

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 197**

51 Int. Cl.:

| | | | |
|--------------------|-----------|-------------------|-----------|
| C08L 69/00 | (2006.01) | C08J 7/04 | (2006.01) |
| C09D 183/04 | (2006.01) | B32B 27/36 | (2006.01) |
| B32B 27/20 | (2006.01) | | |
| C08K 3/04 | (2006.01) | | |
| C08K 5/3465 | (2006.01) | | |
| C08K 5/3417 | (2006.01) | | |
| C08K 5/18 | (2006.01) | | |
| C08K 5/00 | (2006.01) | | |
| B60J 10/16 | (2006.01) | | |
| B32B 27/08 | (2006.01) | | |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.11.2012 PCT/EP2012/073712**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2013 WO13079477**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.11.2012 E 12794298 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.06.2017 EP 2785795**

54 Título: **Cuerpo multicapa de policarbonato con efecto de brillo profundo**

30 Prioridad:

30.11.2011 EP 11191314

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

25.10.2017

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)
Alfred-Nobel-Str., 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER, ALEXANDER;
REICHENAUER, JÖRG y
CAPELLEN, PETER**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 639 197 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 de policarbonato con efecto de brillo profundo

La presente invención se refiere a cuerpos multicapa oscuros de policarbonato que se caracterizan por un efecto de brillo profundo vidrioso en la superficie. La invención se refiere también a un procedimiento para la fabricación de estos cuerpos multicapa.

Los cuerpos multicapa están hechos preferentemente de policarbonato o combinaciones de policarbonato. Las combinaciones de policarbonato pueden contener otros polímeros, tales como por ejemplo elastómeros o polímeros de injerto u otros materiales termoplásticos, tales como por ejemplo poliésteres.

La invención se refiere así mismo al uso de los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención como parasoles para piezas de vehículos o como partes de bastidor para carcasas multimedia.

Los cuerpos multicapa son conocidos a partir de las aplicaciones transparentes. De este modo, por ejemplo el documento WO 2011/141369 A1, describe un cuerpo multicapa con al menos una capa de una composición de polímero que contiene al menos un plástico termoplástico transparente, al menos un absorbedor IR inorgánico del grupo de los compuestos de boruro con un porcentaje del 0,00150 al 0,01500 % en peso, calculado como porcentaje de sólidos de boruro en la composición de polímero, y al menos un pigmento inorgánico, a nanoescala en un porcentaje del 0,00080 al 0,00350 % en peso, así como con al menos una capa protectora UV y un recubrimiento resistente al rayado, en la que pueden estar contenidos colorantes tales como pigmentos a base de perinona o a base de perileno.

Hasta el momento se carecía de sistema multicapa, en particular piezas moldeadas de plástico multicapa, de policarbonato, que se caracterizaran por un aspecto vidrioso. Estos cuerpos multicapa son adecuados en particular para piezas exteriores de un vehículo. Estos deben disponer de una excelente calidad superficial, un efecto de brillo profundo así como de una excelente estabilidad a la intemperie. Entre las aplicaciones figuran, entre otras, partes de bastidor para acristalamientos de vidrio tales como por ejemplo techos corredizos. Debido a la alta vida útil de los automóviles, a este respecto, en particular en el sector de automóviles de alta gama, se trata de que la impresión de color de alta calidad cualitativamente deseada (en este caso el efecto de brillo profundo especialmente de color negro) del material se mantenga a lo largo del periodo de tiempo de la duración en servicio sin mermas considerables.

Estos cuerpos multicapa ofrecen muchas ventajas para el uso en el sector de los vehículos frente a los materiales convencionales tales como, por ejemplo, el vidrio. Entre ellas figuran, por ejemplo, una elevada seguridad contra la rotura y/o un menor peso que, en el caso de los automóviles permiten una mayor seguridad de los ocupantes en caso de accidentes de tráfico y un menor consumo de combustible. Por último, los materiales que contienen polímeros termoplásticos, debido a la más sencilla conformabilidad, permiten una esencialmente mayor libertad de diseño.

Las piezas exteriores de automóviles, que se emplean en el sector de los automóviles, de los vehículos sobre carriles y de la aeronáutica o en el sector de las infraestructuras, deben presentar además una larga vida útil y no tienen que fragilizarse durante este tiempo. Además, el color y el efecto de brillo no deben variar o solo ligeramente a lo largo de la vida útil. Así mismo, las piezas termoplásticas deben disponer de una resistencia al rayado suficiente.

Debido a la alta vida útil requerida y debido a la alta calidad superficial y el efecto de brillo profundo, con frecuencia se emplea vidrio como material. El vidrio es insensible a la radiación UV, presenta una baja sensibilidad al rayado y no varía las propiedades mecánicas durante largos periodos de tiempo. Dado que como pigmentos se emplean óxidos inorgánicos, tales como por ejemplo óxido de hierro, tampoco las propiedades de color varían prácticamente durante largos periodos de tiempo. No obstante, el uso de estos pigmentos en materiales termoplásticos no es posible, dado que este lleva a una degradación de la matriz correspondiente.

No obstante, debido a las ventajas antes expuestas de los plásticos existe la necesidad de materiales que presenten tanto las buenas propiedades físicas de los materiales termoplásticos como la alta calidad superficial como también el efecto de brillo profundo deseado de manera correspondiente a los vidrios tintados de color negro.

Entre los plásticos termoplásticos transparentes, por ejemplo los polímeros a base de policarbonato y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) son especialmente buenos para el uso como piezas exteriores para aplicaciones de automóviles. Debido a la alta tenacidad, en particular el policarbonato tiene un muy buen perfil de propiedades para los fines de uso de este tipo.

Para mejorar la longevidad de los materiales termoplásticos, es conocido dotar los mismos de una protección UV y/o recubrimientos resistentes al rayado. Además se conoce un gran número de colorantes que presentan una alta solidez a la luz.

Se mostró sin embargo que las composiciones termoplásticas mencionadas en el estado de la técnica son solo insuficientemente adecuadas cuando es necesaria una estabilidad a la intemperie extraordinariamente alta con alta

calidad superficial y un alto efecto de brillo profundo así como un efecto de barnizado de piano. En particular para elementos constructivos de color negro profundo con una superficie de tipo barnizado de piano para aplicaciones exteriores, el estado de la técnica no ofrece ninguna posibilidad de solución.

5 En el estado de la técnica se tiñen piezas exteriores negras u oscuras con frecuencia con negro de humo para obtener la impresión de color negro deseada. No obstante, el uso de negro de humo es problemática dado que puede llevar a defectos de superficie. El negro de humo en forma nanométrica no debería influir realmente en la superficie, debido al pequeño tamaño de partícula, sin embargo, se forman aglomerados muy ligeros que llevan entonces de nuevo a alteraciones superficiales. Estas alteraciones superficiales son perceptibles a la vista. Además, estas alteraciones superficiales representan en cambio defectos para un recubrimiento posterior, de modo que con la intemperie, la laca tiende en ese sitio a deslaminación, formación de grietas, etc. Por lo tanto, es una gran ventaja una alta calidad superficial con lo menos defectos posibles tanto por motivos visuales como técnicos. Con frecuencia se intenta también incorporar el negro de humo en forma de una dispersión en la matriz termoplástica. En cambio, estos agentes de dispersión están con frecuencia funcionalizados para mantener en dispersión las partículas inorgánicas, dañando no obstante estos grupos funcionales la matriz termoplástica, en particular la matriz de policarbonato, y por lo tanto, son indeseables.

Cuando se usa negro de humo como agente colorante, los artículos moldeados por inyección no presentan con frecuencia ningún efecto de brillo profundo, sino que tienen aspecto opaco y, en parte debido al espectro de absorción del plástico, son ligeramente amarillentos. Con muy bajas concentraciones de negro de humo se pierde por el contrario la impresión de color negro profunda.

20 También por medio de modificaciones de carbono nanométricas o finamente divididas, tales como por ejemplo nanotubos de carbono, tal como se describe en el documento WO 2009030357, o grafito, tal como se muestra en el documento JP 2003073557, puede conseguirse una superficie de alto brillo. Sin embargo a través de la forma de barra o de placa de las partículas se estampa al cuerpo moldeado por inyección una cierta rugosidad superficial, que es indeseada.

25 Para evitar las desventajas descritas anteriormente, que están relacionadas con negro de humo u otras modificaciones de plástico, se emplean con frecuencia colorantes solubles, para conseguir un alto brillo superficial – un tipo de efecto de barnizado de piano. No obstante, en esta solución es desventajoso que los colorantes deban emplearse en una concentración relativamente alta. Esto lleva, en el proceso de barnizado, a problemas, dado que los colorantes presentes en alta concentración se eliminan por el disolvente de laca fácilmente de la superficie de la pieza moldeada. De esta manera la solución de laca se tiñe poco a poco. En el proceso de barnizado industrial, la solución de laca se mueve con frecuencia en círculos, para ahorrar correspondientemente solución de laca. De esta manera se lacan en cambio las piezas moldeadas poco a poco con solución de laca de color, lo que es indeseado. La laca debería permanecer incolora para no afectar al aspecto de brillo profundo. También se lacan en grandes instalaciones de barnizado industriales distintos elementos constructivos con la misma solución de laca. Entonces, en particular en el caso de elementos constructivos transparentes o elementos transparentes de determinado color, se producen inevitablemente problemas. En este punto debe destacarse que los colores ligeramente coloreados pero también oscuros tales como por ejemplo colores Privacy, que presentan también una cierta transparencia, usan concentraciones de colorante claramente menores. En este sentido, entonces no se produce la tinción de la solución de barnizado por sangrado de la superficie de plástico. Una desventaja adicional en el caso del uso de colorantes orgánicos la representa el desteñido por radiación UV, de modo que con el tiempo varía la impresión de color. Determinados ajustes de color para piezas exteriores de automóviles que también usan colorantes, se describen por ejemplo en el documento JP 11106518.

