardeo catódico DC. Como fuente de recubrimiento se usó un magnetrón plano redondo ION'X-8" HV de Thin Film Consulting con un diámetro de 200 mm, que se hizo funcionar con un generador "Pinnacle™ Plus + 5 kW" de Advanced Energy. En primer lugar se bombardeó libremente el objetivo (en este caso: titanio) con el diafragma cerrado durante 1 min y entonces con el diafragma abierto en el plazo de 3 min 40 s se depositó con 2000 W y una presión de $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar la capa de titanio sobre la placa de PC.
 25 4. Capa C: la capa de plata se depositó por medio de bombardeo catódico DC. Como fuente de recubrimiento se usó un magnetrón plano redondo ION'X-8" HV de Thin Film Consulting con un diámetro de 200 mm, que se hizo funcionar con un generador "Pinnacle™ Plus + 5 kW" de Advanced Energy. En primer lugar se bombardeó libremente el objetivo (en este caso: plata) con el diafragma cerrado durante 1 min y entonces con el diafragma abierto en el plazo de 51 s se depositó con 2000 W y una presión de $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar la capa de plata sobre la placa de titanio.
 30 5. Después se retiró la placa de PC recubierta de la instalación de recubrimiento y se preparó la instalación de recubrimiento para las últimas capas.
 35 6. La placa de PC recubierta se introdujo de nuevo en la cámara de vacío y se evacuó hasta $p < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.
 7. Pretratamiento con plasma: la placa de PC recubierta se pretrató durante 1 min a 500 W y 0,1 mbar de Ar en el plasma de frecuencia media (40 kHz).
 40 8. Capa D: la capa de AlO_x se depositó por medio de bombardeo catódico DC pulsado, de manera reactiva, con una frecuencia de pulso de 150 kHz. Como fuente de recubrimiento se usó un magnetrón plano redondo ION'X-8" HV de Thin Film Consulting con un diámetro de 200 mm que se hizo funcionar con un generador Advanced Energy "Pinnacle™ Plus + 5 kW". En primer lugar se bombardeó libremente el objetivo (en este caso: aluminio) con el diafragma cerrado durante 1 min y entonces con el diafragma abierto en el plazo de 4 min se depositó a 340 V en el modo de tensión regulada y una presión total de $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar la capa de AlO_x sobre la capa de plata. La relación de O₂/Ar se ajustó al 8 %.
 45 9. Capa E: por medio de polimerización por plasma se aplicó HMDSO (hexametildisiloxano) sobre la capa de AlO_x como capa protectora adicional. La capa se aplicó a una presión inicial de $p = 0,038$ mbar y un flujo de 90 sscm de HMDSO y 1500 W de potencia de frecuencia media (40 kHz) durante 35 segundos. Como fuente se usó una unidad de reactor paralela con una distancia entre placas de aproximadamente 200 mm, encontrándose la placa en el centro. La fuente se hizo funcionar con un Advanced Energy PEII (5 kW) inclusive Hochspannungstrafo LMII.
 50

La placa se giró durante todas las etapas de recubrimiento por encima de las fuentes de recubrimiento con aproximadamente 20 rpm, para aumentar la homogeneidad del recubrimiento.

Ejemplo 2: Estructura multicapa - de acuerdo con la invención

La placa de PC (PC-1) se recubrió de acuerdo con la siguiente descripción. Se realizó la siguiente estructura de capa:

3,2 mm de sustrato\110 nm de Ti\120 nm de Ag\40 nm de HMDSO

5 **Procedimiento de producción:**

1. La placa de PC se introdujo en la cámara de vacío y se evacuó hasta $p < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.
2. Pretratamiento con plasma: la placa de PC se pretrató durante 1 minuto a 500 W y 0,1 mbar de Ar en plasma de frecuencia media (40 kHz).

10 3. Capa B: la capa de titanio se depositó por medio de bombardeo catódico DC. Como fuente de recubrimiento se usó un magnetrón plano redondo ION'X-8"HV de Thin Film Consulting con un diámetro de 200 mm, que se hizo funcionar con un generador "Pinnacle™ Plus + 5 kW" de Advanced Energy. En primer lugar se bombardeó libremente el objetivo (en este caso: titanio) con el diafragma cerrado durante 1 min y entonces con el diafragma abierto en el plazo de 3 min 40 s se depositó con 2000 W y una presión de $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar la capa de titanio sobre la placa de PC.

