

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 539**

51 Int. Cl.:

**C09D 4/06** (2006.01)

**C09D 133/08** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.09.2014 PCT/EP2014/070248**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15044137**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2014 E 14771900 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.08.2017 EP 3049484**

54 Título: **Películas coextruidas de PC/PMMA con revestimiento duro moldeables**

30 Prioridad:

**27.09.2013 EP 13186278**

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

**10.11.2017**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)**

**Kaiser-Wilhelm-Allee 60**

**51373 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es:

**SCHMIDT, AXEL;**

**HU, GUANGXIA;**

**LUO, XIAOFENG y**

**SEE, YANNI**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 641 539 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

Películas coextruidas de PC/PMMA con revestimiento duro moldeables

La presente invención se refiere a películas coextruidas de PC/PMMA revestidas con la composición de revestimiento dura. Las películas son particularmente útiles para aplicaciones en procedimientos de decoración en el molde (IMD, del inglés *in-mold decoration*).

La decoración en el molde (IMD) implica insertar películas decorativas revestidas/no revestidas en una herramienta de moldeo seguido del procedimiento de moldeo por inyección. Las películas decorativas se cubren sobre la superficie de las piezas de inyección, dando como resultado efectos decorativos. La imagen patrón en la parte de atrás de las películas decorativas se intercala entre las películas decorativas y las piezas de inyección. Por tanto, la imagen patrón muestra una larga durabilidad. Puesto que películas poliméricas tales como policarbonato (PC) y tereftalato de polietileno (PET) muestran una mala propiedad de resistencia al rayado, normalmente se requieren revestimientos duros para proteger la superficie de las películas poliméricas.

Para proteger la superficie de las películas decorativas, se requiere que los revestimientos duros que se han de aplicar en la superficie sean resistentes al rayado, a la abrasión y a los ataques químicos. En general, unas buenas propiedades superficiales requieren una alta densidad de reticulación del revestimiento. Sin embargo, la alta densidad de reticulación conduce a una mala moldeabilidad de las películas revestidas. Durante el procedimiento de formación de la película revestida, el revestimiento tiende a agrietarse.

Para conseguir tanto la alta moldeabilidad como la durabilidad de la superficie de las películas revestidas frente al rayado y la abrasión, se aplican el secado y el curado por UV de los revestimientos en dos etapas, antes y después del procedimiento de formación de la película. Dicho procedimiento se desvela en la Patente de los EE.UU. N.º 2009/0269568 A1, que describe películas revestidas en las que el revestimiento comprende un acrilato de poliuretano y nanopartículas; otro procedimiento que comprende dos etapas de curado por UV antes y después del procedimiento de formación de la película, se describe en el documento JP 2009062401 en el que el revestimiento comprende una composición de resina de curado por UV que tiene un acrilato y un metacrilato como componente principal.

También se requieren la moldeabilidad y la durabilidad de la superficie moderadas de las películas revestidas para algunas aplicaciones. Antes del procedimiento de formación de la película, el revestimiento sobre la superficie de las películas ha sido curado, lo que significa que no se requiere ningún procedimiento de curado por UV adicional después del procedimiento de formación de la película. Para mostrar un cierto nivel de dureza al rayado con lápiz de las películas revestidas deben tenerse en cuenta tanto la densidad de reticulación del revestimiento como los sustratos elegidos. En comparación con las películas de PC con revestimiento duro moldeables, las películas de PET con revestimiento duro moldeables muestran una mayor dureza al rayado con lápiz. El documento JP 2011088962 describe una película con revestimiento duro curada por UV que comprende PET como sustrato y una capa de revestimiento superior, que contiene (met)acrilato de epoxi que contiene un grupo (met)acrilato. El documento JP 2009274378 desvela películas laminadas similares en las que los materiales de curado por UV contienen acrilato de uretano y/o acrilato de epoxi. Las películas laminadas similares también se han desvelado en el documento JP 2009220280 en el que los materiales de curado por UV contienen acrilato de poliéster/acrilato de uretano. Se han desvelado materiales de curado por UV con acrilato (3 o más grupos funcionales)/acrilato (1 o 2 grupos funcionales)/resina de silicona de tipo de endurecimiento por radiación UV/nanopartículas (20~300 nm) en el documento JP2011126157.