45 Por lo tanto, existía el objetivo de desarrollar una parte acabada de color negro con una transmisión de luz inferior al 1,0 %, preferentemente inferior al 0,5 %, más preferentemente inferior al 0,2 %, aún más preferentemente inferior al 0,1 % y de manera especialmente preferente el 0,0 %, de un material termoplástico, preferentemente de policarbonato, que une una calidad superficial excelente con un alto brillo profundo, impresión de color negro de tipo barnizado de piano así como una alta resistencia a la intemperie y para partes de bastidor en el sector del automóvil o para carcasas multimedia, tales como por ejemplo marcos de televisión entre otros, que se exponen a una carga UV.

50 Además, la composición de acuerdo con la invención no presentará la impresión de color amarillento tal como los tipos cargados con negro de humo. El material de acuerdo con la invención presenta, en el caso del barnizado de piezas moldeadas por inyección producidas a partir del mismo con barnices adecuados para policarbonato, un menor sangrado o nada de sangrado, de modo que la solución de laca en exceso en el circuito no se tiñe o solo de forma reducida y así puede usarse durante más tiempo sin generar colores erróneos.

55 Como disolventes de laca para policarbonato solución de imprimación o solución de laca se usan cetonas y alcoholes así como sus mezclas entre sí y también en combinación con agua. Preferentemente se emplean diacetona alcohol (4-hidroxi-4-metil-pentan-2-ona), 1-metoxi-2-propanol, butanol, isopropanol o mezclas de estos disolventes y de manera muy especialmente preferente diacetona alcohol (4-hidroxi-4-metil-pentan-2-ona), 1-metoxi-2-propanol o mezclas de estos disolventes.

Así mismo, era objetivo de la presente invención proporcionar cuerpos multicapa que presenten solo un número muy bajo de defectos de superficie.

Los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención son adecuados por ejemplo para parasoles de color negro, que están previstos para aplicaciones de exterior en el sector del automóvil. Estos parasoles pueden rodear o enmarcar por ejemplo elementos de vidrio tales como lunas o techos corredizos. Mediante el aspecto de brillo profundo de color negro, la zona de luna actúa de forma ampliada, dado que el techo, tal como por ejemplo un techo panorámico, parece totalmente de vidrio. También pueden fabricarse embellecedores de este material. Así mismo, se refieren piezas intermedias que conectan visualmente las unidades de vidrio, igualmente piezas intermedias entre la columna A y B en el sector del automóvil. En el bastidor están inyectados dado el caso nervios de refuerzo, medios auxiliares de montaje y zonas para alojar el cordón adhesivo, para permitir un montaje correspondientemente sencillo. Así mismo, puede estar presente una conformación especial, tal como una forma tridimensional especial. Dado que los bastidores son relativamente grandes y que presentan una geometría compleja, el material termoplástico debe presentar una fluidez suficiente para poder procesarse en el proceso de moldeo por inyección, tal como por ejemplo en especial el procedimiento de moldeo por compresión, dando los cuerpos moldeados correspondientes.

El material es adecuado también para bastidores o carcasas que se emplean en el sector eléctrico y multimedia. Ejemplos serían en este caso por ejemplo marcos de televisores, carcasas de ordenadores portátiles, cubiertas de lámparas, etc.

Otro objetivo de la presente invención era proporcionar un procedimiento para la fabricación de cuerpos multicapa termoplásticos con las propiedades descritas anteriormente. Sorprendentemente, el objetivo pudo conseguirse mediante piezas moldeadas de plástico multicapa especiales que contienen un material de sustrato de colorantes especiales y un recubrimiento resistente al rayado y a UV. Se mostró que solo mezclas de colorante muy determinadas en combinación con una capa de laca transparente son adecuadas para conseguir el efecto de brillo profundo deseado y la estabilidad de color deseada con una baja tendencia al sangrado.

Los objetivos subyacentes se consiguen mediante las composiciones de polímero termoplásticas de acuerdo con la invención y sistemas multicapa con un recubrimiento resistente al rayado y a UV, producidos con el uso de un procedimiento de acuerdo con la invención.

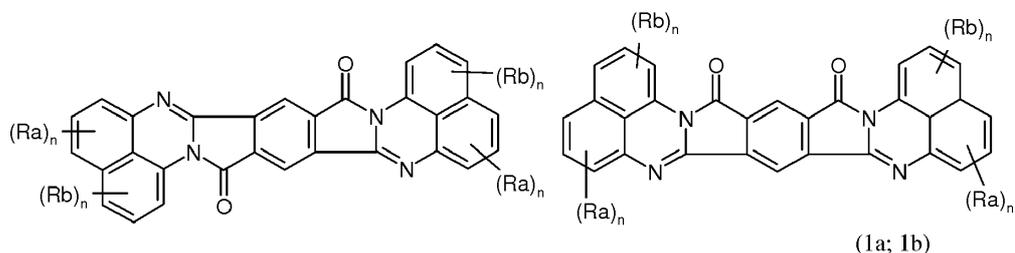
El cuerpo multicapa de acuerdo con la invención comprende:

1.1) una capa de base con una transmisión de luz, determinada según la norma ISO 13468-2, inferior al 1,0 %, preferentemente inferior al 0,5 %, más preferentemente inferior al 0,2 %, aún más preferentemente inferior al 0,1 % y de manera especialmente preferente inferior al 0,0 %, que contiene

1.1) al menos un material termoplástico, preferentemente policarbonato, más preferentemente con un índice de fluidez volumétrico de

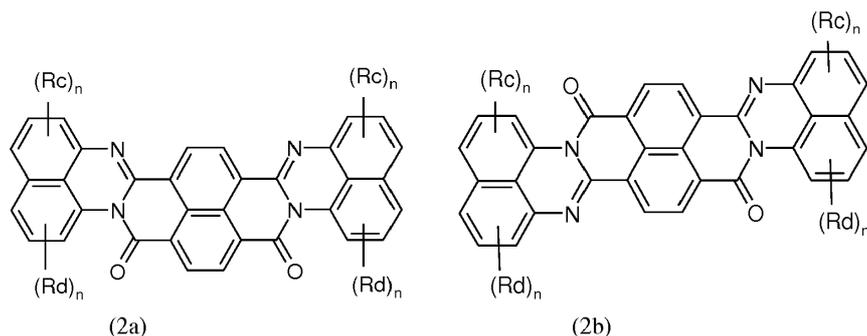
- i. de $6 \text{ cm}^3/(10 \text{ min})$ a $25 \text{ cm}^3/(10 \text{ min})$,
- ii. preferentemente de 9 a $21 \text{ cm}^3/(10 \text{ min})$, según la norma ISO 1133 (a $300 \text{ }^\circ\text{C}$ y $1,2 \text{ kg}$ de carga),

1.2) al menos un colorante seleccionado del grupo que consiste en las estructuras 1a, 1b:



en las que

- Ra y Rb independientemente entre sí representa un resto alquilo lineal o ramificado o halógeno, preferentemente representa metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, thexilo o Cl, más preferentemente representa metilo, Cl y de manera especialmente preferente representa Cl,
 - n representa independientemente del R respectivo un número natural entre 0 y 3, siendo el resto para $n = 0$ hidrógeno,
- 2a, 2b:



en las que

- R_c y R_d independientemente entre sí representa un resto alquilo lineal o ramificado, o halógeno;
- n representa independientemente del R respectivo un número natural entre 0 y 3, siendo el resto para n = 0 hidrógeno.

5

2) al menos en un lado de la capa de base un recubrimiento resistente al rayado a base de polisiloxano con un grosor de 2 a 15 μm , en particular preferentemente de 4,0 a 12,0 μm , que contiene al menos un absorbedor UV, en el que, siempre que los colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b) se empleen individualmente, estos colorantes se emplean en cada caso en concentraciones del 0,05 al 0,50 % en peso.

10 En una forma de realización preferida, R_a y/o R_b son Cl y se encuentran en posiciones o y/o p con respecto a los átomos de carbono que portan las funcionalidades amina, tal como por ejemplo diortocloronaftaleno-, di-orto, mono-para-cloronaftaleno, así como mono-orto-naftaleno. Así mismo, en una forma de realización preferida R_a y R_b representan en cada caso un resto terc-butilo, que se encuentra preferentemente en posición meta con respecto a los átomos de carbono que portan las funcionalidades de nitrógeno.

15 En una forma de realización especialmente preferida, en todos los anillos n = 0.

R_c y R_d representa independientemente entre sí preferentemente metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, thexilo o Cl, más preferentemente representa metilo, Cl y de manera especialmente preferente representa Cl.

20 En una forma de realización preferida R_c y/o R_d son Cl y representan en posiciones o y/o p con respecto a los átomos de carbono, que portan las funcionalidades amina, tales como por ejemplo diortocloronaftaleno-, di-orto, mono-para-cloronaftaleno, así como mono-orto-naftaleno. Así mismo, en una forma de realización preferida R_c y R_d representan en cada caso un resto terc-butilo, que se encuentra preferentemente en posición meta con respecto a los átomos de carbono que portan las funcionalidades nitrógeno.

