

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 603 277**

51 Int. Cl.:

B32B 15/08 (2006.01)

B32B 27/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.11.2012 PCT/EP2012/073428**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079398**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.11.2012 E 12794690 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.10.2016 EP 2785764**

54 Título: **Cuerpo multicapa metalizado de policarbonatos especiales con reducido coeficiente de dilatación térmica**

30 Prioridad:

30.11.2011 EP 11191319

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

24.02.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Kaiser-Wilhelm-Allee 60
51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
DÖBLER, MARTIN;
GROSSER, ULRICH;
OSER, RAFAEL;
SÄMISCH, BIRTE y
THULKE, THOMAS**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 603 277 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

Cuerpo multicapa metalizado de policarbonatos especiales con reducido coeficiente de dilatación térmica

La invención se refiere a cuerpos multicapa de al menos un material termoplástico, que presentan al menos una capa de metal. Además, la invención se refiere a artículos multicapa que comprenden al menos tres capas que contienen una capa de sustrato de un sustrato que contiene copolicarbonatos especiales así como al menos una carga inorgánica especial, una capa de metal y una o varias capas adicionales. Además, es objeto de la invención el procedimiento para la producción de estos cuerpos multicapa.

Los policarbonatos, a causa de su elevada resistencia a la deformación por calor, se emplean, entre otras cosas, en ámbitos en los que se debe contar con un elevado esfuerzo térmico. Con copolicarbonatos especiales (tales como, por ejemplo, con un copolicarbonato basado en bisfenol A y bisfenol TMC (1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano)) se consigue aumentar adicionalmente la resistencia a la deformación por calor. Por tanto, estos policarbonatos son adecuados también para la producción de lentes, reflectores, cubiertas y carcasas de lámparas que están expuestos a un mayor esfuerzo térmico. En el caso de estas aplicaciones se requieren de forma obligada prácticamente siempre propiedades térmicas elevadas, tales como alta temperatura de reblandecimiento Vicat (resistencia a la deformación por calor) o alta temperatura de transición vítrea en combinación con propiedades mecánicas suficientes.

Los copolicarbonatos de bisfenol A y bisfenol TMC están disponibles en el mercado en Bayer Materialscience AG con el nombre comercial Apec®.

Aparte de una buena procesabilidad y buenas propiedades mecánicas, estos materiales deben satisfacer también exigencias adicionales, tales como una buena calidad superficial en la pieza de moldeo por inyección/extruido resultante así como una buena adherencia de metal.

En función de los bisfenoles empleados y el ajuste adecuado del peso molecular de los copolicarbonatos se pueden variar en un amplio intervalo la resistencia a la deformación por calor y las propiedades mecánicas.

En el campo de las aplicaciones de reflector, aparte de una buena adherencia de metal, con frecuencia también se requiere o es ventajosa una reducida dilatación térmica, ya que una elevada dilatación térmica puede tener un efecto desventajoso en la formación de haces de luz y en el rendimiento lumínico. El reflector está dispuesto la mayoría de las veces en el entorno directo de la fuente de luz, por ejemplo, una bombilla que presenta con frecuencia una elevada irradiación térmica. De este modo, el reflector está expuesto a un elevado esfuerzo térmico, con frecuencia de más de 160 °C. Por tanto, por este motivo es necesario emplear un material con el menor coeficiente de dilatación térmica lineal posible. Además, el material debe tener estabilidad dimensional en un amplio intervalo de temperaturas, en particular también a temperaturas por encima de 160 °C, es decir, el comportamiento de dilatación y contracción debe ser en la medida de lo posible isotrópico para evitar distorsiones ópticas, tal como se ha descrito anteriormente, durante la aplicación del reflector. Preferentemente, la capa de metal del artículo multicapa presenta un comportamiento de dilatación y comportamiento de contracción similar al de la capa de base, ya que de lo contrario, como consecuencia de tensiones, se pueden producir dislocaciones en la superficie y, por tanto, fenómenos de irisado. Gracias a la adaptación del comportamiento de dilatación térmica, por tanto, se reducen alteraciones de la superficie tales como formación de grietas, irisado y deformación por recalado.

Para cubrir reflectores en el ámbito automovilístico actualmente se emplean con frecuencia cristales anticondensación sin perfil de policarbonato. Esto aumenta las exigencias en cuanto a la calidad superficial de los elementos bien visibles desde el exterior (por ejemplo, reflector, subreflector, marco de ventana), siendo importantes además la estabilidad dimensional con calor, una reducida formación de gases para evitar la formación de burbujas, la resistencia mecánica, un procesamiento sencillo y reducidas tolerancias de fabricación.

El material para la capa de base preferentemente se debe poder procesar en el moldeo por inyección y ser relativamente económico frente a otros termoplásticos con temperaturas de reblandecimiento Vicat de más de 160 °C.

Tal como se ha descrito anteriormente, las correspondientes partes metalizadas deben presentar una elevada resistencia térmica. Así no deben disminuir ni las propiedades mecánicas ni las propiedades ópticas tales como, por ejemplo, la calidad de la superficie de metal. Sin embargo, se ha mostrado que los cuerpos conformados metalizados de determinados termoplásticos, entre ellos también copolicarbonatos que presentan temperaturas de reblandecimiento Vicat de más de 160 °C, en particular más de 170 °C, y que contienen, entre otros, derivados de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano, para aplicaciones especiales presentan una calidad óptica con frecuencia no suficiente a temperaturas muy altas. Así, tales cuerpos conformados que se han metalizado y pretratado en condiciones especiales, en particular en condiciones de plasma, en condiciones especiales tienden a formar burbujas (formación de burbujas y grietas del revestimiento) a altas temperaturas (en particular a temperaturas o picos de temperatura de más de 170 °C). Esto puede conducir a la deficiencia del correspondiente cuerpo conformado en la respectiva aplicación. Debido a la formación de burbujas, la superficie de metal pierde su aspecto uniforme, además se ve influida negativamente la reflexión de luz.

Además, fue sorprendente que no todos los procedimientos de metalizado conducen a un daño de la superficie con esfuerzo térmico. Cuando el metal correspondiente solo se metaliza por evaporación y, a este respecto, el sustrato no se expone a un bombardeo iónico tal como es el caso en un pretratamiento con plasma de baja frecuencia o el bombardeo CC, el compuesto de polímero-metal es muy estable y no muestra ni siquiera bajo esfuerzo térmico una configuración de alteraciones de la superficie. Las alteraciones de la superficie aparecen cuando las piezas de moldeo por inyección en el plasma se han revestido en un procedimiento de bombardeo CC. Pero tampoco en este caso todos los procedimientos respaldados por plasma conducen a una posterior alteración de la superficie. De este modo debe ocurrir todavía otra etapa de plasma de baja frecuencia tal como, por ejemplo, un pretratamiento con plasma. En esta etapa del procedimiento mediante plasma se libera de impurezas la superficie y el polímero para la posterior aplicación de metal dado el caso se activa o la deposición de la capa superior. Esta etapa es imprescindible a causa del efecto de limpieza y activación de la superficie en un procedimiento industrial. Por motivos de la rentabilidad, el cuerpo multicapa de acuerdo con la invención se debe poder revestir en un procedimiento de bombardeo CC, esto presupone que el material de sustrato es adecuado para este procedimiento de revestimiento.

Con alteraciones de la superficie después de esfuerzo térmico se quiere decir, tal como se ha descrito anteriormente, sobre todo burbujas que tienen como consecuencia una destrucción de la superficie metálica. Además se puede producir la configuración de una superficie de metal enturbada después del esfuerzo térmico. Además puede aparecer como defecto un irisado de la superficie después del esfuerzo térmico. Todos estos defectos solo aparecen cuando se somete el cuerpo metalizado a un esfuerzo térmico, por tanto, anteriormente, es decir, directamente después del metalizado no se puede reconocer si un cuerpo conformado metalizado configurará defectos en la superficie.