Se conocen composiciones de revestimiento que comprenden al menos un oligómero de acrilato, al menos un monómero de reticulación (met)acrílico monofuncional en el documento JP, A, 2013 082833, US, A, 2009 117379, US, A, 4 642 126, KR-A2009 0072199 y KR, B, 100 362 645. Sin embargo, las películas de PET con revestimiento duro moldeables muestran algunos inconvenientes en términos de la precisión de la formación y de la mala adhesión a las piezas de inyección que limitan la aplicación de las películas de PET revestidas moldeables para la aplicación de carcasas. Por otro lado, las películas de PC con revestimiento duro moldeables muestran una mejor precisión de la formación y una mejor adhesión a piezas de inyección debido a las propiedades mecánicas y superficiales del PC.

Como sustratos, ni el PC ni el PET de revestimiento duro moldeables cumplen los requisitos de dureza al rayado con lápiz alta, moldeabilidad moderada, buena precisión de formación y buena adherencia a piezas de inyección.

En resumen, existe una necesidad de una película de revestimiento duro que muestre una mejora en al menos una de resistencia al rayado, resistencia a la abrasión y resistencia química, en combinación con la moldeabilidad, en particular en procedimientos de moldeo comunes tales como los procedimientos de decoración en el molde.

En consecuencia, la presente invención proporciona una película revestida, que comprende una película coextruida de policarbonato (PC)/metacrilato de polimetilo (PMMMA) y un revestimiento sobre la capa de PMMA obtenido mediante el revestimiento con una composición de revestimiento duro moldeable como se define por las reivindicaciones 1 a 9. Como oligómero de acrilato, puede emplearse cualquier oligómero de acrilato conocido en la técnica, tal como acrilatos de poliéster, acrilatos de poliéter, acrilatos de poliacrilo y acrilatos de uretano. En general, se describen oligómeros en *Chemistry & Technology of UV & EB Formulation for Coatings, Inks & Paints*, Vol. 2,

1991, SITA Technology, Londres (P.K.T: Oldring (Ed.)p. 73-123 (acrilatos de uretano)y p.123-135 (acrilatos de poliéster), respectivamente. Son en particular útiles en la presente invención los siguientes acrilatos de uretano alifáticos disponibles en el mercado tales como Ebecryl® 4858, Ebecryl® 284, Ebecryl® 265, Ebecryl® 264, Ebecryl® 8465, Ebecryl® 8402 (Cytec Surface Specialties), Craynor® 925 de Cray Valley, Viaktin® 6160 de Vianova Resin, Desmolux VP LS 2265 de Bayer MaterialScience AG, Photomer 6891 de Cognis.

En una realización preferida de la composición de revestimiento duro moldeable de la presente invención, el al menos un oligómero de acrilato se selecciona entre el grupo que consiste en oligómeros de acrilato de poliéster, oligómeros de acrilato de poliácido y oligómeros de acrilato de uretano y mezclas de los mismos. Preferentemente, el al menos un oligómero de acrilato es al menos un oligómero de acrilato de uretano.