En una forma de realización especialmente preferida, en todos los anillos n = 0, de modo que todos los R_c y R_d = H.

25 Las estructuras (1a) y (1b) o (2a) y (2b) se relacionan entre sí como isómeros. Los isómeros respectivos se emplean por sí solos o en una mezcla. En una forma de realización especial, se emplea una mezcla de isómeros 1:1 (con respecto a la cantidad respectiva del isómero en la mezcla isómerica en % en peso) de (1a) y (1b) o (2a) y (2b).

La preparación de colorantes de este tipo se ha descrito por ejemplo en el documento DE 2148101 o el documento WO 2009 074504 A1.

30 En una forma de realización adicional, las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b) se emplean como isómeros puros respectivos, pudiendo obtenerse los isómeros puros por ejemplo mediante HPLC preparativa.

En una forma de realización especial se emplea una combinación de colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b).

35 Preferentemente, estas combinaciones se emplean en concentraciones del 0,01 % en peso al 0,50 % en peso, preferentemente del 0,02 % en peso al 0,30 % en peso y de manera especialmente preferente del 0,03 % en peso al 0,25 % en peso.

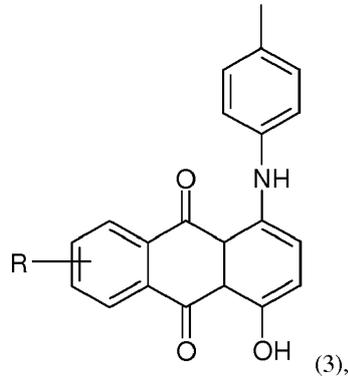
Si los colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b) se emplean individualmente, estos colorantes se emplean en cada caso en concentraciones del 0,05 % en peso al 0,50 % en peso, preferentemente del 0,10 % en peso al 0,30 % en peso.

40 La capa de base puede contener además:

1.3) opcionalmente negro de humo nanométrico en una concentración inferior al 0,03 % en peso, más preferentemente inferior al 0,025 % en peso, aún más preferentemente inferior al 0,02 % en peso.

De manera especialmente preferente la composición está libre de negro de humo.

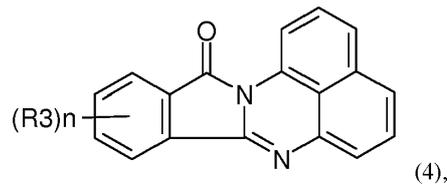
1.4) opcionalmente uno o varios colorantes de las siguientes estructuras:



en la que

- 5 R se selecciona del grupo que consiste en H y resto p-metilfenilamina; preferentemente R = H.

Los colorantes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Macrolex® Violet B de la empresa Lanxess AG. En una forma de realización especial no se emplea ningún colorante de la estructura (3).

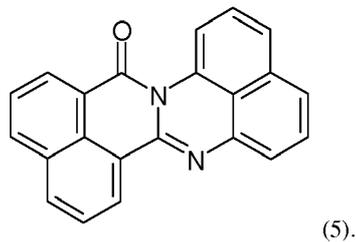


- 10 en la que R3 representa preferentemente halógeno, y en particular preferentemente representa Cl, siendo de manera especialmente preferente n = 4. Más preferente es una forma de realización con n = 0, de modo que R3 = H.

Los colorantes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo como Macrolex® Orange 3G o Macrolex® Rojo EG en la empresa Lanxess AG.

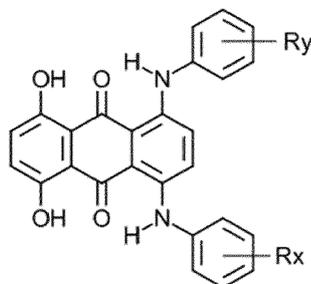
- 15 A este respecto, cuando R3 representa Cl y n = 4, puede emplearse en lugar del colorante de la estructura (4) el colorante con la estructura (5), para conseguir las mismas propiedades de color:

i.



Los colorantes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Macrolex® Rojo E2G en la empresa Lanxess AG.

ii.



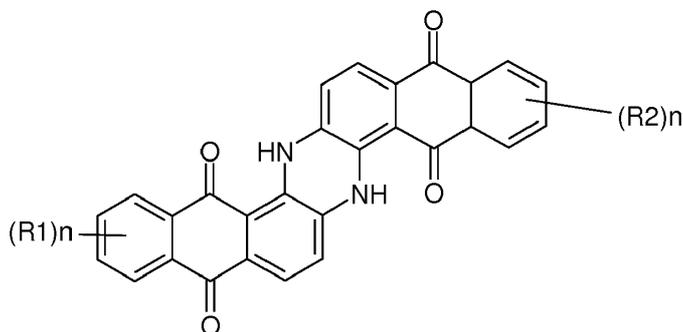
(6),

5 en la que Rx y Ry representan un resto alquilo lineal o ramificado, en particular representan un resto C₁ a C₁₂ lineal o ramificado y de manera especialmente preferente representan resto metilo, etilo, propilo, n-butilo, isopropilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo y de manera muy especialmente preferente representan n-butilo, terc-butilo y metilo. Los colorantes de este tipo pueden obtenerse por ejemplo con el nombre comercial Macrolex® Verde G (por ejemplo n.º de CAS 28198-05-2, 4851-50-7) en la empresa Lanxess AG.

La denominación C(número) (por ejemplo C₁, C₁₂) significa en la presente invención una cadena carbonada con una longitud de cadena que corresponde a la del (número) siguiente, estando comprendidos también los isómeros estructurales.

10

iii.



(7),

en la que

15 - R1 y R2 independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal o ramificado o halógeno, preferentemente representan metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo o Cl, más preferentemente representan metilo, Cl y de manera especialmente preferente representan Cl.

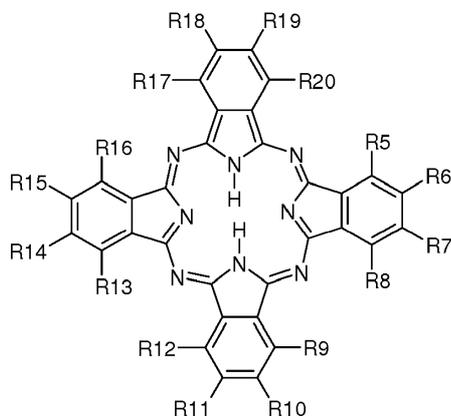
n representa un número natural entre 0 y 4.

En una forma de realización especialmente preferida, en todos los anillos n = 0, de modo que todos los R1 y R2 = H.

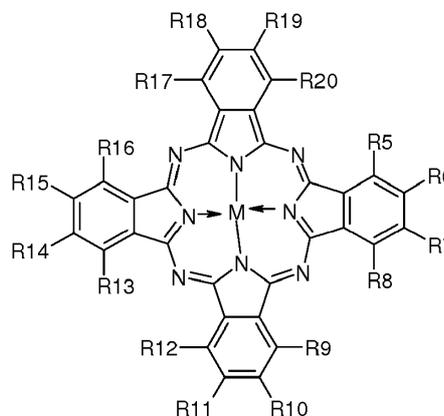
20 Los colorantes de esta estructura (7) se encuentran comercialmente disponibles como la serie azul Paliogen de BASF AG.

En el caso del uso de colorantes de estructura (7) se prefieren en particular los pigmentos que presentan un volumen aparente (determinado según la norma DIN ISO 787-11) de 2 l/kg - 10 l/kg, preferentemente de 3 l/kg - 8 l/kg, una superficie específica (determinada según la norma DIN 66132) de 5 m²/g - 60 m²/g, preferentemente de 10 m²/g - 55 m²/g, y un valor de pH (determinado según la norma DIN ISO 787-9) de 4 - 9.

iv.



(8a)



(8b)

Los restos R(5-20) son en cada caso independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, thexilo, flúor, cloro, bromo, sulfona, CN.

5 Preferentemente R(5-20) es igual en todas las posiciones. Más preferentemente, R(5-20) es H en todas las posiciones. En una forma de realización alternativa, R(5-20) es Cl en todas las posiciones.

10 M es preferentemente aluminio (con R = H: ftalocianina de aluminio, CAS: 14154-42-8), níquel (con R = H: ftalocianina de níquel, CAS: 14055-02-8), cobalto (con R = H: ftalocianina de cobalto, CAS: 3317-67-7), hierro (con R = H: ftalocianina de hierro, CAS: 132-16-1), zinc (con R = H: ftalocianina de zinc, CAS: 14320-04-08), cobre (con R = H: ftalocianina de cobre, CAS: 147-14-8; con R = H y Cl: ftalocianina de policloro-cobre, CAS: 1328-53-6; con R = Cl: ftalocianina de hexadecacloro, CAS: 28888-81-5; con R = Br: ftalocianina de hexadecabromo, CAS: 28746-04-5), manganeso (con R = H: ftalocianina de manganeso, CAS: 14325-24-7).

En particular se prefiere la combinación de M = Cu y R = H para todas las posiciones. De este modo, un compuesto de la estructura (8b) con M = Cu y R(5-20) = H puede obtenerse como Heliogen® azul K 6911D o Heliogen® azul K 7104 KW de BASF AG, Ludwigshafen.

15 Los compuestos de la estructura (8a) pueden obtenerse por ejemplo como Heliogen® azul L 7460 de BASF AG, Ludwigshafen.