Hasta ahora, para la producción de reflectores se han empleado la mayoría de las veces duroplásticos, con menor frecuencia también termoplásticos. De los últimos presentan una temperatura de reblandecimiento Vicat o temperatura de transición vítrea (T_g) de alta a muy alta los termoplásticos amorfos usados principalmente, por ejemplo, polieterimida (PEI), poliamidimida (PAI) o polisulfonas, por ejemplo, polietersulfona (PES) o polisulfona (PSU) o polifenileneetersulfona (PPSU). Estos termoplásticos de alta T_g amorfos se pueden usar sin cargas para generar piezas en bruto de reflector con lisura excelente de la superficie. Las piezas en bruto de reflector se pueden metalizar directamente. No obstante, para una producción a gran escala es desventajoso el precio en parte muy alto de los termoplásticos de alta T_g amorfos mencionados. Además, el procesamiento de estos termoplásticos de alta T_g en parte resulta difícil. Además presentan en parte coeficientes de dilatación térmica que son demasiado elevados para geometrías exigentes de reflector.

Para reflectores de faros se aplican sobre todo los *Bulk Molding Compounds* (BMC) (compuestos de moldeo volumétrico). A este respecto se trata de un producto semielaborado de fibra-matriz. Está compuesto en su mayor parte de fibras cortas de vidrio y una resina de poliéster o éster de vinilo, son posibles otras fibras de refuerzo o sistemas de resina. El BMC se procesa en el procedimiento de prensado en caliente, lo que posibilita tiempos de ciclo cortos. La masa de BMC se coloca para esto de forma central en una herramienta dividida calentada. Con el cierre se distribuye el BMC en la herramienta. Gracias a las cortas longitudes de fibra se pueden rellenar durante el prensado también nervaduras y espesores de pared delgados. Sin embargo, existe el riesgo de que en los puntos estrechos el BMC se desmezcle. Esto ocurre cuando se obtura un punto estrecho con fibras, de tal manera que ya solo puede continuar fluyendo la resina. Las fibras de refuerzo individuales se orientan por norma general en la dirección del flujo, de tal manera que pueden aparecer fibras muy orientadas de forma local. En un procedimiento especial se puede procesar BMC, con longitudes de fibra correspondientemente pequeñas, también en el procedimiento de moldeo por inyección.

Una aplicación típica para duroplásticos (BMC) son faros de automóviles, más exactamente los reflectores del faro. Aquí surge efecto la buena exactitud dimensional y resistencia térmica. El procedimiento es muy similar al moldeo por inyección de elastómeros. Los tiempos de ciclo en el procesamiento de duroplásticos por norma general en caso de espesores de pared de hasta aproximadamente 4 mm son más largos que en el caso de los termoplásticos. Por ello, los duroplásticos en la comparación de la rentabilidad la mayoría de las veces pierden frente a los termoplásticos cuando no se necesitan las buenas propiedades eléctricas o mecánicas. Para el metalizado de estos duroplásticos se deben realizar etapas adicionales de fabricación, tales como, por ejemplo, pulido y barnizado, lo que empeora adicionalmente la rentabilidad frente a los termoplásticos que se pueden metalizar directamente.

A este respecto, las cargas tienen sobre todo la tarea de producir el BMC de manera más económica al reemplazar el volumen de fibra y resina por cargas más baratas. En función de las propiedades deseadas, por ejemplo, mayor protección frente a la llama o menor contracción, se añaden aditivos. Así, por ejemplo, el óxido de magnesio aumenta la plasticidad y el caolín, la resistencia a ácidos.

En la unidad de iluminación aparecen de manera natural las mayores temperaturas. Por tanto, hasta ahora se han producido los reflectores a partir de chapa, de duroplásticos, tales como BMC o a partir de termoplásticos de alta T_g amorfos moldeados por inyección metalizados (PEI, PSU, PES). Las elevadas exigencias a la tolerancia, acopladas a la calidad superficial requerida para el metalizado de las piezas de moldeo por inyección, hasta ahora se han cumplido sobre todo por termoplásticos de alta T_g amorfos sin cargas o duroplásticos barnizados.

- Otra exigencia se refiere a la calidad superficial de la superficie de plástico (la mayoría de las veces curvado) que se debe revestir. En especial en el caso de reflectores en los que es esencial el rendimiento lumínico se debe facilitar una superficie de alto brillo, muy lisa, en la medida de lo posible homogénea para el revestimiento. Los plásticos que fluyen mal o que solidifican prematuramente o una adición de cargas conducen en el molde de moldeo por inyección con frecuencia a una impronta rugosa, mate o irregular, medido por las exigencias extremadamente altas de una superficie lisa como un espejo, incluso cuando la correspondiente superficie de la herramienta de conformado está pulida con alto brillo.
- Las homopoliamidas transparentes, incoloras y amorfas desveladas en la patente europea EP 725 101 B2 presentan una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 157 °C y son adecuadas en todo caso para la producción de subreflectores, pero no para la producción de componentes reflectantes de luz que están diseñados para mayores temperaturas de funcionamiento.
- Por la patente US 6.355.723 B1 se conocen reflectores moldeados por inyección de termoplásticos amorfos, tales como polieterimidias, poliariléteres, polietersulfonas, polisulfonas, policarbonatos, poliestercarbonatos, poliarilatos, poliamidas, poliésteres y mezclas monofásicas de tales termoplásticos. Estos reflectores se pueden dotar directamente de una capa de metal y presentar una temperatura de transición vítrea (T_g) de al menos 170 °C a 200 °C. Para poder comprobar más fácilmente defectos visibles de la superficie antes del metalizado de la superficie del reflector mediante inspección visual y poder evitar efectos lumínicos indeseados por partes no metalizadas de los reflectores, todos estos reflectores están coloreados en negro mediante adición por mezcla de colorantes. Estos materiales y piezas conformadas, no obstante, no presentan los coeficientes de dilatación térmica reducidos deseados y en parte son demasiado caros para la aplicación deseada.
- En general, los policarbonatos o copolicarbonatos que se han descrito previamente en el estado de la técnica debido a sus coeficientes de dilatación demasiado elevados tienen la desventaja de que en el caso del empleo como componente metalizado en aplicaciones, por ejemplo, de alta temperatura como reflector pueden ser adecuados solo de manera limitada o no ser adecuados en absoluto.
- Las poliimidias presentan en parte temperaturas de transición vítrea muy altas en combinación con coeficientes de dilatación térmica muy reducidos, sin embargo, tienen un aspecto óptico de naranja a marrón. Los costes para estos materiales asimismo son muy elevados. Para reflectores sería deseable un material polimérico con costes razonables con una temperatura de transición vítrea al mismo tiempo elevada, dilatación térmica reducida y una elevada calidad superficial óptica.
- La aplicación de metales sobre el polímero puede suceder a través de distintos procedimientos tales como, por ejemplo, mediante metalizado por evaporación o bombardeo. Los procedimientos están descritos con más detalle, por ejemplo, en "Vakuumbeschichtung tomo 1 a 5", H. Frey, VDI-Verlag Düsseldorf 1995 o "Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie" parte 1, R. A. Haefel, Springer Verlag 1987.
- Para conseguir una mejor adherencia de metal y para limpiar la superficie del sustrato, normalmente se someten los sustratos a un pretratamiento con plasma. Un pretratamiento con plasma puede modificar en ciertas circunstancias las propiedades superficiales de polímeros. Estos procedimientos están descritos, por ejemplo, en Friedrich y col. en Metallized Plastics 5&6: Fundamental and applied aspects y H. Grünwald y col. en Surface and Coatings Technology 111 (1999) 287-296.
- Se pueden aplicar otras capas tales como capas de protección que reducen la corrosión en un procedimiento de PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition, deposición química de vapor potenciada con plasma) o de polimerización con plasma. En este caso se evaporan precursores de bajo punto de ebullición principalmente a base de siloxano en un plasma y por ello se activan, de tal manera que pueden formar una película. En este caso son sustancias típicas hexametildisiloxano (HMDSO), tetrametildisiloxano, decametilciclopentasiloxano, octametilciclotetrasiloxano y trimetoximetilsilano.
- Se conocen copolicarbonatos basados en cicloalquilidendifenoles y se han descrito en distintas publicaciones. Así, los documentos DE 3 903 103 A1, EP 414 083 A2 y EP 359 953 A1 describen la preparación y el uso de policarbonatos a base de cicloalquilidendifenoles.
- Se ha descrito también una serie de composiciones que contienen copolicarbonatos con cicloalquilidendifenoles y otros componentes poliméricos distintos.
- En el documento "Polycarbonat (PC)", Kunststoffe, octubre 2005 (2005-10), páginas 90 a 98 se desvela un cuerpo de dos capas que contiene una capa de sustrato sin cargas de Apec y una capa de metal unida a esta capa.
- El documento US 2004/063031 A1 desvela el uso de cargas inorgánicas tales como talco, mica y arcilla en polímeros termoplásticos.
- Sin embargo, ninguna de estas solicitudes trata de propiedades ópticas mejoradas en cuerpos conformados metalizados a temperaturas por encima de 160 °C o por encima de 170 °C. Tampoco se describen materiales con un

reducido coeficiente de dilatación térmica. Por el estado de la técnica anterior no se puede ver cómo se puede resolver el problema que se ha descrito anteriormente.