El al menos un monómero monofuncional del aglutinante para la composición de revestimiento duro moldeable de acuerdo con la presente invención es un monómero de acrilato o metacrilato. Los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico se denominan generalmente acrilatos o metacrilatos. Son ejemplos de acrilatos y metacrilatos que pueden usarse acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de etoxietilo, metacrilato de etoxietilo, acrilato de n-butilo, metacrilato de n-butilo, acrilato de terc-butilo, metacrilato de terc-butilo, acrilato de hexilo, metacrilato de hexilo, acrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de butoxietilo, metacrilato de butoxietilo, acrilato de laurilo, metacrilato de laurilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de p-clorofenilo, metacrilato de p-clorofenilo, acrilato de p-bromofenilo, metacrilato de p-bromofenilo, acrilato de triclorofenilo, metacrilato de triclorofenilo, acrilato de tribromofenilo, metacrilato de tribromofenilo, acrilato de pentaclorofenilo, metacrilato de pentaclorofenilo, acrilato de pentabromofenilo, metacrilato de pentabromofenilo, acrilato de pentabromobencilo, metacrilato de pentabromobencilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, acrilato de fenoxietoxietilo, metacrilato de fenoxietoxietilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de 1,4-bis-(2-tionafil)-2-butilo, metacrilato de 1,4-bis-(2-tionafil)-2-butilo, diacrilato de bisfenol A, dimetacrilato de bisfenol A, diacrilato de tetrabromobisfenol A, dimetacrilato de tetrabromobisfenol A, acrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, acrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo y/o metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo. Además, pueden usarse algunas soluciones de acrilato de uretano disponibles en el mercado, por ejemplo, Laromer® 8987 (70 % en hexandioldiacrilato)de BASF AG, Desmolux U 680 H (80 % en hexandioldiacrilato)de Bayer MaterialScience AG, Craynor® 945B85 (85 % en hexandioldiacrilato), Ebecryl® 294/25HD (75 % en hexandioldiacrilato), Ebecryl® 8405 (80 % en hexandioldiacrilato), Ebecryl® 4820 (65 % en hexandioldiacrilato)(Cytec Surface Specialties)de Craynor® 963B80 (80 % en hexandioldiacrilato)de Cray Valley o acrilatos de poliéster tales como Ebecryl® 810, 830 o acrilatos de poliácido tales como Ebecryl® 740, 745, 767 o 1200 de Cytec Surface Specialties.

Como el al menos un monómero de acrilato o metacrilato multifuncional para el agente de reticulación de la composición de revestimiento duro moldeable de acuerdo con la presente invención, son preferentemente adecuados monómeros de acrilato y/o metacrilato bifuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales o hexafuncionales. Los ésteres de acrilato y/o metacrilato multifuncionales adecuados derivan de polihidroxi compuestos alifáticos que tienen al menos 2, preferentemente al menos 3 y más preferentemente al menos 4 grupos hidroxilo y preferentemente de 2 a 12 átomos de carbono.

Son ejemplos de estos polihidroxi compuestos alifáticos etilenglicol, propilenglicol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6, dietilenglicol, trietilenglicol, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol, tetrametiloletano y sorbitol.

Son ejemplos de los respectivos ésteres de estos compuestos diacrilato y dimetacrilato de glicol, diacrilato o dimetacrilato de butanodiol, diacrilato o dimetacrilato de dimetilolpropano, diacrilato o dimetacrilato de dietilenglicol, divinilbenceno, triacrilato o trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato o trimetacrilato de glicerina, tetracrilato o tetrametacrilato de pentaeritritol, penta/hexacrilato de dipentaeritritol (DPHA), tetracrilato o tetrametacrilato de 1,2,3,4-butanotetraol, tetracrilato o tetrametacrilato de tetrametiloletano, 2,2-dihidroxi-propanodiol-1,3-tetracrilato o -tetrametacrilato, diuretanodimetacrilato (UDMA), tetra, penta o hexa-acrilato de sorbitano o los metacrilatos correspondientes y mezclas de los mismos.