Estos colorantes pueden emplearse, con respecto al componente individual respectivo, en cantidades del 0,001 % en peso al 0,050 % en peso. Preferentemente, estos colorantes se emplean en menores concentraciones que los colorantes (1a) y (1b) o (2a) y (2b).

20 Más preferentemente, con el uso de los colorantes no se llega a una tinción significativa de la solución de laca, es decir el cambio de color medido de la solución de laca (valor amarillo (YI) para el tipo de luz D 65 y 10° observador de referencia colorimétrica se determina a través de la medición de las coordenadas de color (CIE), y se calcula según la norma ASTM E313), es inferior a | 15 | (valor 15), medido tras un tiempo de extracción de 270 minutos a temperatura ambiente, determinado en el granulado.

25 La capa de base puede contener además:

1.5) opcionalmente del 0,0 % en peso al 1,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % en peso al 0,50 % en peso, de manera especialmente preferente del 0,01 % en peso al 0,40 % en peso de uno o varios agentes de desmoldeo, con respecto a la cantidad total de agentes de desmoldeo,

30 1.6) opcionalmente del 0,0 % en peso al 20,00 % en peso, preferentemente del 0,05 % en peso al 10,00 % en peso, más preferentemente del 0,10 % en peso al 1,00 % en peso, aún más preferentemente del 0,10 % en peso al 0,50 % en peso así como de manera muy especialmente preferente del 0,10 % en peso al 0,30 % en peso al menos de uno o varios absorbedores UV, con respecto a la cantidad total de absorbedores UV,

35 1.7) opcionalmente del 0,00 % en peso - 0,20 % en peso, preferentemente del 0,01 % en peso - 0,10 % en peso, de uno o varios estabilizadores térmicos o estabilizadores de procesamiento, con respecto a la cantidad total de estabilizadores térmicos o de procesamiento, preferentemente seleccionados del grupo de las fosfinas, fosfitos y antioxidantes fenólicos así como sus mezclas. En una forma de realización especial de la presente invención se emplea del 0,01 % en peso al 0,05 % en peso, preferentemente del 0,015 % en peso al 0,040 % en peso de

estabilizadores térmicos o de procesamiento.

1.8) opcionalmente del 0,0 % en peso al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % en peso al 1,00 % en peso de uno o varios aditivos adicionales, con respecto a la cantidad total de aditivos.

5 Los datos de cantidades anteriores se refieren en cada caso a la composición de polímero total de la capa de base, sumando la cantidad del material termoplástico el 100 %.

En una forma de realización especialmente preferida, la capa de base se compone únicamente de los componentes mencionados anteriormente.

Opcionalmente, en una forma de realización especial, al menos una capa promotora de la adherencia dispuesta sobre la capa de base (capa de imprimación) entre la capa de base y la capa resistente al rayado que contiene

10 i. agente protector UV,
en el que

ii. el grosor de la capa de imprimación asciende a de 0,3 a 8 μm , en particular preferentemente de 1,1 a 4,0 μm .

En una forma de realización adicional preferida, en ambos lados de la capa de base está aplicada una capa promotora de la adherencia así como una capa resistente al rayado.

15 El aspecto de profundidad se consigue mediante un cuerpo multicapa, que contiene una capa de sustrato que contiene la combinación de acuerdo con la invención de colorantes, así como una capa de imprimación de grosor especial y una capa resistente al rayado de laca de polisiloxano. Solo la combinación de estos componentes y propiedades hace posible conseguir un efecto de esto tipo.

El componente termoplástico de la capa de base 1.1) consiste en:

20 un plástico termoplástico, preferentemente termoplástico transparente, preferentemente policarbonato, copolicarbonato, poliester carbonato, poliestireno, copolímeros de estireno, poliésteres aromáticos tales como poli(tereftalato de etileno) (PET), copolímero de PET-ciclohexanodimetanol (PETG), poli(naftalato de etileno) (PEN), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poliolefina cíclica, poli- o poli- o copoliacrilatos y poli- o
25 copolimetacrilato tal como por ejemplo poli- o copolimetilmetacrilatos (tales como PMMA) así como copolímeros con estireno tales como por ejemplo poliestirenoacilonitrilo transparente (PSAN), poliuretanos termoplásticos, polímeros a base de olefinas cíclicas (por ejemplo TOPAS®, un producto comercial de la empresa Ticona) más preferentemente policarbonato, copolicarbonato, poliester carbonato, poliésteres aromáticos o poli(metacrilato de metilo), o mezclas de los componentes mencionados, y de manera especialmente preferente policarbonato y copolicarbonato, añadiéndose el plástico termoplástico transparente en una cantidad tal que estos dan como
30 resultado con todos los demás componentes el 100 % en peso.

También son posibles mezclas de varios polímeros termoplásticos transparentes, en particular cuando pueden mezclarse entre sí de forma transparente, siendo preferente en una forma de realización especial, una mezcla de policarbonato con PMMA (más preferentemente con PMMA < 2 % en peso) o poliésteres.

35 Policarbonatos adecuados para la preparación de la composición de plástico de acuerdo con la invención son todos los policarbonatos conocidos. Estos son homopolicarbonatos, copolicarbonatos y poliester carbonatos termoplásticos.

Como componente de combinación son adecuados también (co)polímeros de vinilo modificados con caucho y/o elastómeros adicionales.

40 Los policarbonatos adecuados tienen preferentemente pesos moleculares medios M_w de 10.000 a 50.000, preferentemente de 14.000 a 40.000 y en particular de 16.000 a 32.000, determinados mediante cromatografía de permeación en gel con calibrado de policarbonato. La preparación de los policarbonatos tiene lugar preferentemente según el procedimiento de interfase o el procedimiento de transesterificación en fundido, que se describen múltiples veces en la bibliografía.

45 Con respecto al procedimiento de interfase se remite a modo de ejemplo a H. Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonate", Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York 1964 página 33 y siguientes, Polymer Reviews, Vol. 10, "Condensation Polymers by Interfacial and Solution Methods", Paul W. Morgan, Interscience Publishers, Nueva York 1965, capítulo VIII, página 325, Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R- Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, volumen 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Viena 1992, páginas 118-145 así como EP 0 517 044 A1.

50 El procedimiento de transesterificación en fundido se describe por ejemplo en la Enciclopedia of Polymer Science, Vol. 10 (1969), Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews, H. Schnell, Vol. 9, John Wiley and Sons, Inc. (1964) así como en los documentos de patente DE-B 10 31 512 y US-B 6 228 973.

Los policarbonatos se preparan preferentemente mediante reacciones de compuestos de bisfenol con compuestos de ácido carbónico, en particular fosgeno o, en el caso del proceso de transesterificación en fundido, difenilcarbonato o dimetilcarbonato.

5 En este sentido se prefieren especialmente homopolicarbonatos a base de bisfenol A y copolicarbonatos a base de los monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Estos y otros compuestos de bisfenol o diol que pueden emplearse para la síntesis de policarbonato, se divulgan, entre otros, en el documento WO 2008037364 A1 (página 7, línea 21 a página 10, línea 5), documento EP 1 582 549 A1 ([0018] a [0034]), documento WO 2002026862 A1 (página 2, línea 20 a página 5, línea 14), documento WO 2005113639 A1 (página 2, línea 1 a página 7, línea 20).

10 Los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados. Pueden emplearse también mezclas de policarbonatos ramificados y no ramificados.

15 Los agentes de ramificación adecuados para policarbonatos son conocidos por la bibliografía y se describen por ejemplo en los documentos de patente US-B 4 185 009 y DE 25 00 092 A1 (3,3-bis-(4-hidroxiaril-oxindoles de acuerdo con la invención, véase en cada caso todo el documento), documento DE 42 40 313 A1 (véase página 3, líneas 33 a 55), documento DE 19 943 642 A1 (véase página 5, líneas 25 a 34) y documento US-B 5 367 044 así como la bibliografía citada en el presente documento.

20 Además, los policarbonatos usados puede estar también intrínsecamente ramificados, no añadiéndose en este caso ningún agente de ramificación en el contexto de la preparación de policarbonato. Un Ejemplo de ramificaciones intrínsecas son las denominadas estructuras Fries, tal como se divulgan para policarbonatos fundidos en el documento EP 1 506 249 A1.

Además, en la preparación de policarbonatos pueden emplearse interruptores de cadena. Como interruptores de cadena se usan preferentemente fenoles tales como fenol, alquilfenoles tales como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas.

Componente 1.3) de la capa de base.

25 El negro de humo se encuentra preferentemente dispersado finamente en la matriz de polímero orgánica, no usándose ningún agente de dispersión con grupos funcionales. Los negros de humo adecuados presentan un tamaño de partícula promedio de preferentemente menos de 100 nanómetro (nm), más preferentemente menos de 75 nm, aún más preferentemente menos de 50 nm y de manera especialmente preferente menos de 40 nm, siendo el tamaño de partícula promedio preferentemente superior a 0,5 nm, más preferentemente superior a 1 nm y de manera especialmente preferente superior a 5 nm.