Por tanto, existían el objetivo de poner a disposición un cuerpo multicapa con una superficie altamente reflectante que presentase un coeficiente de dilatación térmica lineal según la norma ASTM E 831 de menos de $58 \times 10^{-6}/K$, preferentemente menos $55 \times 10^{-6}/K$, de forma particularmente preferente menos de $53 \times 10^{-6}/K$, en particular preferentemente menos de $50 \times 10^{-6}/K$ (en dirección longitudinal y transversal) y que presentase una superficie con un grado de brillo (Gloss) de al menos 800 (20° de ángulo de incidencia y ángulo de salida) preferentemente mayor de 1000 (20° de ángulo de incidencia y ángulo de salida) medido según la norma ASTM D523. A este respecto, la superficie debe conservar las propiedades de alto brillo sin defectos incluso a altas temperaturas a lo largo de un periodo de tiempo prolongado (termoestabilidad).

Además, el cuerpo multicapa debe estar compuesto de un material de sustrato (capa de base) que presenta una elevada estabilidad de masa fundida, ya que durante el procesamiento de termoplásticos con elevada temperatura de reblandecimiento Vicat se pueden producir esfuerzos térmicos comparativamente altos. Además, el material de sustrato en cuanto al precio debe ser más económico que los materiales habituales basados en polieterimida, polisulfona o polietersulfona. Además, la capa de base debe presentar un comportamiento en la medida de lo posible isotrópico en relación con la dilatación térmica. Así, la dilatación térmica en dirección longitudinal no debe desviarse en más del 25 %, preferentemente no más del 20 %, de forma particularmente preferente no más del 15 % del correspondiente valor en dirección transversal o viceversa. A este respecto, la capa de base debe presentar una elevada resistencia a la deformación por calor, es decir, una temperatura de transición vítrea o temperatura de reblandecimiento Vicat de más de $160^\circ C$.

En una forma de realización particularmente preferente, el reflector debe poseer una elevada conductividad térmica para minimizar el esfuerzo térmico que aparece con frecuencia en reflectores por una termoconductividad correspondientemente alta. Así, la conductividad térmica debe ascender, en una forma de realización particular, a más de $0,3 W/mK$, preferentemente más de $0,4 W/mK$.

Además, para la producción del cuerpo multicapa de acuerdo con la invención se debe revestir la capa de sustrato en un procedimiento especial para conservar las buenas propiedades de reflexión incluso con altas temperaturas.

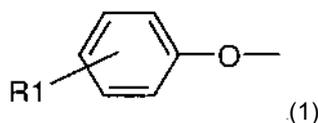
Además se debe generar un cuerpo conformado correspondiente (material de sustrato; capa de base) en un procedimiento de moldeo por inyección o procedimiento de termoconformado con temperaturas de herramienta de más de $160^\circ C$ para generar una superficie sin puntos defectuosos. En principio se conocen los procedimientos para la producción de superficies de alta calidad con altas temperaturas de herramienta, sin embargo, el experto no sabe qué materiales de sustrato son adecuados para un procedimiento de este tipo y, además, para la producción de cuerpos multicapa metalizados.

Sorprendentemente, se ha podido resolver el problema al usarse un material de sustrato de copolicarbonatos especiales junto con cargas especiales. A este respecto se ha mostrado que para resolver el objetivo son adecuadas partículas inorgánicas especiales con geometría esférica o en forma de placa, que están seleccionadas del grupo compuesto por nitruros, óxidos, óxidos mixtos, carburos, polvo de cuarzo, partículas de SiO_2 , SiO_2 amorfo, arena molida, partículas de vidrio, bolas macizas de vidrio y grafito sintético. A este respecto se prefieren en particular materiales de sustrato que contienen al menos el 60 % en peso de copolicarbonatos a base de derivados de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano.

El objetivo se ha resuelto de acuerdo con la invención mediante un cuerpo multicapa que tiene la siguiente estructura:

- una capa de base a)
- una capa de metal b)
- una o varias capas c)
- opcionalmente una o varias capas adicionales

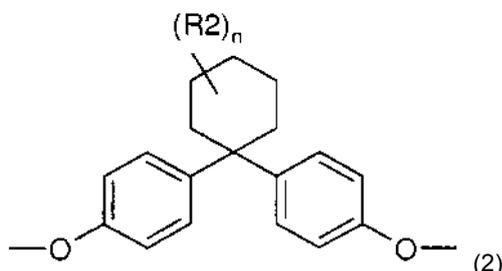
a) capa de base compuesta de un copolicarbonato con una temperatura de reblandecimiento Vicat de más de $160^\circ C$. A este respecto, preferentemente, el material de sustrato está compuesto de copolicarbonatos con temperaturas de reblandecimiento Vicat de más de $160^\circ C$, preferentemente de más de $165^\circ C$, de forma particularmente preferente de más de $170^\circ C$ que contienen como terminador de cadena (grupo terminal) una unidad estructural de Fórmula (1)



en la que

R1 se refiere a hidrógeno o alquilo C_1-C_{18} ; como terminadores de cadena se prefieren muy en particular fenol

o terc-butilfenol o n-butilfenol, en particular fenol y p-terc-butilfenol y que contiene al menos un componente difenol de Fórmula (2)



en la que

- 5 R2 se refiere al alquilo C₁-C₄ (en este caso quedan comprendidos metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo así como restos isobutilo), preferentemente metilo,
n se refiere a 0, 1, 2 o 3, preferentemente 2 o 3,
así como una o varias cargas inorgánicas con geometría esférica o de placa del 5 al 50 % en peso,
10 preferentemente del 10 % en peso - 40 % en peso, de forma particularmente preferente del 15 % en peso - 35 % en peso, en relación con la suma de termoplásticos empleados, estando seleccionadas las cargas del grupo compuesto por nitruros, óxidos, óxidos mixtos, carburos, polvo de cuarzo, partículas de SiO₂, SiO₂ amorfo, arena molida, partículas de vidrio, bolas macizas de vidrio y grafito sintético; a este respecto, la capa
a) presenta un espesor de capa de 0,1 mm a 6,0 mm, preferentemente de 0,2 mm a 5,0 mm y de forma particularmente preferente de 0,5 mm a 4,0 mm
15 b) una capa de metal de aluminio, plata, cromo, titanio, paladio, preferentemente de plata o aluminio, de forma particularmente preferente aluminio con un espesor de la capa de metal que asciende preferentemente a 10 nm - 1000 nm, preferentemente 50 nm - 800 nm, de forma particularmente preferente 60 nm - 500 nm y de forma muy particularmente preferente 60 nm - 300 nm. Preferentemente, esta capa de metal se produce en un procedimiento de plasma y
20 c) opcionalmente una capa de protección (denominada en lo sucesivo también capa superior) de polisiloxano producida preferentemente en un procedimiento de plasma con hexametildisiloxano (CAS 107-46-0) como material de revestimiento. El espesor de capa de la capa superior asciende a 10 nm - 200 nm, preferentemente 20 nm - 100 nm.

25 En otra forma de realización especial puede estar contenida además una capa que evita una formación de condensado en la superficie.

El procedimiento de metalizado comprende tres etapas de procedimiento:

1. Pretratamiento con plasma
2. Metalizado
3. Deposición de una capa de protección contra la corrosión

30 La capa de metal típicamente se aplica en metalizado por evaporación o se bombardea con CC (pulverización catódica a través de plasma de tensión continua). Para las etapas 1 y 3 se usan típicamente los mismos equipos técnicos. Esto también es el estado de la técnica.