15 4. Capa C: la capa de plata se depositó por medio de bombardeo catódico DC. Como fuente de recubrimiento se usó un magnetrón plano redondo ION'X-8"HV de Thin Film Consulting con un diámetro de 200 mm, que se hizo funcionar con un generador "Pinnacle™ Plus + 5 kW" de Advanced Energy. En primer lugar se bombardeó libremente el objetivo (en este caso: plata) con el diafragma cerrado durante 1 min y entonces con el diafragma abierto en el plazo de 51 s se depositó con 2000 W y una presión de $p = 5 \cdot 10^{-3}$ mbar la capa de plata sobre la placa de titanio.

20 Después se retiró la placa de PC recubierta de la instalación de recubrimiento y se preparó la instalación de recubrimiento para las últimas capas.

5. La placa de PC recubierta se introdujo de nuevo en la cámara de vacío y se evacuó hasta $p < 2 \cdot 10^{-5}$ mbar.

25 6. Pretratamiento con plasma: la placa de PC recubierta se pretrató durante 1 min a 500 W y 0,1 mbar de Ar en plasma de frecuencia media (40 kHz).

30 7. Capa E: por medio de polimerización por plasma se aplicó HMDSO (hexametildisiloxano) sobre la capa de plata como capa adicional. La capa se aplicó a una presión inicial de $p = 0,038$ mbar y flujo de 90 sscm de HMDSO y 1500 W de potencia de frecuencia media (40 kHz) durante 35 s. Como fuente se usó una unidad de reactor paralela con una distancia entre placas de aproximadamente 200 mm, encontrándose la placa en el centro. La fuente se hizo funcionar con un Advanced Energy PEII (5 kW) inclusive Hochspannungstrafo LMII.

8. Pretratamiento con plasma: la placa de PC recubierta se pretrató durante 1 min a 500 W y 0,1 mbar de O_2 en plasma de frecuencia media (40 kHz).

La placa se giró durante todas las etapas de recubrimiento por encima de las fuentes de recubrimiento con aproximadamente 20 rpm, para aumentar la homogeneidad del recubrimiento.

35 **Ajuste de los grosores de capa:**

Para ajustar los grosores de capa tuvo lugar en primer lugar una calibración de los parámetros de procedimiento. Para ello se depositaron diferentes grosores de capa con parámetros de procedimiento definidos sobre un portaobjetos, que para generar un escalón en el centro se dotó de una tira de adhesivo. Tras depositar la capa respectiva se retiró la tira de adhesivo y se determinó la altura del escalón generado con un explorador de escalones KLA Tencor Alpha-Step 500 Surface Profiler de Tencor Instruments.

40 Con ello se determinaron parámetros de procedimiento que deben ajustarse para la producción de los grosores de capa objetivo deseados.

Medición de los grosores de capa en la pieza acabada:

45 En la pieza acabada puede determinarse el grosor de capa por medio de TOF-SIMS (*Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry* (espectrometría de masas de iones secundarios de tiempo de vuelo)) o con XPS (*X-ray Photoelectron Spectroscopy* (fotoespectroscopía de rayos X)) en combinación con TEM (*Transmission Electron Microscopy* (microscopía electrónica de transmisión)).

Aplicaciones de las capas de cubierta (capas F):

50 En los siguientes ejemplos se usaron los siguientes sistemas de capa de cubierta comercialmente disponibles de la empresa Momentive Performance Materials.

- SHP401: solución de PMMA en disolventes orgánicos
- AS4000: capa de cubierta inorgánica termoendurecible que contiene absorbentes UV
- SHC5020: capa de cubierta inorgánica termoendurecible sin absorbentes UV
- UVHC3000: capa de cubierta orgánica endurecible por radiación que contiene absorbentes UV

- UVHC7800: capa de cubierta orgánica endurecible por radiación sin absorbedores UV

Ejemplo 3a) Aplicación de SHP401/SHC5020 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 2 a alta temperatura de secado (de acuerdo con la invención)

5 La aplicación de la imprimación SHP401 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 21 °C y al 34 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca.