30 Los negros de humo adecuados en el sentido de la invención se diferencian de los denominados negros de humo conductores en que presentan solo una baja o nula conductividad eléctrica. Los negros de humo conductores presentan, en comparación con los negros de humo usados en este caso, morfologías y superestructuras determinadas, para conseguir una alta conductividad. Por el contrario, los negros de humo nanométricos usados en este caso pueden dispersarse muy adecuadamente en el material termoplástico, de modo que apenas aparecen zonas contiguas de negro de humo de las que podría resultar una conductividad correspondiente. Los negros de humo que pueden obtenerse comercialmente y adecuados en el sentido de la invención pueden obtenerse bajo una pluralidad de nombres comerciales y formas, tales como microgránulos o polvos. De este modo, los negros de humo adecuados pueden obtenerse con los nombres comerciales BLACK PEARLS®, como microgránulos procesados en húmedo con los nombres ELFTEX®, REGAL® y CSX®, y en un aspecto floculado como MONARCH®, ELFTEX®, REGAL® y MOGUL®, todos de Cabot Corporation.

35 En una forma de realización especialmente preferida, los tipos de negro de humo presentan tamaños de partícula de 10 nm - 30 nm y tienen una superficie de preferentemente 35 m² - 138 m² por g (m²/g). El negro de humo puede estar tratado o no tratado – así, el negro de humo puede estar tratado con determinados gases, con sílice o sustancias orgánicas, tales como por ejemplo butil-litio. Mediante un tratamiento de este tipo puede conseguirse una modificación o funcionalización de la superficie. Esto puede fomentar la compatibilidad con la matriz empleada correspondientemente. En particular se prefieren negros de humo que se comercializan con el nombre comercial BLACK PEARLS® (n.º de CAS 1333-86-4).

Componente 1.5).

50 En el contexto de la presente invención se usan agentes de desmoldeo a base de un éster de ácido graso, preferentemente de un éster de ácido esteárico, más preferentemente a base de pentaeritritol.

Los agentes de desmoldeo se emplean, siempre que estén opcionalmente presentes, preferentemente en una concentración del 0,1 al 0,5 % en peso, en particular preferentemente del 0,2 al 0,45 % en peso.

En una forma de realización se emplean de manera especialmente preferente tetraestearato de pentaeritritol (PETS)

o monoestearato de glicerol (GMS).

Componente 1.6).

5 Absorbedores ultravioleta adecuados (absorbedores UV) son compuestos que tienen una transmisión más baja posible por debajo de 400 nm y una transmisión más alta posible por encima de 400 nm. Los compuestos de este tipo y su preparación son conocidos por la bibliografía y se describen por ejemplo en los documentos EP-A 0 839 623, WO-A 96/15102 y EP-A 0 500 496. Absorbedores ultravioleta especialmente adecuados para el uso en la composición de acuerdo con la invención son benzotriazoles, triazinas, benzofenonas y/o cianoacrilatos arilados.

10 Absorbedores ultravioleta especialmente adecuados son hidroxibenzotriazoles, tales como 2-(3',5'-bis(1,1-dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol (Tinuvin® 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol (Tinuvin® 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), 2-(2'-hidroxifenil)-benzotriazol (Tinuvin® 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), bis(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxifenil)metano, (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), (2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-(hexiloxi)-fenol (Tinuvin® 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basel), así como de las benzofenonas 2,4-dihidroxibenzofenona (Chimasorb® 22, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) y 2-hidroxifenil-4-(octiloxi)-benzofenona (Chimassorb® 81, Ciba, Basel), ácido 2-propenoico, 15 2-ciano-3,3-difenil-, 2,2-bis[(2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]metil-1,3-propanodiol (9CI) (Uvinul® 3030, BASF AG Ludwigshafen), 2-[2-hidroxifenil-4-(2-etilhexil)oxi]fenil-4,6-di(4-fenil)fenil-1,3,5-triazinas (CGX UVA 006, Ciba Spezialitätenchemie, Basel) o 2,2'-(1,4-fenilendimetilideno)-bismalonato de tetra-etilo (Hostavin® B-Cap, Clariant AG).

También pueden emplearse mezclas de estos absorbedores ultravioleta.

20 Con respecto a la cantidad del absorbedor ultravioleta contenido en la composición, no existen limitaciones especiales, siempre que esté garantizada la absorción deseada de radiación UV del cuerpo moldeado producido a partir de la composición y no se perjudica la impresión de color negro por el color propio del absorbedor UV.

Componente 1.7)

25 Estabilizadores térmicos o de procesamiento adecuados de acuerdo con la invención en la capa de base son fosfitos y fosfonitos así como fosfinas. Ejemplos son fosfito de trifenilo, fosfito de difenilalquilo, fosfito de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de diestearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-cumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisododecilo, difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de triestearilsorbitol, difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenileno, 6- 30 isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrilo-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butyl-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano, bis(2,6-di-terc-butyl-4-metilfenil)pentaeritritoldifosfito, trifenilfosfina (TPP), trialquilfenilfosfina, bisdifenilfosfino-etano o una 35 trinaftilfosfina. En particular preferentemente se emplean trifenilfosfina (TPP), Irgafos® 168 (tris(2,4-di-terc-butylfenil)-fosfito) y tris(nonilfenil)fosfito o sus mezclas.

40 Así mismo pueden emplearse antioxidantes fenólicos tales como monofenoles alquilados, tioalquilfenoles alquilados, hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas. De manera especialmente preferente se emplean Irganox® 1010 (pentaeritrit-3-(4-hidroxifenil-3,5-di-terc-butilfenil)propionato; CAS: 6683-19-8) e Irganox 1076® (2,6-di-terc-butyl-4-(octadecanoxicarboniletil)fenol).

En una forma de realización especial de la presente invención, los compuestos de fosfina de acuerdo con la invención se emplean junto con un fosfito o un antioxidante fenólico o una mezcla de los dos compuestos mencionados en último lugar.

Componente 1.8)

45 Opcionalmente la capa de base contiene del 0,0 % en peso al 5,0 % en peso, preferentemente del 0,01 % en peso al 1,00 % en peso de al menos un aditivo adicional. En el caso de los aditivos adicionales se trata de aditivos de polímero habituales, tales como los descritos por ejemplo 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, son tales como por ejemplo agentes ignífugos o mejoradores de flujo. Los componentes ya mencionados de la capa de base es 50 excluyen expresamente en este contexto.

Los datos de cantidades anteriores se refieren en cada caso a la composición de polímero total.

La composición debe ser procesable bajo las temperaturas habituales para los materiales termoplásticos, es decir a temperaturas por encima de 300 °C, tal como por ejemplo 350 °C, sin que durante el procesamiento cambien claramente las propiedades ópticas tales como por ejemplo el brillo profundo o las propiedades mecánicas.

5 La preparación de la composición de polímero para la capa de base de acuerdo con la invención, que contiene los componentes mencionados anteriormente, tiene lugar con procedimientos de incorporación comunes mediante reunión, mezclado y homogeneización, teniendo lugar en particular la homogeneización preferentemente en la masa fundida con la acción de fuerzas de cizalladura. Opcionalmente, la reunión y el mezclado tienen lugar antes de la homogeneización en fundido con el uso de premezclas de polvo.

Pueden usarse también premezclas que se han producido a partir de soluciones de los componentes de mezcla en disolventes adecuados, homogeneizándose opcionalmente en disolución y eliminándose el disolvente a continuación.

10 En particular, en este sentido, los componentes de la composición de acuerdo con la invención puede incorporarse mediante procedimientos conocidos tal como, entre otros, como mezcla madre.

15 El uso de mezclas madre así como de mezclas de polvo o premezclas compactadas es adecuado en particular para incorporar los componentes mencionados anteriormente. En este sentido pueden premezclarse opcionalmente todos los componentes mencionados anteriormente. Como alternativa son posibles también premezclas de los componentes. En todos los casos, para una mejor capacidad de dosificación durante la preparación de las composiciones de polímero termoplásticas, se recargan las premezclas de componentes mencionadas anteriormente preferentemente con el componente de polímero en forma de polvo de modo que se generan volúmenes totales muy manejables.

20 En una forma de realización especial, los componentes mencionados anteriormente pueden mezclarse dando una mezcla madre, teniendo lugar la premezcla preferentemente en la masa fundida con la acción de fuerzas de cizalladura (por ejemplo en una amasadora o extrusora de doble husillo). Este procedimiento ofrece la ventaja de que los componentes se distribuyen mejor en la matriz de polímero. Para la preparación de la mezcla madre, se selecciona como matriz de polímero preferentemente el plástico termoplástico que también representa el componente principal de la última composición total de polímero.

25 En este contexto, la composición puede reunirse, mezclarse, homogeneizarse y a continuación extruirse en dispositivos habituales tales como extrusoras de husillo (por ejemplo extrusoras de doble husillo, ZSK), amasadoras, molinos Brabender o Banbury. Tras la extrusión puede enfriarse el producto extruido y triturarse. Pueden premezclarse también componentes individuales y entonces los materiales de partida restantes se agregan individualmente y/o igualmente mezclados.