Son componentes difenol preferentes de Fórmula (2) por ejemplo 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, preferentemente 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

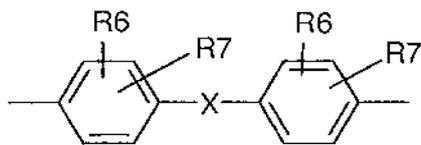
35 A este respecto se prefieren copolicarbonatos que contienen del 15 % en peso al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 25 % en peso al 90 % en peso de componente difenol de Fórmula (2) en relación con la suma de los componentes de bisfenol.

Aparte de los difenoles de Fórmula (2) son compuestos dihidroxiarilo adecuados para la preparación de los copolicarbonatos los de Fórmula (3)

40 HO-Z-OH (3)

en la que

Z es un resto aromático con 6 a 30 átomos de C que puede contener uno o varios núcleos aromáticos, puede estar sustituido y puede contener restos alifáticos o cicloalifáticos o alquilarilos o heteroátomos como miembros de puente. Preferentemente, Z en la Formula (3) se refiere a un resto de Fórmula (3 a)



(3a)

en la que

R6 y R7 se refieren independientemente entre sí a H, alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, halógeno tal como Cl o Br o a aril- o aralkilo respectivamente dado el caso sustituido, preferentemente a H o alquilo C₁-C₁₂, de forma particularmente preferente a H o alquilo C₁-C₈ y de forma muy particularmente preferente a H o metilo y X se refiere a -CO-, -O-, -S-, alquileno C₁ a C₆, alquilideno C₂ a C₅ o arileno C₆ a C₁₂ que puede estar condensado dado el caso con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos.

Preferentemente, X se refiere a alquileno C₁ a C₅, alquilideno C₂ a C₅, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO₂-, isopropilideno u oxígeno, en particular a isopropilideno.

Son difenoles adecuados para la preparación de los copolicarbonatos que se van a usar de acuerdo con la invención de Fórmula (3) por ejemplo hidroquinona, resorcinol, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis-(hidroxifenil)-sulfuros, bis-(hidroxifenil)-éteres, bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos, [alfa],[alfa]'-bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos así como sus compuestos alquilados, alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo.

Además son difenoles preferentes de Fórmula (3) 4,4'-dihidroxdifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-1-fenil-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-fenil-etano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(3-metil, 4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3-metil-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, 1,3-bis-[2-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-propil]-benceno.

Son difenoles particularmente preferentes de Fórmula (3) 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (BPA) y 2,2-bis-(3-metil, 4-hidroxifenil)-propano.

En particular se prefieren copolicarbonatos de bisfenol A y bisfenol TMC.

Estos y otros difenoles adecuados están disponibles en el mercado y están descritos, por ejemplo, en "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964, pág. 28 y siguientes; pág. 102 y siguientes", y en "D. G. Legrand, J. T. Bendler, Handbook of Polycarbonate Science and Technology, Marcel Dekker Nueva York 2000, pág. 72 y siguientes".

Se prefieren particularmente copolicarbonatos estadísticos.

Los copolicarbonatos termoplásticos tienen pesos moleculares Mw (promedio en peso Mw, establecido mediante medición GPC de cromatografía de permeación en gel) de 12.000 a 120.000, preferentemente de 15.000 a 80.000, en particular de 18.000 a 60.000, de forma muy particularmente preferente de 18.000 a 40.000 g/mol. Se pueden indicar los pesos moleculares también mediante el promedio en número Mn que se determinan asimismo tras la previa calibración a policarbonato mediante GPC.

A este respecto, la capa de base contiene el 5 % en peso - 50 % en peso, preferentemente el 10 % en peso - 40 % en peso, en particular preferentemente el 15 % en peso - 35 % en peso, en relación con la suma de los termoplásticos empleados, de cargas inorgánicas con geometría esférica o de placa, estando seleccionada la carga del grupo compuesto por nitruros, óxidos, óxidos mixtos, carburos, polvo de cuarzo, partículas de SiO₂, SiO₂ amorfo, arena molida, partículas de vidrio, bolas macizas de vidrio y grafito sintético. Se prefieren las cargas con geometría esférica o de placa en forma de partículas finas y/o porosa con superficie externa y/o interna grande. En este contexto, en forma de placa significa cuerpos planos con una extensión de tamaño diferente en las tres dimensiones, así, por ejemplo, el espesor tiene un valor claramente menor que la extensión de la partícula en la longitud o en la anchura.

El cociente de longitud o diámetro se denomina también relación de aspecto. Para la presente invención son adecuadas a este respecto partículas con una relación de aspecto de 1.000:1 a 10:1. A este respecto se trata de materiales inorgánicos térmicamente inertes, en particular basados en nitruros tales como nitruro de boro, de óxidos u óxidos mixtos, de carburos tales como carburo de tungsteno o carburo de boro, polvo de cuarzo tal como cuarzo en polvo, partículas de SiO₂ tales como nanopartículas, SiO₂ amorfo, arena molida, partículas de vidrio tales como polvo de vidrio, en particular bolas de vidrio, grafito, en particular grafito sintético de alta pureza. A este respecto se prefieren en particular cuarzo y grafito sintético.

El grafito que se puede usar en la presente invención puede ser eléctricamente conductivo. El grafito está seleccionado preferentemente de un grafito sintético o natural. En particular se prefiere el grafito sintético. El grafito puede presentar una forma de partículas de tipo placa o esférica o una mezcla de estas formas de partículas. Preferentemente, el grafito tiene forma de placas. En este contexto, en forma de placa significa cuerpos planos con una extensión de tamaño diferente en las tres dimensiones, así, por ejemplo, el espesor tiene un valor claramente menor que la extensión de la partícula en la longitud o en la anchura. Las placas pueden consistir en un estrato de grafito o de varios estratos que están presentes empaquetados de forma estrecha. La menor dimensión (espesor) a este respecto es menor de 1 μm , preferentemente menor de 500 nm y lo más preferentemente menor de 200 nm y al menos 0,4 nm, preferentemente 1 nm, encontrándose la relación de aspecto en el intervalo de 1.000:1 a 10:1. Para el uso de acuerdo con la invención no es necesario que todas las partículas en forma de placa presenten una forma uniformemente plana. Gracias al reducido espesor de las partículas, las mismas pueden presentar una forma curvada o doblada u otras deformidades. El espesor de las partículas se puede determinar mediante procedimientos normalizados tales como, por ejemplo, microscopía electrónica de transmisión.

El grafito puede contener partículas de grafito individuales o agregados o aglomeraciones de partículas de grafito. Preferentemente, las partículas, agregados o aglomeraciones presentan un tamaño de partícula medio ($d_{90\%}$) de 1-160 μm , más preferentemente 5-100 y aún más preferentemente 10 - 60 μm . En otra forma de realización, el grafito presenta un residuo de incineración de menos del 0,5 %, preferentemente menos del 0,1 % en peso medido según la norma ASTM D 1506. En otra forma de realización, el grafito presenta una humedad de menos del 0,5 %, medida según la norma ASTM D 1509-95. Preferentemente, el grafito presenta una superficie BET de al menos 5 m^2/g , de forma particularmente preferente al menos 8 m^2/g . La superficie BET se determina según la norma ASTM D3037.

El grafito se prepara mediante un procedimiento de grafitización en general conocido. A este respecto, las sustancias de partida son, por ejemplo, lignito, petróleo y peces, pero también plásticos. En la grafitización se produce mediante calentamiento con exclusión de aire a aproximadamente 3.000 °C todavía una transformación de carbono amorfo a grafito policristalino.

El grafito se emplea como sólido. El grafito disponible en el mercado para aplicaciones de impresión se puede usar, tal como está disponible por ejemplo en la empresa TIMCAL AG, CH-6743 Bodio, Suiza, preferentemente con la denominación TIMREX KS44 o TIMREX KS150, KS 75, KS 5-75TT, KS 5-44, KS 6, de forma particularmente preferente KS 44.

Si se emplean bolas de vidrio, las mismas se emplean preferentemente en forma de bolas de vidrio o pequeñas bolas de vidrio (denominadas también esferas de vidrio o microsferas) con un diámetro de 4 μm a 120 μm . Las bolas de vidrio que se emplean están disponibles en el mercado, tales como por ejemplo productos de la empresa Potters Europe) y se tratan por ejemplo como Spheriglas, tipo 5.000, con un diámetro de 4 μm a 25 μm Spheriglas, tipo 3.000, con un diámetro de 12 μm a 48 μm y Spheriglas, tipo 2429, con un diámetro de 53 μm a 106 μm . Cuanto más pequeñas son las bolas de vidrio, mayor es su cantidad y superficie por unidad de peso. La forma de grano a este respecto es aproximadamente esférica. Preferentemente se trata de bolas de vidrio macizas, no de bolas de vidrio huecas.