10 A continuación tuvo lugar la aplicación del agente de recubrimiento SHC5020 sobre la capa de imprimación así mismo a 21 °C y al 34 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca. Por último se endureció el sistema de capas compuesto por SHP401 y SHC5020 a 130 °C durante 30 minutos en estufa de secado de ventilación.

Ejemplo 3b) Aplicación de SHC5020 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 2 a temperatura de secado elevada (de acuerdo con la invención)

15 La aplicación del agente de recubrimiento SHC5020 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 2 tuvo lugar a 21 °C y al 34 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca.

20 Por último se endureció el sistema de capas compuesto por SHC5020 a 130 °C durante 30 minutos en estufa de secado de ventilación.

Tuvo lugar la evaluación visual de la sucesión de capas de los Ejemplos 3a y 3b después de la producción.

Ejemplo	Resultado de la evaluación visual
3a	Sin peculiaridades; la superficie está intacta
3b	Sin peculiaridades; la superficie está intacta

Resultados de la exposición a la intemperie:

Procedimientos de ensayo y evaluación:

Ensayo	Condiciones	Tiempo (h)	Valoración
Prueba de cambio de condiciones climáticas (DIN EN 62108 10.6 & 10.8)	100 ciclos de -40°C a 110°C (14 ciclos al día) seguido de 20 ciclos de prueba de humedad-congelación (20 h a 85°C/85% de humedad relativa seguido de 4 h de enfriamiento hasta -40°C y después de nuevo calentar hasta 85°C/85% de humedad relativa)	Aprox. 650 h	Determinación de RI
Prueba de Xenón	0,75 W/m ² /nm a 340 nm, filtro de boro-boro, temperatura de placa negra 70°C, 50% de humedad relativa, sin riego	500 h	Determinación de RI
Prueba de calor húmedo (DIN EN 62108 10.7)	85°C, 85% de humedad relativa	2000 h	Determinación de RI
Prueba de calor seco	En estufa de secado de ventilación a 125°C	1000 h	Determinación de RI

25

Determinación de RI (índice de reflexión):

1. Determinación del grado de reflexión total (R_{total}) y difuso (R_{difusa}) por medio de espectrofotómetro Perkin Elmer Lambda 900, calibrado con respecto al patrón Spektralón en el intervalo de $\lambda = 200-1100$ nm
2. Cálculo de la reflexión directa: $R_{directa} = R_{total} - R_{difusa}$

3. Cálculo de $RI_i = \frac{1}{Normal} \sum R_{directa}(\lambda) \cdot EQE_i(\lambda) \cdot SP(\lambda)$ con $i = 1,2,3$ con $i = 1,2,3$

4. En la que $RI = \min(RI_i)$ con $i = 1,2$.

EQE_i(λ) (External Quantum Efficiency (eficiencia cuántica externa)): por ejemplo Spectrolab C1MJ
 SP(λ): espectro solar según ASTM G173-03

5 Grado de reflexión directa y RI - Valores iniciales:

R _{directa}	RI	400 nm	500 nm	700 nm	900 nm
Ej. 3a	96,05	89,29	96,19	97,99	98,26
Ej. 3b	95,90	89,53	95,95	97,73	97,76

RI tras la exposición a la intemperie:

RI	Prueba de cambio de condiciones climáticas 100TC + 20HF	Prueba de Xenón (tras 500 h)	Prueba de calor húmedo 2000 h	Prueba de calor seco 1000 h
Ej. 3a	95,00	93,63	94,38	95,21
Ej. 3b	94,90	90,87	94,95	96,45

10 A partir de los presentes resultados de la serie de ensayos 3 se deduce que la reflectividad de los sistemas de capa después de las pruebas de envejecimiento realizadas no se ve afectada esencialmente. Mediante la capa F se protege suficientemente la estructura de capas que contiene las capas A a E.

Ejemplo 4a) Aplicación de SHP401/AS4000 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 1 a una temperatura de secado elevada (comparación)

15 La aplicación de la imprimación SHP401 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 21 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca.