30 En una forma de realización especial, el procedimiento para la fabricación de piezas moldeadas de plástico multicapa estables a la intemperie se compone de las siguientes etapas:

35 1. Preparación de un material de sustrato (componente A), que contiene policarbonato con un MVR de 7 cm³/(10 min) a 25 cm³/(10 min), preferentemente de 9 a 21 cm³/(10 min) según la norma ISO 1133 (a 300 °C y 1,2 kg de carga), que contiene la combinación de colorantes de acuerdo con la invención opcionalmente termoestabilizador, en particular preferentemente trifenilfosfina, opcionalmente agentes de desmoldeo y opcionalmente estabilizadores UV;

2. Fabricación de una pieza moldeada a partir del componente B en geometría de marco especial. A este respecto, deben optimizarse correspondientemente los parámetros de moldeo por inyección para conseguir una alta calidad superficial. Así se prefiere trabajar a altas temperaturas de herramienta;

40 3. Recubrimiento de la pieza moldeada en el procedimiento de inundación con una solución de polímero que contiene

- a.) material aglutinante orgánico que permite una promoción de la adherencia entre PC y una laca a base de polisiloxano,
- b.) al menos un absorbedor UV,
- c.) un disolvente a base de alcohol;

45 Ventilación del elemento constructivo durante 10 - 60 min a temperatura ambiente y endurecimiento durante 5 min a 60 min a 100 - 135 °C;

4. recubrimiento de la pieza moldeada con una laca de siloxano en el procedimiento de inundación, que contiene

50 a.) compuestos orgánicos de silicio de fórmula R_nSiX_{4-n} (con n de 1 a 4) en la que R representa restos C₁ a C₁₀ alifáticos, preferentemente restos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, así como restos arilo, preferentemente fenilo, y restos arilo sustituidos y X representa H, restos C₁ a C₁₀ alifáticos, preferentemente restos metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo e isobutilo, así como restos arilo, preferentemente fenilo, restos arilo sustituidos, representa OH, Cl o condensados parciales de los mismos,

- b.) un compuesto finamente dividido inorgánico, preferentemente SiO₂,

- c.) un disolvente de base alcohólica,
- d.) al menos un absorbedor UV.

Ventilación del elemento constructivo durante 10 - 60 min a temperatura ambiente y el endurecimiento durante 10 min a 120 min a 100 - 140 °C.

5 Las composiciones de polímero de acuerdo con la invención pueden procesarse para dar productos o cuerpos moldeados, extruyéndose por ejemplo las composiciones de polímero en primer lugar tal como se describe para dar granulado y procesándose este granulado mediante procedimientos adecuados para dar distintos productos o cuerpos moldeados de manera conocida.

10 Las composiciones de acuerdo con la invención pueden transformarse en este contexto en productos, cuerpos moldeados u objetos conformados en este contexto por ejemplo mediante prensado en caliente, hilatura, moldeo por soplado, embutición profunda, extrusión o fundición inyectada. Se prefiere en este caso la fundición inyectada o el moldeo por compresión.

15 Los procedimientos de función inyectada son conocidos por el experto y se describen por ejemplo en "Handbuch Spritzgießen", Friedrich Johannaber/Walter Michaeli, Múnich; Viena: Hanser, 2001, ISBN 3-446-15632-1 o "Anleitung zum Bau von Spritzgießwerkzeugen", Menges/Michaeli/Mohren, Múnich; Viena: Hanser, 1999, ISBN 3-446-21258-2.

20 Los procedimientos de extrusión son conocidos por el experto y se describen por ejemplo para la coextrusión, entre otros, en los documentos EP-A 0 110 221, EP-A 0 110 238 y EP-A 0 716 919. Para detalles del procedimiento de adaptador y boquilla véase Johannaber/Ast: "Kunststoff-Maschinenführer", Hanser Verlag, 2000 y en Gesellschaft Kunststofftechnik: "Coextrudierte Folien und Platten: Zukunftsperspektiven, Anforderungen, Anlagen und Herstellung, Qualitätssicherung", VDI-Verlag, 1990.

25 La preparación del recubrimiento puede tener lugar a través de distintos procedimientos. Por ejemplo, puede tener lugar a través de distintos procedimientos de metalización al vacío, por ejemplo a través de procedimientos de haz de electrones, calentamiento por resistencia así como a través de deposición de plasma o distintos procedimientos de bombardeo tales como bombardeo de alta frecuencia, bombardeo Magnetron, bombardeo con haz de iones etc., vanizado iónico por medio de procedimientos de DC, RF, HCD, vanizado iónico reactivo etc. o deposición en fase gaseosa química de un recubrimiento.

30 Además del procedimiento preferido mencionado anteriormente son conocidos también distintos procedimientos para producir un recubrimiento resistente al rayado sobre artículos de plástico. Por ejemplo, pueden usarse barnices de base epoxídica, acrílica, de polisiloxano, de ácido silícico coloidal, o de base inorgánica/orgánica (sistemas híbridos). Estos sistemas pueden aplicarse por ejemplo a través de procedimientos de inmersión, recubrimiento por rotación, procedimientos de rociado, o recubrimiento de flujo. El endurecimiento puede tener lugar térmicamente o por medio de irradiación UV. Pueden usarse sistemas monocapa o multicapa. El recubrimiento resistente al rayado puede aplicarse por ejemplo directamente o tras preparación previa de la superficie de sustrato con una imprimación (*primer*). Así mismo puede aplicarse un recubrimiento resistente al rayado a través de procedimientos de polimerización soportados por plasma, por ejemplo a través de un plasma de SiO₂. Recubrimientos antiempañamiento y antirreflejantes pueden producirse así mismo a través de procedimientos de plasma. Además es posible, a través de determinados procedimientos de moldeo por inyección, tales como por ejemplo la inyección posterior de láminas tratadas en superficie, aplicar un recubrimiento resistente al rayado sobre los cuerpos moldeados resultantes. En la capa resistente al rayado pueden estar presentes distintos aditivos, tales como por ejemplo absorbedores UV, derivados por ejemplo de triazoles o triazinas. Así mismo, pueden estar contenidos absorbedores IR de naturaleza orgánica o inorgánica. Estos aditivos pueden estar contenidos en la laca resistente al rayado en sí o en la capa de imprimación. El grosor de la capa resistente al rayado asciende a 2 - 15 µm. Por debajo de 1 µm es insuficiente la resistencia de la capa resistente al rayado. Por encima de 20 µm aparecen con frecuencia grietas en la laca.

50 Para policarbonatos se emplea preferentemente una imprimación que contienen absorbedores UV, para mejorar la adherencia de la laca resistente al rayado. La imprimación puede contener estabilizadores adicionales tales como por ejemplo sistemas HALS (estabilizadores a base de aminas con impedimento estérico), promotores de la adherencia, agentes auxiliares de flujo. La resina respectiva puede seleccionarse de una pluralidad de materiales y se describe por ejemplo en Ullmann's Encilopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, vol. A18, páginas 368-426, VCH, Weinheim 1991. Pueden emplearse poliacrilatos, poliuretanos, sistemas de base fenólica, a base de melamina, epoxídicos y alquídicos o mezclas de estos sistemas. La resina se disuelve en la mayoría de los casos en disolventes adecuados – con frecuencia en alcoholes. En función de la resina seleccionada, el endurecimiento puede tener lugar a temperatura ambiente o a temperaturas elevadas. Preferentemente se emplean temperaturas entre 50 °C y 130 °C, después de haberse eliminado una gran parte del disolvente en un breve tiempo a temperatura ambiente. Sistemas comercialmente disponibles son por ejemplo SHP470, SHP470FT y SHP401 de la empresa Momentive Performance Materials. Los recubrimientos de este tipo se describen por ejemplo en los documentos US 6350512 B1, US 5869185, EP 1308084, WO 2006/108520.

5 Los barnices resistentes al rayado (*Hard-Coat*) están hechos preferentemente de siloxanos y contienen preferentemente absorbedores UV. Estas se aplican preferentemente a través de procedimientos de inmersión o de flujo. El endurecimiento tiene lugar a temperaturas de 50 °C - 130 °C. Sistemas comercialmente disponibles son por ejemplo AS4000, SHC5020 y AS4700 (CAS: 857052-28-9) de Momentive Performance Materials. Los sistemas de este tipo se describen por ejemplo en los documentos US 5041313, DE 3121385, US 5391795, WO 2008/109072. La síntesis de estos materiales tiene lugar principalmente a través de condensación de alcoxi- y/o alquilalcoxisilanos bajo catálisis ácida o básica. Opcionalmente pueden incorporarse nanopartículas. Disolventes preferidos son alcoholes tales como butanol, isopropanol, metanol, etanol y sus mezclas.

10 En lugar de combinaciones de imprimación / recubrimiento resistente al rayado pueden emplearse sistemas híbridos monocomponente. Estos se describen por ejemplo en los documentos EP0570165 o WO 2008/071363 o DE 2804283. Los sistemas híbridos comercialmente disponibles pueden obtenerse por ejemplo con los nombres PHC587 o UVHC 3000 de Momentive Performance Materials.

15 En particular se usa preferentemente como imprimación una imprimación protectora UV promotora de la adherencia a base de poli(metacrilato de metilo), que contiene 1-metoxi-2-propanol y diacetona alcohol como disolvente y una combinación de absorbedores UV que contiene dibenzoilresorcina y un derivado de triazina. La laca de cubierta es en particular preferentemente una laca de cubierta de polisiloxano de un condensado de sol-gel de metiltrimetilsilano con sol de sílice que contiene un absorbedor UV sililado.

En un procedimiento especialmente preferido tiene lugar la aplicación de la laca a través del procedimiento de inundación, dado que esto lleva a piezas recubiertas con alta calidad óptica.

20 El procedimiento de inundación puede tener lugar manualmente con un tubo flexible o cabezal de recubrimiento adecuado o automáticamente en el paso a través de robots de barnizado por inundación y opcionalmente boquillas ranuradas.

En este sentido, los elementos constructivos se recubren tanto suspendidos como montados en un soporte correspondiente.