Sin embargo, son adecuados también otros materiales similares tales como, por ejemplo, bolas de porcelana. A este respecto se debe tener en cuenta que para el fin de acuerdo con la invención se emplean de forma particularmente preferente bolas de vidrio de vidrio de borosilicato (vidrio exento de álcali). El vidrio A (vidrio al sodio y a la cal) no es adecuado para la presente invención a causa de las elevadas exigencias térmicas.

En otra forma de realización se emplean preferentemente cargas inorgánicas que están estructuradas en más del 97 % en peso a base de cuarzo (SiO_2). A este respecto, la forma de grano es aproximadamente esférica.

A este respecto, en una forma de realización preferente se trata de cuarzos en polvo de partícula fina que se han preparado mediante molienda sin hierro con tamizado neumático posterior a partir de arena de cuarzo tratada.

Se prefieren en particular partículas de cuarzo con un tamaño de partícula de $D_{50\%}$ 0,1 μm - 100 μm , preferentemente 1 μm - 50 μm y de forma muy particularmente preferente de 1 μm a 5 μm y un valor $D_{98\%}$ de 1 μm - 100 μm , preferentemente 5 μm - 50 μm . Preferentemente, las partículas de cuarzo presentan una superficie BET específica, determinada mediante adsorción de nitrógeno de acuerdo con la norma ISO 9277, de 0,5 - 10 m^2/g . Las partículas pueden estar, dado el caso, revestidas, empleándose preferentemente ensimajes de epoxisilano, metilsiloxano y metacrilsilano.

Son productos disponibles en el mercado adecuados por ejemplo Sikron SF 500 y Sikron SF 800 de la empresa Quarzwerke GmbH (50226 Frechen, Alemania).

Se pueden usar también mezclas de distintas cargas.

Fue completamente sorprendente el hecho de que cargas esféricas o con forma de placa comparables a base de otras composiciones a las mencionadas de acuerdo con la invención no fuesen adecuadas para el material de sustrato descrito. Así, se ha podido mostrar que los filosilicatos tales como arcillas, talcos y caolín no son adecuados en el sentido de la invención. También son inadecuadas fibras de vidrio que se consideran para la reducción del

coeficiente de dilatación térmica. Con ello, solo una parte muy pequeña de las sustancias de partida en teoría posibles para la reducción del coeficiente de dilatación térmica son adecuadas en el sentido de la invención. Previamente se desconocía qué cargas eran estas y tampoco se podía deducir por el experto por el estado de la técnica.

- 5 Preferentemente, esta capa se produce en un procedimiento de moldeo por inyección o un procedimiento de termoconformado con temperaturas de herramienta similares o por encima de la temperatura de reblandecimiento Vicat del material de sustrato empleado.

En otra forma de realización se añaden mediante mezcla al copolicarbonato de la capa de sustrato a) otros polímeros basados en polisulfona, polietersulfona o polieterimida. A este respecto, el contenido de policarbonato en la mezcla asciende, en relación con la suma de los termoplásticos empleados, preferentemente a más del 50 % en peso, de forma particularmente preferente a más del 60 % en peso y, de forma particularmente preferente, a más del 70 % en peso. Se prefieren por ejemplo las denominadas polietersulfonas (CAS: 25608-63-3) que están disponibles por ejemplo con el nombre comercial Ultrason® E 2010 en BASF SE (67056 Ludwigshafen, Alemania). Además se prefieren las denominadas polifenilsulfonas (CAS 25608-64-4), las mismas están disponibles con el nombre comercial Radel® R (por ejemplo Radel® R 5900) en Solvay Advanced Polymers o Ultrason® P en BASF SE (67056 Ludwigshafen, Alemania). Son conocidas polieterimidadas por ejemplo con el nombre comercial Ultem® (CAS 61128-46-9) (Sabic Innovative Plastics).

Son posibles también mezclas de los polímeros que se han mencionado anteriormente.

En una forma de realización preferente, la capa b) lleva una capa de protección c) compuesta de siloxanos polimerizados con plasma con el espesor 5 nm - 200 nm, preferentemente 15 nm - 150 nm, de forma muy particularmente preferente 20 nm - 100 nm.

En otra forma de realización especial puede estar contenida además una capa d) que evita una formación de condensado sobre la superficie.

Los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención presentan propiedades térmicas mejoradas significativamente (temperatura de reblandecimiento Vicat) junto con una capacidad de metalizado buena. Se conserva la calidad de la superficie incluso con un elevado esfuerzo térmico. A este respecto permanecen sin cambios las propiedades mecánicas, térmicas y reológicas frente a los copolicarbonatos convencionales (tales como por ejemplo Apec). Además presentan los coeficientes de dilatación térmica lineal bajos requeridos. Además, el material de sustrato presenta una elevada estabilidad de masa fundida.

La composición de polímero del material de sustrato puede contener aditivos de bajo peso molecular. No obstante, se prefiere trabajar con cantidades lo más reducidas posibles de aditivos. En una forma de realización particular, la composición de polímero no contiene aditivos de bajo peso molecular, en este caso quedan excluidas expresamente las cargas.

Como termoestabilizantes son particularmente adecuados tris-(2,4-di-terc-butilfenil)fosfito (Irgafos 168), tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)[1,1 bifenil]-4,4'-diilbisfosfonito, fosfato de trisoctilo, propionato de octadecil-3-(3,5-di-terc butil-4-hidroxi-fenilo) (Irganox 1076), bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritoldifosfito (Doverphos S-9228), bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito (ADK STAB PEP-36). Se emplean en solitario o en mezcla (por ejemplo Irganox B900 o Doverphos S-9228 con Irganox B900 o Irganox 1076). En una forma de realización particularmente preferente no se emplea ningún termoestabilizante.

Como agentes de desmoldeo son adecuados preferentemente tetraestearato de pentaeritritol, monoestearato de glicerina, estearato de estearilo o mono- o diestearato de propoanodiol. Se emplean en solitario o en mezcla. En una forma de realización preferente no se emplea ningún agente de desmoldeo. Como estabilizantes UV son adecuados preferentemente 2-(2'-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y no sustituidos, acrilatos, aminas impedidas estéricamente, oxamidas, 2-(2'-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, se prefieren en particular benzotriazoles sustituidos tales como, por ejemplo Tinuvin 360, Tinuvin 350, Tinuvin 234, Tinuvin 329 o UV CGX 006 (Ciba). En una forma de realización particular no se emplea ningún absorbedor UV.

Además se pueden emplear agentes de coloración, tales como colorantes o pigmentos orgánicos o pigmentos inorgánicos, absorbedores IR, en solitario, en mezcla o incluso en combinación con coadyuvantes de procesamiento. A este respecto, la composición de acuerdo con la invención preferentemente está exenta de dióxido de titanio.

La composición puede contener otros aditivos de polímero disponibles en el mercado tales como agentes de protección contra llamas, sinergistas de protección contra llamas, agentes antigoteo (por ejemplo, compuestos de las clases de sustancias de las poliolefinas fluoradas y de las siliconas), agentes de nucleación, antiestáticos tales como poli(éter de alquileo), sulfonatos de alquilo o polímeros que contienen poliamida) en tales cantidades que no perjudican las propiedades mecánicas de la composición en el sentido de que no se cumpla ya el perfil de propiedades objetivo.

Están descritos aditivos adecuados, por ejemplo, sin embargo de forma no limitante, en "Additives for Plastics Handbook, John Murphy, Elsevier, Oxford 1999", en "Plastics Additives Handbook, Hans Zweifel, Hanser, München 2001" o en el documento WO 99/55772, pág. 15-25.

5 La preparación de las masas de conformado termoplásticas necesarias para el material de sustrato del cuerpo multicapa de acuerdo con la invención se realiza al mezclar de forma conocida los respectivos constituyentes y al componer en masa fundida y extruir en masa fundida (mezcla en la masa fundida) a temperaturas de 200 °C a 380 °C, preferentemente 240 a 350 °C, en unidades habituales tales como amasadoras internas, extrusoras y tornillos sinfín de doble árbol.