20 A continuación tuvo lugar la aplicación del agente de recubrimiento AS4000 sobre la capa de imprimación así mismo a 21 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca. Por último se endureció el sistema de capas compuesto por SHP401 y AS4000 a 130 °C durante 60 minutos en la estufa de secado de ventilación.

Ejemplo 4b) Aplicación de SHP401/AS4000 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 1 a una temperatura de secado baja (comparación)

25 La aplicación de la imprimación SHP401 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 22 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca.

30 A continuación tuvo lugar la aplicación del agente de recubrimiento AS4000 sobre la capa de imprimación así mismo a 22 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca. Por último se endureció el sistema de capas compuesto por SHP401 y AS4000 a 100 °C durante 120 minutos en la estufa de secado de ventilación.

Ejemplo 4c) Aplicación de SHC5020 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 1 a una temperatura de secado baja (de acuerdo con la invención)

35 La aplicación del agente de recubrimiento SHC5020 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 22 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 30 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca.

Por último se endureció el sistema de capas compuesto por SHC5020 a 100 °C durante 120 minutos en la estufa de secado de ventilación.

Ejemplo 4d) Aplicación de UVHC3000 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 1 (comparación)

5 La aplicación del agente de recubrimiento UVHC3000 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 21 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 2 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente seguido de un tiempo de ventilación adicional de 6 minutos a 75 °C en la estufa de secado de ventilación pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca. Por último tuvo lugar el endurecimiento de la capa de laca mediante radiación UV de un irradiador de Hg en una instalación de UV de la empresa IST (denominación del tipo IST M 50 2X1 URS-TR-SS) con una dosis total de aproximadamente 4 J/cm² determinada con un dosímetro UVUV-4C SD de la empresa UV-Technik Meyer GmbH.

Ejemplo 4e) Aplicación de UVHC7800 sobre la sucesión de capas del Ejemplo 1 (comparación)

15 La aplicación del agente de recubrimiento UVHC7800 sobre la capa E de la sucesión de capas del Ejemplo 1 tuvo lugar a 21 °C y al 32 % de humedad relativa mediante inundación. Durante un tiempo de ventilación posterior de 2 minutos en las condiciones climáticas mencionadas anteriormente seguido de un tiempo de ventilación adicional de 6 minutos a 75 °C en la estufa de secado de ventilación pudieron evaporarse disolventes residuales contenidos en la capa de laca. Por último tuvo lugar el endurecimiento de la capa de laca mediante radiación UV de un irradiador de Hg en una instalación de UV de la empresa IST (denominación del tipo IST M 50 2X1 URS-TR-SS) con una dosis total de aproximadamente 4 J/cm² determinada con un dosímetro UVUV-4C SD de la empresa UV-Technik Meyer GmbH.

20 Resultados (V = comparación, E = de acuerdo con la invención)

El examen visual de las sucesiones de capas de los Ejemplos 4a a 4e tuvo lugar después de su producción.

Ejemplo	Resultado del examen visual
4a V	Formación de microgrietas en la estructura de capas
4b V	Formación de pequeñas grietas en forma de estrella en la estructura de capas
4c E	Sin peculiaridades, la superficie está intacta
4d V	Desprendimiento parcial después del corte
4e V	Sin peculiaridades, la superficie está intacta, ligeros trastornos de humectación

Además los índices de reflexión (RI).

Ejemplo	RI
4a V	94,3
4b V	96,1
4c E	95,6
4d V	96,5
4e V	94,7

25 Las muestras 4c así como 4e muestran que el sobrelacado y el endurecimiento de las sucesiones de capas A a E con el sistema de capas F debería tener lugar a temperaturas por debajo de o iguales a 100 °C, para que se generara un material compuesto total, que no presente peculiaridades visuales con, al mismo tiempo, propiedades de reflexión excelentes.