25 En el caso de elementos constructivos de mayor tamaño y/o 3D, la parte que va a recubrirse se suspende o se apoya en un soporte adecuado.

30 En el caso de piezas pequeñas, el recubrimiento puede llevarse a cabo también manualmente. En este caso, se vierte la imprimación, o solución de laca, que va a aplicarse, partiendo del canto superior de la parte pequeña, en dirección longitudinal sobre la placa, mientras que al mismo tiempo se conduce el punto de partida de la laca sobre la placa de izquierda a derecha a lo largo del ancho de la placa. Las placas barnizadas se ventilan y endurecen suspendidas verticalmente en una pinza según las instrucciones del fabricante respectivo.

Los cuerpos multicapa de acuerdo con la invención pueden emplearse de manera especialmente preferente como marcos para módulos de lunas para automóviles, vehículos sobre carriles y aeronaves. También se prefieren otras partes de bastidor.

35 Ejemplos

A continuación se describe en detalle la invención por medio de ejemplos de realización, empleándose los procedimientos de determinación descritos en el presente documento para todos los parámetros correspondientes en la presente invención, siempre que no se haya descrito lo contrario.

Índice de fluidez volumétrico:

40 La determinación del índice de fluidez volumétrico (MVR) tiene lugar según la norma ISO 1133 (a 300 °C; 1,2 kg)

Transmisión de luz (Ty):

Las mediciones de transmisión se llevaron a cabo en un espectrofotómetro Lambda 900 de la empresa Perkin Elmer con esfera fotométrica según la norma ISO 13468-2 (es decir determinación de la transmisión total mediante medición de la transmisión difusa y transmisión directa).

45 Comportamiento de sangrado/capacidad de barnizado:

El comportamiento de sangrado se determina mediante una prueba en la que se carga el granulado con solución de laca adecuada para policarbonato.

50 Para ello se agitan 10 g de granulado en 90 g de disolvente de laca (diacetona alcohol/ 2-metoxipropanol (15 % en peso/ 85 % en peso) en el matraz Erlenmeyer. Después de diferentes tiempos se extrae de la solución de laca que se colorea lentamente una cantidad (aproximadamente 2 ml) y se carga en una cubeta de vidrio (1 cm de grosor de capa). La cubeta se mide en el PE Lambda 900, en transmisión delante de la esfera fotométrica y se determina el valor amarillo (YI) para el tipo de luz D 65 y 10° de observador de referencia colorimétrica a través de la medición de

las coordenadas de cromaticidad (CIE) y se calcula según la norma ASTM E313. A este respecto se resta el valor de medición del disolvente de laca puro (diacetona alcohol/ 2-metoxipropanol (15 % en peso / 85 % en peso) de los valores de medición respectivos, es decir la solución de laca coloreada.

Materiales para la fabricación de las probetas:

- 5
- Bisfenol A lineal-policarbonato con grupos terminales a base de fenol con un índice de fluidez volumétrico (MVR) de 6 cm³/10 min, medido a 300 °C y 1,2 kg de carga según la norma ISO 1033), denominado a continuación PC 1.
 - Bisfenol A lineal-policarbonato con grupos terminales a base de fenol con un MVR de 12,5 cm³/10 min, medido a 300 °C y 1,2 kg de carga según la norma ISO 1033), denominado a continuación como PC 2. PC 2 contiene aún una mezcla de aditivos que consiste en agente de desmoldeo, termoestabilizador y estabilizador UV. Como agente de desmoldeo se emplea tetraestearato de pentaeritritol (CAS 115-83-3), como termoestabilizador trifenilfosfina (CAS 603-35-0) y como estabilizador UV Tinuvin® 329 (CAS 3147-75-9).
- 10
- Como negro de humo nanométrico (tamaño de partícula aproximadamente 17 nm) se emplean Black Pearls® 800 (n.º de CAS 1333-86-4) de la empresa Cabot Corp.

15 **Colorante**

- Como colorante de fórmula (1a, 1b) se usa el producto de I (todas las R = H, véase más adelante).
- Como colorante de fórmula (2a, 2b) se usa el producto de II (todas las R = H, véase más adelante).
- Como colorante de fórmula (3) se usa Macrolex Violet B (Solvent Violet 13, n.º de CAS 81-48-1) de la empresa Lanxess AG, Leverkusen.

20 **I) Preparación de una mezcla 1:1 (% en peso) de (1a) y (1b):**

Se disponen 5,62 g (0,025 mol) de dianhídrido de ácido beceno-1,2,4,5-tetracarboxílico y 7,99 g (0,05 mol) de 1,8-diaminonaftaleno en 75 ml de n-etilpirrolidona a temperatura ambiente y se calienta lentamente hasta 150 °C. A esta temperatura se agita durante 5 horas. Tras enfriar se añaden 125 ml de agua y se separa por filtración el precipitado formado. El precipitado se suspende aún varias veces en agua y se lava de esta manera. El precipitado se seca a alto vacío a 80°C. El precipitado seco se mezcla con una mezcla de 50 ml de ácido acético y 25 ml de anhídrido acético. La mezcla se hierve durante 4 horas a reflujo. Tras enfriar se añade la mezcla de reacción en 500 ml de agua. El precipitado se separa por filtración, se lava con agua y se seca a alto vacío a 80 °C. Se obtienen 12,5 g de polvo de color lila.

25

II) Preparación de una mezcla 1:1 (% en peso) de (2a) y (2b):

Se disponen 6,71 g (0,025 mol) de dianhídrido de ácido naftaleno-1,4,5,8-tetracarboxílico y 7,99 g (0,05 mol) de 1,8-diaminonaftaleno en 75 ml de n-etilpirrolidona a temperatura ambiente y se calienta lentamente a 150 °C. A esta temperatura se agita durante 5 horas. Tras enfriar se añaden 152 ml de agua y se separa por filtración el precipitado formado. El precipitado se suspende aún varias veces en agua y se lava de esta manera. El precipitado se seca a alto vacío a 80 °C. El precipitado seco se mezcla con una mezcla de 50 ml de ácido acético y 25 ml de anhídrido acético. La mezcla se hierve durante 4 horas a reflujo. Tras enfriar se añade la mezcla de reacción en 125 ml de agua. El precipitado se separa por filtración, se lava con agua caliente y se seca a alto vacío a 80 °C. Se obtienen 13,7 g de polvo de color lila.

30

35

Preparación de las composiciones de polímero termoplásticas mediante combinación:

La combinación de los aditivos tuvo lugar en una extrusora de doble árbol de la empresa KraussMaffei Berstorff, TYP ZE25, a una temperatura de carcasa de 260°C o una temperatura de medición de 270°C y una velocidad de giro de 100 rpm con un caudal de 10 kg/h con las cantidades de componentes indicadas en los ejemplos. En este caso se prepara para el mejor mezclado una mezcla de polvo de PC 1 (10 % en peso de mezcla de polvo con respecto a la composición total) que contiene los componentes adicionales indicados a continuación. Esta mezcla de polvo se dosifica a la combinación a PC 2.

40

45 **Fabricación de las probetas:**

El granulado se seca a 120 °C durante 3 horas a vacío y a continuación se procesa en una máquina de moldeo por inyección de tipo Arburg 370 con una unidad de inyección 25 a una temperatura de masa de 300°C y una temperatura de herramienta de 90 °C dando placas redondas ópticas con un diámetro de 80 mm y un grosor de 2,0 mm.

50

Ejemplo 1 (Ejemplo comparativo)

Se produce una composición de polímero que contiene las cantidades de los siguientes componentes tal como se describió anteriormente mediante combinación:

Macrolex Violet B (colorante para ejemplo comparativos): 0,20 % en peso
 Black Pearls® 800 (componente b)): 0,02 % en peso

5 Se preparan como anteriormente placas de muestra y granulado.

Ejemplo 2 (de acuerdo con la invención)

Se prepara una composición de polímero que contiene las cantidades de los siguientes componentes tal como se describió anteriormente mediante combinación:

mezcla 1:1 (% en peso) de (1a) y (1b) (componente a): 0,10 % en peso
 mezcla 1:1 (% en peso) de (2a) y (2b) (componente a): 0,10 % en peso

10 Se preparan como anteriormente placas de muestra y granulado.

Medición de la transmisión de luz:

Las placas de muestra de los Ejemplos 1 y 2 presentan una transmisión de luz inferior al 0,1 %.

Comparación visual:

15 Las placas de muestra de los Ejemplos 1 y 2 se comparan visualmente. Estas presentan una superficie libre de defectos y una impresión de color negro suficiente.