10 Las composiciones de polímero se usan en particular para la producción de componentes en los que se aprovechan propiedades ópticas, térmicas y mecánicas, tal como por ejemplo en carcasas, objetos en el ámbito eléctrico/electrónico, placas, sujeciones y cubiertas de lámparas, en el ámbito automovilístico tales como portalámparas y cubiertas de lámparas, sistemas colectores y reflectores de luz, en particular en el campo de la fotovoltaica, colimadores, diodos luminosos, pantallas y cristales metalizados por alto vacío; sujeciones de lentes, elementos fotoconductores, en aplicaciones de LED (zócalos, reflectores, sumideros de calor (*heat sinks*); piezas de automóviles tales como faros, viseras, intermitentes, reflectores y otras aplicaciones.

15 Los extruidos y cuerpos conformados o piezas conformadas de los polímeros de acuerdo con la invención son así mismo objeto de la presente invención.

20 Los copolicarbonatos para la producción de la capa a) se preparan según un procedimiento continuo de interfase. La preparación de los copolicarbonatos que se van a usar de acuerdo con la invención se realiza en principio de forma conocida a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico y dado el caso agentes de ramificación.

En general, el procedimiento para la síntesis de policarbonato se conoce y está descrito en numerosas publicaciones. Los documentos EP 517 044 A1, WO 2006/072344 A1, EP 1 609 818 A1 y WO 2006/072344 A1 y los documentos citados allí describen, por ejemplo, el procedimiento de interfase y de masa fundida para la preparación de policarbonato.

25 Los difenoles usados, al igual que todos los demás agentes químicos y coadyuvantes añadidos a la síntesis, pueden estar contaminados con impurezas procedentes de su propia síntesis, manipulación y almacenamiento. Sin embargo, es deseable trabajar con materias primas en la medida de lo posible puras.

30 La realización de la síntesis de copolicarbonato se realiza de manera continua. Por tanto, la reacción se puede realizar en reactores de bombeo continuo, reactores tubulares o cascadas de reactores de agitación o sus combinaciones, debiendo asegurarse mediante el uso de los órganos de mezcla que ya se han mencionado que la fase acuosa y orgánica en la medida de lo posible no se desmezclen hasta que haya terminado de reaccionar la mezcla de síntesis, es decir, ya no contenga cloro saponificable de fosgeno o ésteres de ácido clorocarbónico.

35 La cantidad de terminadores de cadena que se debe emplear asciende a del 0,5 % en moles al 10 % en moles, preferentemente del 1 % en moles al 8 % en moles, de forma particularmente preferente del 2 % en moles al 6 % en moles en relación con los moles de difenoles empleados en cada caso. La adición de los terminadores de cadena se puede realizar antes, durante o después de la fosgenación, preferentemente como solución en una mezcla de disolventes de cloruro de metileno y clorobenceno (al 8-15 % en peso).

40 La producción de la pieza conformada del material de sustrato para la producción del cuerpo multicapa de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en el procedimiento de moldeo por inyección, estando ajustada la temperatura de herramienta en un orden de magnitudes similar a la temperatura de reblandecimiento Vicat del material de sustrato usado, véase más adelante. El procedimiento del denominado atemperado de herramienta dinámico está caracterizado porque se calienta rápidamente la pared de la herramienta antes de inyectar la masa fundida. Debido a la mayor temperatura de la herramienta que, en el caso ideal, se encuentra próxima a la temperatura Vicat o es mayor que la temperatura Vicat del material de sustrato usado, se evita la solidificación prematura de la masa fundida, de tal manera que es posible, entre otras cosas, una mayor precisión de moldeo de la superficie de la herramienta y se mejora la calidad de la superficie del componente. De este modo sorprendentemente también se consigue que los cuerpos de relleno contenidos en el material de sustrato se orienten de tal manera que se alcance un elevado brillo de la superficie. La temperatura de la pared de la herramienta se debería encontrar en el intervalo de la temperatura Vicat +/- 20 °C (significa con una desviación de 20 °C hacia arriba o hacia abajo), preferentemente en un intervalo +/- 10 °C, de forma particularmente preferente en un intervalo + 3 °C a +7 °C por encima de la temperatura Vicat. Además, el atemperado de herramienta dinámico está caracterizado porque la temperatura de la pared de la herramienta después del procedimiento de inyección se enfría lo más rápidamente posible de nuevo a la temperatura original y el componente se enfría tal como habitualmente hasta la temperatura de desmoldeo en la herramienta. Para la fabricación de los componentes mencionados es particularmente adecuado el atemperado de herramienta dinámico con ayuda de un calentamiento por inducción.

55 El metalizado de la capa a) se realiza preferentemente en un procedimiento de bombardeo CC.

Sorprendentemente se ha hallado que un determinado procedimiento con parámetros de procedimiento determinados conduce a capas de metal estables. Así se ha podido mostrar que la combinación con determinadas presiones y determinadas potencias durante el pretratamiento conduce a mejores resultados. Energías más bajas conducen sorprendentemente a que la posterior capa de metal configure defectos en el tratamiento térmico. Esto era inesperado. En comparación con esto se puede conseguir la adherencia de metal general incluso con reducidas energías de pretratamiento. La adherencia de metal se puede ensayar por ejemplo con un ensayo de peladura (ensayo de desprendimiento de cinta adhesiva). La formación de ampollas (configuración de puntos defectuosos de tipo burbuja) después de tratamiento térmico se puede evitar, sin embargo, solo gracias al procedimiento de acuerdo con la invención. A este respecto, la producción del cuerpo multicapa de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en las siguientes etapas:

- A) producción de la capa de base a) según el procedimiento que se ha descrito anteriormente.
- B) pretratamiento de la pieza conformada obtenida (capa de base) que contiene un material de sustrato de un copolicarbonato, preferentemente un copolicarbonato con una parte en peso de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano del 15 % en peso al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 25 % en peso al 90 % en peso, en relación con la suma de los componentes de bisfenol, de una disposición de diodos con una excitación de frecuencia media con un plasma basado en aire o argón, preferentemente argón, a una frecuencia de 0 Hz - 10 MHz, preferentemente de 0 Hz - 1 MHz, de forma particularmente preferente de 0 Hz - 100 kHz con una potencia de 0,4 W/cm² a 8,4 W/cm², preferentemente 0,5 W/cm² a 5,0 W/cm², de forma particularmente preferente de 0,8 W/cm² a 3,3 W/cm² así como una presión de gas de procedimiento de 0,04 a 0,2 mbar, preferentemente de 0,05 a 0,16 mbar. Como gases de procedimiento se emplean aire, N₂, N₂O, Ar, He, O₂, preferentemente aire o argón, de forma particularmente preferente argón. La duración del tratamiento asciende a 10 segundos a 1.000 segundos, preferentemente 30 segundos a 500 segundos y de forma particularmente preferente 30 segundos - 180 segundos.
- C) metalizado de la pieza conformada en un procedimiento de bombardeo en un magnetrón CC en un plasma de argón con una presión de 5x10⁻³ mbar de aluminio, plata, cromo, titanio, paladio, preferentemente de plata o aluminio, de forma particularmente preferente aluminio con un tiempo de procedimiento de 10 segundos a 1.000 segundos.
- El espesor de la capa de metal asciende preferentemente a 10 nm - 1.000 nm, preferentemente 50 nm - 800 nm, de forma particularmente preferente 60 nm - 500 nm y de forma muy particularmente preferente 60 nm - 300 nm.
- D) aplicación de una capa de protección (denominada a continuación capa superior) con el equipo técnico descrito en b). Esto ocurre a una presión de 0,01 a 0,30 mbar con preferentemente HMDSO (hexametildisiloxano; CAS 107-46-0) como material de revestimiento con un tiempo de procedimiento de 10 segundos - 1.000 segundos, preferentemente 20 segundos a 500 segundos. El espesor de capa de la capa superior asciende a 10 nm - 200 nm, preferentemente 20 nm - 100 nm. La potencia aplicada asciende a 100 W - 5000 W.

Ejemplos

A continuación se describe con más detalle la invención mediante ejemplos de realización, aplicándose los procedimientos de determinación descritos en el presente documento para todas las magnitudes correspondientes en la presente invención, a menos que se haya descrito lo contrario.

La determinación del índice de fusión (MVR) se realiza según la norma ISO 1133 en las condiciones indicadas.