30 Las muestras 4c y 4e se sometieron además a un envejecimiento acelerado de 500 horas así como de 1000 horas. Para ello se usó un aparato de exposición a la intemperie de la empresa Atlas (serie constructiva CI) con los siguientes parámetros:
 - Intensidad de irradiación: 0,75 W/m²/nm a 340 nm de longitud de onda
 - Filtro: filtro de boro-boro
 35 - Temperatura de placa negra: 70 °C

- Humedad relativa: 50 %
- Sin riego

Ejemplo	RI	Observaciones
4c - 500 horas	96,00	sin peculiaridades; la superficie está intacta
4c - 1000 horas	93,98	sin peculiaridades, la superficie está intacta
4e - 500 horas	96,11	Deslaminación parcial

5 A partir de los presentes resultados de la serie de ensayos 4 se deduce que la capa F que se compone de un sistema de capa de cubierta inorgánico, que no contiene ningún absorbedor UV, presenta un comportamiento de exposición a la intemperie en el caso de cargas según la norma EN ISO 62108 que un material compuesto multicapa, en el que la capa F se compone de una laca de cubierta orgánica sin absorbedor UV.

Se efectuaron ensayos técnicos de aplicación en las capas de cubierta de los Ejemplos 4a a 4e) aplicadas sobre sustrato transparente, en lo sucesivo designados como Ejemplo 5:

10 **Ejemplo 5a) Aplicación de SHP401/AS4000 sobre PC-2 transparente a una temperatura de secado elevada con el uso de los parámetros del Ejemplo 4a.**

Ejemplo 5b) Aplicación de SHP401/AS4000 sobre PC-2 transparente a una temperatura de secado baja con el uso de los parámetros del Ejemplo 4b.

15 **Ejemplo 5c) Aplicación de SHC5020 sobre PC-2 transparente a una temperatura de secado baja con el uso de los parámetros del Ejemplo 4c.**

Ejemplo 5d) Aplicación de UVHC3000 sobre PC-2 transparente con el uso de los parámetros del Ejemplo 4d.

Ejemplo 5e) Aplicación de UVHC7800 sobre PC-2 transparente con el uso de los parámetros del Ejemplo 4e.

20 **Ejemplo 5f) Estructura de capas sin laca de cubierta F del Ejemplo 1**

El desgaste de las capas de los Ejemplos 5a a 5e se determinó por medio de un aparato de abrasión Taber Industries 5151 tras 1000 revoluciones con el uso de ruedas CS10F y una carga de 500 g por rueda de fricción. El aumento de enturbiamiento antes y después de la carga se determinó mediante Haze Guard de BYK Gardner. En el caso de la muestra 5f la carga finalizó tras 15 revoluciones.

25 Se determinó la resistencia a acetona de las capas de los Ejemplos 5a a 5f. Para ello se impregnó un tapón de algodón en acetona, sobre el que se colocó la superficie que va a someterse a ensayo y se cubrió con un vidrio de reloj para impedir la evaporación del medio de prueba. Como resultado se indicó el tiempo en el que la superficie ya no presentada ninguna variación en absoluto.

30 La dureza al lápiz de las capas de los Ejemplos 5a a 5f se determinó de manera análoga a la norma ISO 15184 con lápices de la empresa Cretacolor bajo una carga de 750 g. Como resultado se indicó la dureza al lápiz a la que sobre la superficie que va a someterse a ensayo, ya no pudo generarse ninguna marca en absoluto.

Número de muestra	Determinación del desgaste en [%]	Resistencia a acetona en [minutos]	Dureza al lápiz [Grado de dureza]
5a V	3,0	60	F
5b V	7,8	5	F
5c E	2,2	30	F
5d V	3,9	60	H
5e V	2,4	60	H
5f V	La capa se ha destrozado después de 15 rotaciones – véase la Figura 1	<15	<6B

El ejemplo 5 muestra que sin laca de cubierta no puede conseguirse el requisito de la estabilidad mecánica y la alta resistencia a productos químicos. Sistemas de capa no protegidos, tal como en el Ejemplo 5f, deben llevarse a la aplicación respectiva detrás de un cristal separado.

El anillo de color gris claro en la Figura 1 muestra que las capas se han destrozado después de 15 rotaciones.

5 Conclusión:

10 En la presente invención puede reconocerse que mediante las capas de cubierta aplicadas (capas F) sobre los sistemas de capa de reflexión (capas A a E) puede accederse a reflectores estables a largo plazo que pueden resistir los productos químicos agresivos así como alta sollicitación mecánica. La reflectividad de las construcciones con laca de cubierta inorgánica sin absorbedores UV permanece a un alto nivel también después de la carga siguiendo la norma DIN EN 62108.