Son ejemplos adicionales para compuestos del agente de reticulación di-, tri-, tetra-, penta- y hexacrilatos o metacrilatos alcoxilados. Son ejemplos de diacrilatos alcoxilados o metacrilatos diacrilato de metanodiol, dimetacrilato de metanodiol, diacrilato de glicerina, dimetacrilato de glicerina, diacrilato de neopentilglicol, dimetacrilato de neopentilglicol, diacrilato de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, dimetacrilato de 2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, diacrilato de trimetilolpropano o dimetacrilato de trimetilolpropano alcoxilados, preferentemente etoxilados. Son ejemplos de triacrilatos o metacrilatos alcoxilados, triacrilato de pentaeritritol, trimetacrilato de pentaeritritol, triacrilato de glicerina, trimetacrilato de glicerina, triacrilato de 1,2,4-butanetriol, trimetacrilato de 1,2,4-butanetriol, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de triclododecanodimetanol, dimetacrilato de triclododecanodimetanol, tetracrilato de ditrimetilolpropano o tetrametacrilato de ditrimetilolpropano alcoxilados, preferentemente etoxilados.

Son ejemplos de tetra-, penta- o hexacrilatos alcoxilados, tetracrilato de pentaeritritol, tetracrilato de dipentaeritritol, pentacrilato de dipentaeritritol, hexacrilato de dipentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de dipentaeritritol, pentametacrilato de dipentaeritritol o hexametacrilato de dipentaeritritol alcoxilados, preferentemente etoxilados.

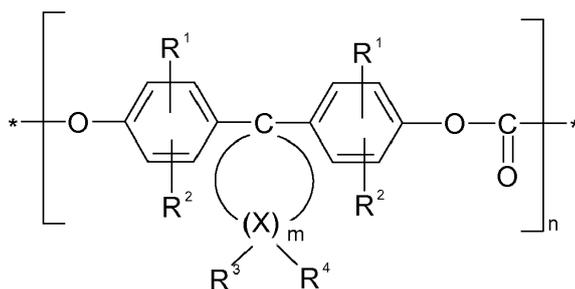
En una realización preferida de la presente invención, la proporción del al menos un aglutinante en la composición está en el intervalo del 2 al 28 % en peso, preferentemente en el intervalo del 3 al 26 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 4 al 25 % en peso, basado en el peso total de la composición y la proporción del al menos un agente de reticulación en la composición está en el intervalo del 2 al 28 % en peso, más preferentemente en el intervalo del 4 al 25 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Se prefiere adicionalmente que la relación del aglutinante al agente de reticulación está en el intervalo de 1:1 a 10:1.

La presente invención proporciona adicionalmente una película de revestimiento, que comprende una película coextruida de PC/PMMA y un revestimiento sobre la capa de PMMA obtenido mediante el revestimiento con la composición de revestimiento duro moldeable de acuerdo con la presente invención, en el que el revestimiento tiene un espesor de película seca de acuerdo con la norma ASTM B499 en el intervalo de  $\geq 1$  a  $\leq 6 \mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 5 \mu\text{m}$ , y preferentemente tiene una densidad de reticulación en el intervalo de  $\geq 2 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 13 \cdot 10^{-3}$ , preferentemente en el intervalo de  $\geq 3,5 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 12,5 \cdot 10^{-3}$ , más preferentemente en el intervalo de  $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 10 \cdot 10^{-3}$ . El espesor de película seca (EPS) de acuerdo con ASTM B499 es también uno de los factores clave que determinan las propiedades ventajosas de la película revestida de la presente invención. Generalmente, un EPS alto conduce a un menor rendimiento de la moldeabilidad, mientras que, por ejemplo, la dureza al rayado con lápiz mejora cuando aumenta el EPS del revestimiento. Cuando el revestimiento tiene el espesor anteriormente mencionado, se obtiene la combinación de propiedades deseables en términos de moldeabilidad y resistencia.