Materiales:

Material de sustrato 1 (para ejemplo comparativo)

Copolicarbonato que contiene el 70 % en peso de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y el 30 % en peso de bisfenol A con fenol como terminador de cadena y un MVR de 8 cm³/(10 min) (330 °C; 2,16 kg) de acuerdo con la norma ISO 1133. El material presenta una temperatura de reblandecimiento Vicat de 208 °C (norma ISO 306; 50 N; 120 K/h).

Material de sustrato 2 (para cuerpo multicapa de acuerdo con la invención)

Copolicarbonato que contiene el 70 % en peso de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y el 30 % en peso de bisfenol A con fenol como terminador de cadena y un MVR de 8 cm³/(10 min) (330 °C; 2,16 kg) de acuerdo con la norma ISO 1133 se combina con el 20 % en peso de grafito (Timrex KS 44 de la empresa Timcal AG, CH-6743 Bodio, Suiza) en las condiciones descritas más adelante. El material resultante tiene una temperatura de reblandecimiento Vicat de 203 °C (norma ISO 306; 50 N; 120 K/h).

Material de sustrato 3 (para ejemplo comparativo)

5 Copolicarbonato que contiene el 70 % en peso de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y el 30 % en peso de bisfenol A con fenol como terminador de cadena y un MVR de $8 \text{ cm}^3/(\text{10 min})$ ($330 \text{ }^\circ\text{C}$; 2,16 kg) de acuerdo con la norma ISO 1133 se combina con el 20 % en peso de talco (Finntalc M05SL-AW de la empresa Mondo Minerals B.V.; NL-1041 Ámsterdam) en las condiciones descritas más adelante. El material resultante presenta una temperatura de reblandecimiento Vicat de $198 \text{ }^\circ\text{C}$ (norma ISO 306; 50 N; 120 K/h).

Combinación

10 La combinación de los materiales se realizó en una extrusora de dos árboles de la empresa KraussMaffei Berstorf, tipo ZE25 con una temperatura de carcasa de $320 \text{ }^\circ\text{C}$ o una temperatura de masa de aproximadamente $340 \text{ }^\circ\text{C}$ y una velocidad de giro de 100 rpm con las cantidades de componentes indicadas en los ejemplos.

Producción de las probetas:

15 Para la producción de piezas conformadas (placas de muestra rectangulares con mazarota lateral con calidad óptica en 2 mm de espesor), que se usaron en los ejemplos 1 y 2 para el metalizado, se trabajó con un atemperado de herramienta dinámico. El moldeo por inyección se realizó en un Battenfeld HM 210 con una temperatura de masa de aproximadamente $350 \text{ }^\circ\text{C}$ y una temperatura de herramienta de aproximadamente $210 \text{ }^\circ\text{C}$. El granulado se secó antes del procesamiento durante 5 horas en la estufa de secado al vacío a $120 \text{ }^\circ\text{C}$. Como material de sustrato se usó material de sustrato 2.

Medición de la resistencia a la deformación por calor a través de la temperatura de reblandecimiento Vicat:

20 La temperatura de reblandecimiento Vicat según la norma DIN EN ISO 306 se mide con una aguja (con área circular de 1 mm^2). La misma está solicitada con una fuerza de prueba de 50 N (fuerza de prueba B). La probeta que se ha mencionado anteriormente se expone a una velocidad de calentamiento definida de 120 K/h. Se ha alcanzado la temperatura Vicat cuando el cuerpo de penetración alcanza una profundidad de penetración de 1 mm. Se mide según la norma DIN ISO 306.

Medición de brillo (gloss):

25 La medición de brillo se realizó en un aparato BYK Haze Gloss según la norma ASTM D 523 en placas de muestra metalizadas con distintos ángulos de incidencia.

Medición de la dilatación térmica:

30 Los coeficientes de dilatación longitudinal se establecen mediante un aparato de medición Mettler TMA 841 con nitrógeno (intervalo de medición $23 - 55 \text{ }^\circ\text{C}$). Como norma se aplica la norma ASTM E 831. Las probetas (placa de muestra rectangular) necesarias para la medición se producen después del secado del granulado a $130 \text{ }^\circ\text{C}$ durante una noche mediante moldeo por inyección. En cada caso se mide transversal y longitudinalmente con respecto a la probeta.

Estabilidad en masa fundida

35 Para evaluar la estabilidad en masa fundida se mide el índice de fusión (MVR) después de distintos tiempos de precalentamiento.

Procedimiento de metalizado:

Todas las placas se almacenaron antes del revestimiento durante 21 días con el 50 % de humedad del aire y a $23 \text{ }^\circ\text{C}$.

40 La instalación de revestimiento estaba compuesta de una cámara de vacío en la que se colocaron las muestras en un portamuestras rotatorio. El portamuestras rotó con aproximadamente 20 rpm. Las probetas, antes de que se introdujeran en la cámara de vacío, se soplaron con aire ionizado para liberarlas de polvo. Después se expuso a vacío la cámara de vacío con la probeta a una presión $p \leq 1 \cdot 10^{-5} \text{ mbar}$. A continuación se introdujo gas de argón hasta una presión determinada que está descrita en los ejemplos de realización (presión de procedimiento 1) y se encendió con una potencia determinada, que está descrita en los ejemplos de realización (potencia de procedimiento 1), durante 2 min en plasma y se expusieron las muestras a este plasma (pretratamiento con plasma).
45 Como fuente de plasma se usó una disposición de diodos compuesta de 2 electrodos de metal paralelos que se operó con una frecuencia alterna de 40 kHz y una tensión mayor de 1000 V. Después se metalizaron las muestras. Para esto se introdujo gas de Ar con una presión de $5 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$. Mediante el magnetrón CC se aplicó una capa de aluminio de aproximadamente 100 nm de espesor con una densidad de potencia de $6,4 \text{ W/cm}^2$ sobre las muestras.
50 El tiempo de bombardeo ascendió a 2,5 minutos. Después se aplicó mediante polimerización con plasma una capa de protección contra la corrosión de HMDSO (hexametildisiloxano; CAS 107-46-0). Para esto se evaporó HMDSO y se introdujo el vapor en la cámara de vacío hasta que resultó una presión de aproximadamente 0,04 mbar. Después se encendió un plasma con la disposición de diodos que se ha descrito anteriormente con 1.500 W, mientras que se

aplicó durante 1 minuto la capa de protección contra la corrosión.

Ensayo de la calidad superficial después del almacenamiento en calor:

El ensayo se lleva a cabo directamente después del metalizado. Con esto se quiere decir que las placas después del metalizado se someten en el intervalo de una hora a este ensayo.

- 5 A este respecto, las placas metalizadas se almacenan en una cámara climática durante 2 horas a 45 °C y una humedad relativa del 100 %. Directamente después del almacenamiento climático se almacenan las placas durante una hora a 170 o 180 °C en una estufa.

Después se examina la superficie de metal.

Examen visual:

- 10 La superficie se examina en relación con formaciones en forma de burbujas, enturbiamiento de la capa de metal así como en relación con irisado. Las placas que no presentan irisado ni enturbiamiento ni burbujas se marcan como "sin defectos".

Ejemplo 1 (de acuerdo con la invención)

- 15 Se fabrican placas rectangulares por moldeo por inyección del componente material de sustrato 2 tal como se ha descrito anteriormente.

Después se metalizan las probetas tal como se ha descrito anteriormente. La presión de procedimiento 1 asciende a este respecto a 0,09 mbar y la potencia del procedimiento 1 asciende a este respecto a 1,67 W/cm². Todos los demás parámetros para la producción de la capa de metal o generación de la capa superior se ajustan tal como se ha descrito anteriormente.

- 20 El resultado del examen (almacenamiento con calor) está representado en la Tabla 1.

Ejemplo 2 (ejemplo comparativo)

Se fabrican placas rectangulares por moldeo por inyección del componente material de sustrato 2 tal como se ha descrito anteriormente.

- 25 Después se metalizan las probetas tal como se ha descrito anteriormente. La presión de procedimiento 1 asciende a este respecto a 0,09 mbar y la potencia del procedimiento 1 asciende a este respecto a 0,17 W/cm². Todos los demás parámetros para la producción de la capa de metal o generación de la capa superior se ajustan tal como se ha descrito anteriormente.