REIVINDICACIONES

1. Una estructura multicapa que contiene
 capa A: una capa de sustrato, seleccionada de un plástico termoplástico, un metal o un vidrio,
 capa B: una capa de barrera, seleccionado de titanio o del grupo de los metales nobles,
 5 capa C: capa de reflector metálica,
 capa D: opcionalmente una capa oxídica, seleccionada de óxido de aluminio (AlOx), dióxido de titanio, SiO₂, Ta₂O₅,
 ZrO₂, Nb₂O₅ y HfO
 capa E:
- 10 a) es una capa de polímero de plasma (capa de protección contra la corrosión) depositada de precursores de siloxano,
 o
 en el caso de que la capa D sea de óxido de aluminio o SiO₂, la capa E es
 b) una capa de óxido de metal de alto índice de refracción, seleccionándose los óxidos de metal de dióxido de
 15 titanio, SiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, Nb₂O₅ y HfO, o puede ser SiO₂, y opcionalmente puede aplicarse una capa adicional
 según la capa E (a), una capa de polímero de plasma,
 capa F:
- 20 siendo la capa F barnices sol-gel, que se preparan mediante hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y un organoalcoxisilano y/o un alcoxisilano o mezclas de organoalcoxisilanos de fórmula general
 RSi(OR')₃ y/o alcoxisilanos de fórmulas generales Si(OR')₄, en donde en el/los organoalcoxisilano(s) de fórmula
 general RSi(OR')₃, R representa un resto alquilo C1 a C6 monovalente o un resto alquilo C1-C6 total o
 parcialmente fluorado, una unidad vinilo o una unidad alilo, un resto arilo o un grupo alcoxi C1-C6, y en donde
 esta capa F no contiene ningún absorbedor UV.
2. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el plástico termoplástico se selecciona de al
 25 menos uno del grupo que consiste en policarbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos,
 poliolefinas cíclicas, poli- o copoliacrilatos y poli- o copolimetaacrilato, copolímeros con estireno, poliuretanos
 termoplásticos, polímeros a base de olefinas cíclicas, combinaciones de policarbonato con copolímeros olefínicos o
 polímeros de injerto.
3. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa B es de titanio.
4. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa C es de plata o de aleaciones de plata,
 30 presentado la aleación de plata porcentajes inferiores al 10 % en peso de oro, platino, paladio y/o titanio, así como
 aluminio.
5. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 4, en la que la capa C es de plata.
6. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa D es de óxido de aluminio (AlOx) o
 dióxido de titanio.
- 35 7. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa E es hexametildisiloxano.
8. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que los grosores de capa son tal como sigue:
- 40 grosor total de la capa A: 1 µm - 10 mm en el caso de materiales termoplásticos, 300 µm - 750 µm en el caso de
 sustratos metálicos, 750 µm - 3 mm en el caso de vidrio,
 capa B: 40 nm - 250 nm,
 capa C: 80 nm - 250 nm,
 capa D: 80 nm - 250 nm,
 capa E: 1 nm - 200 nm,
 capa F: 1 µm - 20 µm.
9. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grosor de capa de la capa B asciende a de
 45 80 a 130 nm.
10. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grosor de capa de la capa C asciende a de
 90 nm a 160 nm, el de la capa D asciende a de 90 nm a 160 nm y el de la capa E asciende a de 20 nm a 100 nm.
11. Estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el material termoplástico se selecciona del
 grupo que consiste en policarbonato, poliésteres aromáticos y combinaciones de policarbonato, pudiendo estos
 50 materiales termoplásticos contener cargas.
12. Uso de la estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 como reflector en módulos fotovoltaicos, en
 módulos solares, en sistemas de iluminación, como espejo en el sector residencial así como en el sector

automovilístico, como reflector en sistemas fotoconductores.

13. Módulos fotovoltaicos, módulos solares, sistemas de iluminación, sistemas fotoconductores que contienen una estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1.

14. Espejo que contiene una estructura multicapa de acuerdo con la reivindicación 1.

Figura 1