Tabla 1: Prueba de sangrado en el granulado (tal como se describió anteriormente)

| Duración de extracción | YI Ejemplo 1 (comparativo) | YI Ejemplo 2 |
|------------------------|----------------------------|--------------|
| 0 min | 0 | 0 |
| 30 min | -6,8 | -2,6 |
| 60 min | -11,6 | -4,5 |
| 120 min | -20,4 | -7,4 |
| 180 min | -29,9 | -9,2 |
| 270 min | -41,8 | -11,7 |
| 24 h | -113,3 | -28,6 |

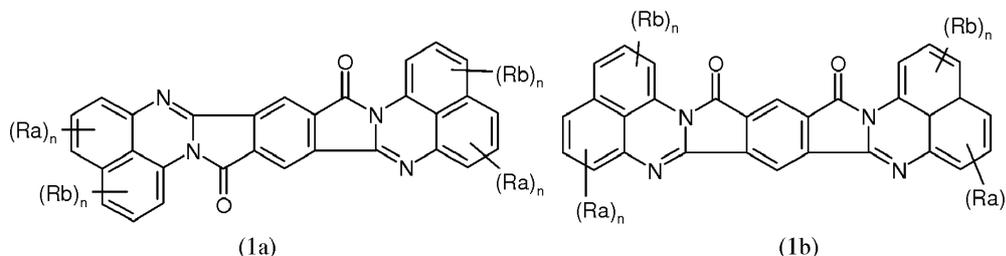
20 Se aprecia claramente que en el material comparativo, a pesar del uso de negro de humo, la solución de laca se tiñe claramente más que en el caso del granulado de acuerdo con la invención. En el caso de cuerpos moldeados, que presentan una superficie claramente menor que el granulado, con el uso de la composición de acuerdo con la invención no ha de temerse sangrado alguno, mientras que en el caso del material comparativo existe el riesgo de tinción de la solución de laca.

REIVINDICACIONES

1. Cuerpo multicapa que comprende:

1) una capa de base que contiene

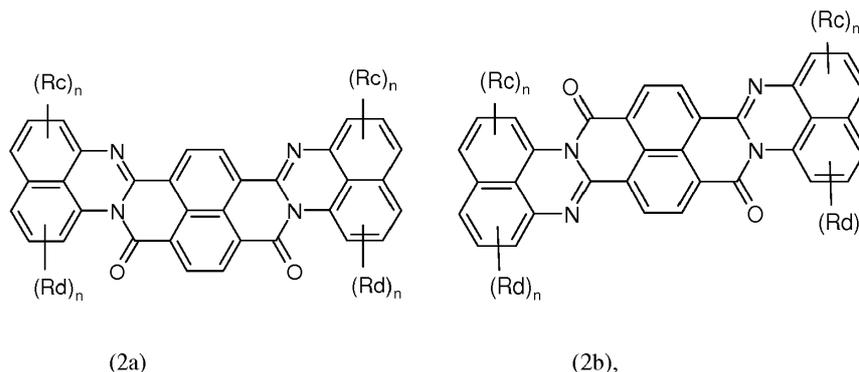
- al menos un material termoplástico,
- al menos un colorante seleccionado del grupo que consiste en las estructuras 1a, 1b:



en las que

- Ra y Rb independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal o ramificado o halógeno;
- n representa independientemente del R respectivo un número natural entre 0 y 3, siendo el resto para n = 0 hidrógeno; y

2a, 2b:



en las que

- Rc y Rd independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal o ramificado o halógeno;
- n representa independientemente del R respectivo un número natural entre 0 y 3, siendo el resto para n = 0 hidrógeno;

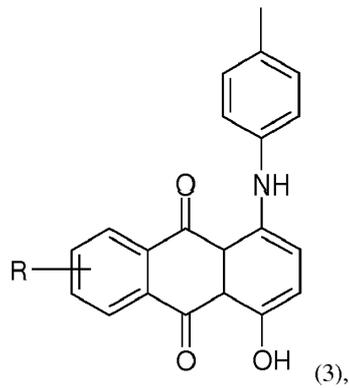
con una transmisión de luz de la capa de base inferior al 1 %, determinada según la norma ISO 13468-2,

2) al menos en un lado de la capa de base un recubrimiento resistente al rayado a base de polisiloxano con un grosor de 2 a 15 μm , que contiene al menos un absorbedor UV, en donde, siempre que los colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b) se empleen individualmente, estos colorantes se emplean en cada caso en concentraciones del 0,05 al 0,50 % en peso.

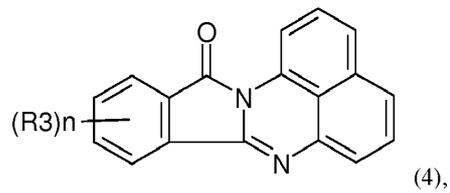
2. Cuerpo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** los colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b) se emplean individualmente en cada caso en concentraciones del 0,05 % en peso al 0,50 % en peso.

3. Cuerpo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** se emplea una combinación de los colorantes de las estructuras (1a), (1b), (2a) y (2b).

4. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa de base contiene una combinación de los colorantes (1a)/(1b) y/o (2a)/2(b) así como al menos un colorante adicional, seleccionado del grupo que consiste en:

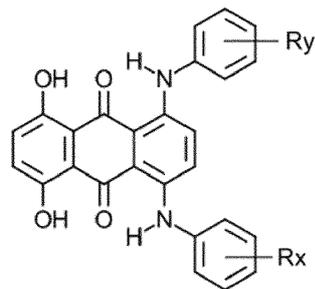
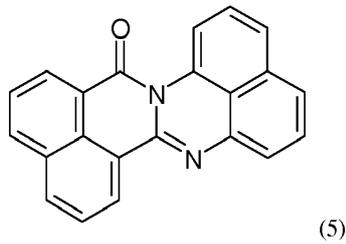


en la que R se selecciona del grupo que consiste en H y resto p-metilfenilamina;

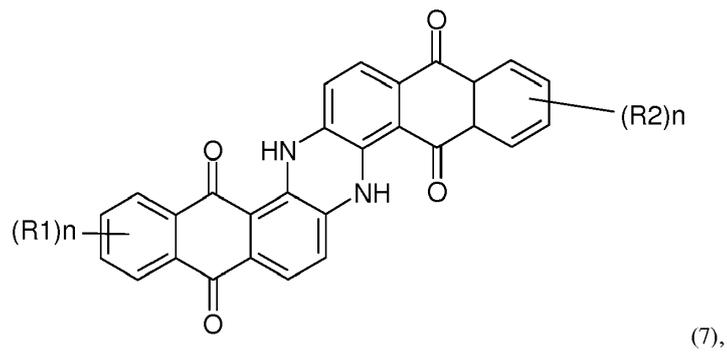


en la que

- 5 R3 es halógeno;
n = 4,;

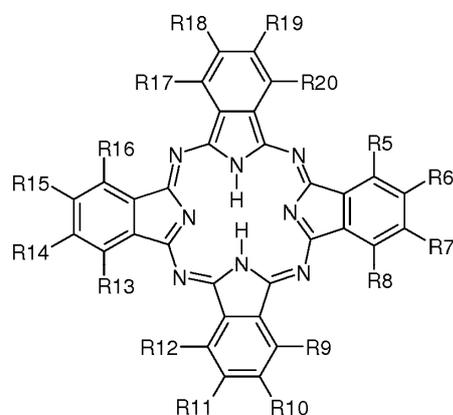


en las que Rx y Ry representan n-butilo, terc-butilo o metilo,

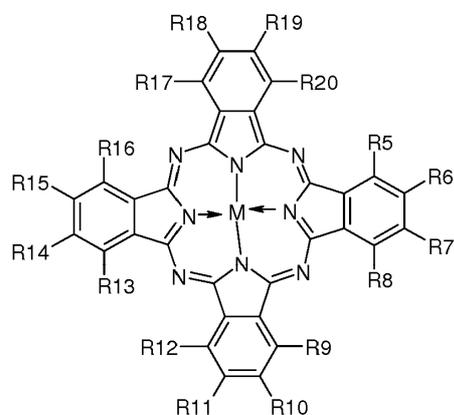


en la que

- R1 y R2 independientemente entre sí representan un resto alquilo lineal o ramificado o halógeno;
- n representa un número natural entre 0 y 4;



(8a)



(8b),

5 en las que

- los restos R(5-20) son en cada caso independientemente entre sí hidrógeno, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, thexilo, flúor, cloro, bromo, sulfona o CN, y
- M se selecciona del grupo que consiste en aluminio, níquel, cobalto, hierro, zinc, cobre y manganeso.

10 5. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa de base contiene negro de humo en una concentración inferior al 0,03 % en peso.

6. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** sobre la capa de base está dispuesta adicionalmente una capa promotora de la adherencia con un grosor de 0,3 a 8 µm entre la capa de base y la capa resistente al rayado, que contiene al menos un absorbedor UV.

15 7. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el material termoplástico se selecciona del grupo que consiste en policarbonato y combinaciones de policarbonato con un índice de fluidez volumétrico de 6 cm³/(10 min) a 25 cm³/(10 min).

8. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa de base contiene un termoestabilizador.

20 9. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en ambos lados de la capa de base está aplicada una capa resistente al rayado así como opcionalmente una capa promotora de la adherencia.

10. Cuerpo multicapa de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la capa resistente al rayado es una laca de polisiloxano.

25 11. Procedimiento para la fabricación de un cuerpo multicapa con aspecto de brillo profundo, que comprende las etapas:

- preparación de los colorantes 1a, 1b, 2a, 2b,
- preparación de un compuesto que contiene los componentes de la capa de base de acuerdo con la reivindicación 1,
- fabricación de una pieza moldeada a partir del compuesto,
- recubrimiento de la pieza moldeada con una capa resistente al rayado en un proceso de recubrimiento de una sola etapa.

30 12. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 11, **caracterizado porque** antes del recubrimiento de la pieza moldeada con la capa resistente al rayado se aplica una capa de imprimación.

35 13. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 11 o 12, **caracterizado porque** las etapas se realizan en el orden indicado.

14. Uso del cuerpo multicapa como pieza exterior de un vehículo, pieza interior de un vehículo y para partes de

ES 2 639 197 T3

bastidor para acristalamientos de vidrio o de policarbonato.