Las películas revestidas de acuerdo con la presente invención presentan una resistencia particular a los productos químicos, a los disolventes y a la abrasión, mientras que también muestran una buena moldeabilidad. La mejor combinación de resistencia a los productos químicos, al disolvente y a la abrasión, en particular en combinación con una buena moldeabilidad se obtiene cuando el revestimiento presenta una densidad de reticulación dentro de los límites anteriormente mencionados. En particular, cuando la densidad de reticulación es superior a  $13 \cdot 10^{-3}$ , las películas revestidas muestran solamente una moldeabilidad media. Por otro lado, a densidades de reticulación inferiores a  $2 \cdot 10^{-3}$ , aunque las películas muestren una buena moldeabilidad, la dureza al rayado con lápiz, la resistencia a los productos químicos, a los disolventes y a la abrasión no es óptima. Por tanto, en una realización preferida particular de la presente invención, los revestimientos de las películas revestidas presentan una densidad de reticulación en el intervalo de  $\geq 2 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 13 \cdot 10^{-3}$ , preferentemente en el intervalo de  $\geq 3,5 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 12,5 \cdot 10^{-3}$ , más preferentemente en el intervalo de  $\geq 5 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 10 \cdot 10^{-3}$ . La densidad de reticulación puede determinarse por procedimientos bien conocidos por el experto en la materia, en particular, como se describe en R. Schwalm, *UV Coatings-Basic, Recent Developments and New Applications*, Elsevier Science, 2006, Amsterdam; Chen y col. *Progress in Organic Coatings* 55, 2006, p. 291-295; la medición de los parámetros empleados se describe en las normas ASTM D4752, ASTM D5402. También puede usarse la determinación de la densidad de reticulación del polietileno de alto peso molecular como se describe en la norma ASTM F2212.

La película revestida comprende una película coextruida de PC/PMMA. Son policarbonatos adecuados preferentemente los policarbonatos aromáticos, termoplásticos, de alto peso molecular, con  $P_m$  (promedio en peso del peso molecular) de al menos 10000, preferentemente de 20000 a 300000, que contienen unidades estructurales de carbonato bifuncionales de fórmula (I),



(I)

en la que

$R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí, significan hidrógeno, halógeno, preferentemente cloro o bromo, alquilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_5-C_6$ , arilo  $C_6-C_{10}$ , preferentemente fenilo, y aralquilo  $C_7-C_{12}$ , preferentemente fenil-alquilo  $C_1-C_4$ , en particular bencilo,

$m$  significa un número entero de 4 a 7, preferentemente 4 o 5,

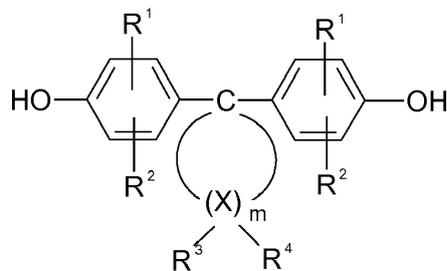
$R^3$  y  $R^4$  pueden seleccionarse para cada X individualmente e, independientemente entre sí, significan hidrógeno o alquilo  $C_1-C_6$  y

X significa carbono, y

n significa un número entero de 30 o más, en particular preferentemente un número entero de 50 a 900, mucho más en particular preferentemente un número entero de 60 a 250,

a condición de que, en al menos un átomo X, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> significan simultáneamente alquilo.

5 Son productos de partida para los policarbonatos los dihidroxidifenil cicloalcanos de fórmula (Ia)



(Ia)

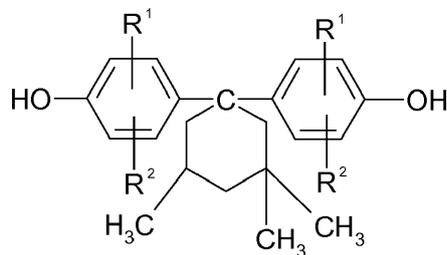
en la que

X, R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, m y n tienen el significado proporcionado para la fórmula (I).

Preferentemente, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son simultáneamente alquilo en uno a dos átomos X, en particular solo en un átomo X.

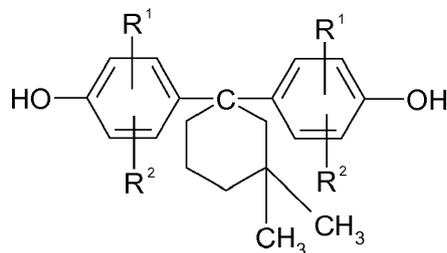
10 El radical alquilo preferido es metilo; los átomos X en la posición alfa con respecto al átomo de C sustituido con difenilo (C-1) preferentemente no están sustituidos con dialquilo, sin embargo se prefiere la disustitución con alquilo en posición beta con respecto a C-1.