El resultado del examen (almacenamiento con calor) está representado en la Tabla 1.

Tabla 1

Ej.	Sustrato	Pretratamiento Procedimiento de bombardeo	Temperatura Almacenamiento con calor	Examen visual
1 De acuerdo con la invención	Material de sustrato 2	P-potencia 1: 1,67 W/cm ² P-presión 1: 0,09 mbar	170 °C	sin defectos
1 De acuerdo con la invención	Material de sustrato 2	P-potencia 1: 1,67 W/cm ² P-presión 1: 0,09 mbar	180 °C	sin defectos
2 Comparación	Material de sustrato 2	P-potencia 1: 0,17 W/cm ² P-presión 1: 0,09 mbar	170 °C	Burbujas
2 Comparación	Material de sustrato 2	P-potencia 1: 0,17 W/cm ² P-presión 1: 0,09 mbar	180 °C	Burbujas

- 30 El Ejemplo 1 de acuerdo con la invención muestra que con presiones especiales y energías de bombardeo especiales son posibles calidades muy buenas de la superficie. Frente a esto existen condiciones de metalizado que conducen a defectos en la superficie en un posterior ensayo de esfuerzo.

Ejemplo 3 (Comparación)

- 35 El material de sustrato 2 se procesa en condiciones convencionales hasta dar placas de muestra, a este respecto no se trabaja con un atemperado de herramienta dinámico, es decir, se fabrican placas de muestra con mazarota lateral en calidad óptica. La temperatura de masa ascendía a 300 - 330 °C y la temperatura de herramienta a 100 °C. El granulado se secó antes del procesamiento durante 5 horas en la estufa de secado al vacío a 120 °C.

La pieza de moldeo se metalizó entonces tal como se describe en el Ejemplo 1.

Tabla 2: medición de brillo

Ejemplo	Gloss 20°	Gloss 60°
1 (De acuerdo con la invención)	1449	784
3 (Comparación)	39	143

- 5 Se reconoce que la pieza conformada que no se ha generado en las condiciones indicadas para un atemperado de herramienta dinámico no presenta elevados grados de brillo (Gloss). Frente a esto, el ejemplo 1 en el que se trabajó con un atemperado de herramienta dinámico (temperatura de herramienta próxima a la temperatura de reblandecimiento Vicat), los reflectores mostraron el alto grado de brillo (Gloss) necesario.

Tabla 3: dilatación térmica

Ejemplo	transversalmente	longitudinalmente
Material de sustrato 1	$65,2 \times 10^{-6} /K$	$65,2 \times 10^{-6} /K$
Material de sustrato 2	$52,4 \times 10^{-6} /K$	$40,9 \times 10^{-6} /K$
Material de sustrato 3	$49,3 \times 10^{-6} /K$	$36,8 \times 10^{-6} /K$

- 10 Se reconoce que el material de sustrato 2 que sirve para la producción de los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención presenta una dilatación térmica claramente menor.

Tabla 4: estabilidad de masa fundida

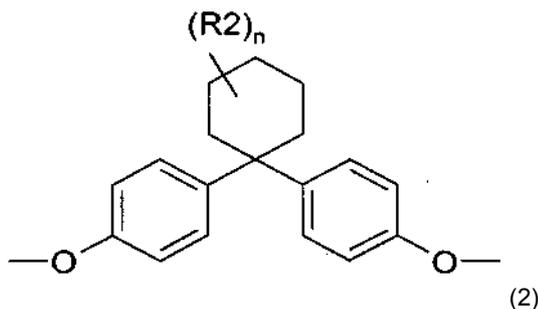
Ejemplo	MVR (330 °C; 2,2 kg peso de aplicación; 6 min de tiempo de precalentamiento)	IMVR (330 °C; 2,2 kg peso de aplicación; 19 min de tiempo de precalentamiento)
Material de sustrato 1	8,0 cm ³ /[10 min]	
Material de sustrato 2	2,7 cm ³ /[10 min]	3,0 cm ³ /[10 min]
Material de sustrato 3	59,8 cm ³ /[10 min]	67,7 cm ³ /[10 min]

- 15 Sorprendentemente, el material de sustrato 2 adecuado para la invención muestra una estabilidad de masa fundida claramente mayor en comparación con el material de sustrato 3.

Globalmente se ha podido mostrar que solo el material de sustrato de acuerdo con la invención en combinación con el moldeo en el procedimiento de moldeo por inyección con atemperado de herramienta dinámico y el procedimiento de revestimiento especial conducen a los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención.

REIVINDICACIONES

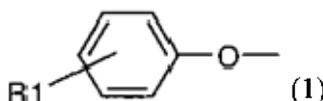
1. Cuerpo multicapa que contiene al menos una capa de sustrato, una capa de metal unida directamente a la misma y al menos una capa de protección aplicada sobre la capa de metal, conteniendo la capa de sustrato un copolicarbonato que presenta una temperatura de reblandecimiento Vicat de más de 160 °C de acuerdo con la norma DIN ISO 306, **caracterizado porque** la capa de sustrato contiene una o varias cargas inorgánicas con geometría esférica o de placa en del 5 al 50 % en peso en relación con la suma de los termoplásticos empleados, estando seleccionada la carga del grupo compuesto por nitruros, óxidos, óxidos mixtos, carburos, polvo de cuarzo, partículas de SiO₂, SiO₂ amorfo, arena molida, partículas de vidrio, bolas macizas de vidrio y grafito sintético.
- 5
2. Cuerpo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el copolicarbonato de la capa de sustrato contiene al menos un componente de bisfenol de Fórmula (2)
- 10



en la que

R2 representa alquilo C1-C4,
n representa 0, 1, 2 o 3,

- 15 y que contiene como grupo terminal (terminador de cadena) una unidad estructural de Fórmula (1)



en la que

R1 representa hidrógeno o alquilo C1-C18, preferentemente representa alquilo C1 a C18 y, de forma particularmente preferente, representa terc-butilo.

- 20 3. Cuerpo multicapa de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** del 15 % en peso al 95 % en peso, de forma particularmente preferente del 25 % en peso al 90 % en peso, en relación con la cantidad total de bloques de bisfenol, se compone de bloques de bisfenol derivados de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.
- 25 4. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa de sustrato contiene, aparte del copolicarbonato, otro plástico termoplástico seleccionado del grupo compuesto por polisulfona, polietersulfona, polieterimida.
5. Cuerpo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el grafito en forma de placa con la menor dimensión (espesor) es menor de 1 μm, o bolas de vidrio con un diámetro de 4 μm a 120 μm o partículas de cuarzo con un tamaño de partícula de D50% 0,1 μm - 100 μm o mezclas de los mismos.
- 30 6. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, presentando la capa de sustrato un espesor de 0,1 mm a 6,0 mm, la capa de metal un espesor de 10 nm - 1.000 nm así como una capa de protección con un espesor en el intervalo de 5 nm a 200 nm.
7. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, siendo la capa de metal una capa de aluminio o de plata.
- 35 8. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, conteniendo el cuerpo multicapa adicionalmente una capa de protección compuesta de siloxanos con un espesor de 5 nm - 200 nm.
9. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de portalámparas y cubiertas de lámparas, sistemas colectores y reflectores de luz, colimadores, diodos luminosos, pantallas y cristales metalizados por alto vacío, sujeciones de lentes, elementos fotoconductores, aplicaciones de LED (zócalos,

reflectores LED, sumideros de calor (*heat sinks*), piezas de automóviles tales como faros, viseras, intermitentes, reflectores y reflectores solares.

5 10. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1 a 9, **caracterizado porque** la capa de base se forma mediante moldeo por inyección o extrusión y se aplica, en una etapa posterior, una capa de metal en un procedimiento de plasma.

11. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el pretratamiento con plasma se realiza con una excitación de frecuencia media con un plasma basado en aire o argón con una frecuencia de 0 Hz - 10 MHz con una potencia de $0,8 \text{ W/cm}^2$ - $8,3 \text{ W/cm}^2$ así como una presión de gas de proceso de 0,04 a 0,15 mbares.

10 12. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** la capa de sustrato se forma en un procedimiento de moldeo por inyección en el que se trabaja con un atemperado de herramienta dinámico y la temperatura de la herramienta durante la inyección asciende a +/- 20 °C de la temperatura de reblandecimiento Vicat del material de sustrato usado.