Se prefieren los dihidroxidifenil cicloalcanos con 5 y 6 átomos de C de anillo en el radical cicloalifático (m = 4 o 5 en la fórmula (Ia)), por ejemplo los difenoles de las fórmulas (Ib) a (Id),

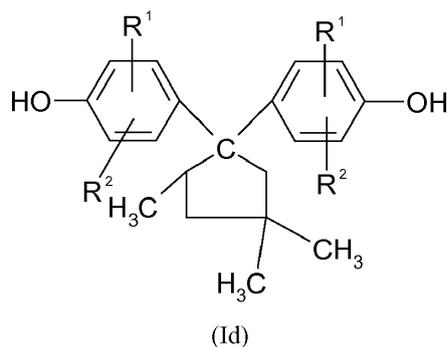


(Ib)

15

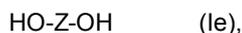


(Ic)



en las que se prefiere en particular 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (fórmula (Ib) con  $R^1$  y  $R^2$  igual a H). Los policarbonatos pueden producirse de acuerdo con la solicitud de patente alemana n.º DE 38 32396 o el documento EP 0 359 953 A a partir de difenoles de fórmula (Ia). Es posible usar ya sea un difenol de fórmula (Ia) con la formación de homopolicarbonatos o varios difenoles de fórmula (Ia) con la formación de copolicarbonatos.

Además, los difenoles de fórmula (Ia) también pueden usarse en una mezcla con otros difenoles, por ejemplo con aquellos de fórmula (Ie)



para la producción de policarbonatos aromáticos, termoplásticos, de alto peso molecular.

Otros difenoles de fórmula (Ie) adecuados son aquellos en los que Z es un radical aromático con 6 a 30 átomos de C, que pueden contener uno o más anillos aromáticos, pueden estar sustituidos y pueden contener radicales alifáticos o radicales cicloalifáticos distintos de los de fórmula (Ia) o heteroátomos como reticulaciones de tipo puente.

Son ejemplos de los difenoles de fórmula (Ie): hidroquinona, resorcinol, dihidrohidifenilos, bis-(hidroxifenil)alcanos, bis(hidroxifenil)cicloalcanos, bis(hidroxifenil)sulfuros, bis-(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)cetonas, bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)sulfóxidos, alfa, alfa'-bis(hidroxifenil)diisopropilbencenos y los compuestos alquilados cíclicos y halogenados cíclicos de los mismos.

Estos y otros difenoles adecuados se describen por ejemplo en los documentos US-A 3 028365, US-A 2 999835, US-A 3 148172, US-A 3 275601, US-A 2 991273, US-A 3 271367, US-A 3 062781, US-A 2 970 131 y US-A 2 999846, DE-A 1 570703, DE-A 2 063050, DE-A 2 063052, DE-A 2 211956, Fr-A 1 561 518 y en la monografía "H. Schnell, *Chemistry and Physics of Polycarbonates*, Interscience Publishers, Nueva York 1964".

Otros difenoles preferidos son, por ejemplo: 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,4-bis(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano, alfa, alfa'-bis(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis(3-metil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3-cloro-4-hidroxifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)metano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)sulfona, 2,4-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)ciclohexano, alfa, alfa'-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

Son difenoles particularmente preferidos de fórmula (Ie), por ejemplo: 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano y 1,1-bis(4-hidroxifenil)ciclohexano.

En particular, se prefiere el 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano. Los otros difenoles pueden usarse ya sea individualmente o en una mezcla.

La relación molar de los difenoles de fórmula (Ia) a los otros difenoles de fórmula (Ie) también usados opcionalmente, debe ser de entre el 100 % en moles (Ia) y el 0 % en moles (Ie) y del 2 % en moles (Ia) al 98 % en moles (Ie), preferentemente de entre el 100 % en moles (Ia) y el 0 % en moles (Ie) y del 10 % en moles (Ia) al 90 % en moles (Ie) y en particular de entre el 100 % en moles (Ia) y el 0 % en moles (Ie) y del 30 % en moles (Ia) al 70 % en moles (Ie).

Los policarbonatos de alto peso molecular hechos a partir de los difenoles de fórmula (Ia), opcionalmente en combinación con otros difenoles, pueden ser producidos por los procedimientos de producción de policarbonato conocidos. Los diversos difenoles en el presente documento pueden conectarse entre sí ya sea aleatoriamente o en bloques.

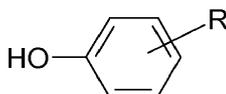
Los policarbonatos de acuerdo con la invención pueden estar ramificados de una manera que es conocida por sí misma. Si se desea la ramificación, puede lograrse de una manera conocida mediante la incorporación por condensación de pequeñas cantidades, preferentemente cantidades entre el 0,05 y el 2,0 % en moles (basadas en los difenoles usados), de compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, en particular aquellos con tres o más

de tres grupos hidroxilo fenólicos. Son agentes ramificadores adecuados con tres o más de tres grupos hidroxilo fenólicos:

- 5 floroglucinol, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)hepteno-2,4,6-dimetil-2, 4,6-tri-(4-hidroxifenil)heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano, tri-(4-hidroxifenil)fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis(4-hidroxifenil)ciclohexil]propano, 2,4-bis(4-hidroxifenilisopropil)fenol, 2,6-bis-(2-hidroxi-5-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano, éster del ácido hexa-[4-(4-hidroxifenil)fenil]-ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)metano, tetra-[4-(4-hidroxifenil-isopropil)fenoxi]metano y 1,4-bis-[4',4"-dihidroxitriphenil]metil]benceno.

Algunos de los otros compuestos trifuncionales son el ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimésico, cloruro cianúrico y 3,3-bis(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

- 10 Como interruptores de cadena para la regulación del peso molecular de los policarbonatos, que es conocida por sí misma, se usan compuestos monofuncionales en concentrados convencionales. Son compuestos adecuados, por ejemplo, fenol, terc-butilfenoles u otros fenoles sustituidos con alquilo. Para regular el peso molecular, pequeñas cantidades de fenoles de fórmula (If) son en particular adecuadas



(If)

- 15 en las que R representa un radical alquilo C<sub>8</sub> y/o C<sub>9</sub> ramificado.

- 20 La proporción de protones de CH<sub>3</sub> en el radical alquilo R es preferentemente de entre el 47 y el 89 % y la proporción de protones de CH y CH<sub>2</sub> es de entre el 53 y el 11 %; también se prefiere que R esté en posición o y/o p con respecto al grupo OH, y en particular se prefiere que el límite superior de la fracción orto sea del 20 %. Los interruptores de cadena se usan generalmente en cantidades del 0,5 al 10, preferentemente del 1,5 al 8 % en moles, basadas en los difenoles empleados.

Los policarbonatos pueden producirse preferentemente mediante el procedimiento de policondensación interfacial (véase H. Schnell "*Chemistry and Physics of Polycarbonates*", *Polymer Reviews*, vol. IX, página 33 y ss., Interscience Publ. 1964) de una manera que es conocida por sí misma.

- 25 En este procedimiento, los difenoles de fórmula (Ia) se disuelven en fase alcalina acuosa. Para producir copolicarbonatos con otros difenoles, se usan mezclas de difenoles de fórmula (Ia) y los otros difenoles, por ejemplo, aquellos de fórmula (Ie). Para regular el peso molecular, pueden añadirse interruptores de cadena, por ejemplo, de fórmula (If). Entonces, en presencia de una fase orgánica inerte, preferentemente una que disuelve el policarbonato, se realiza una reacción con fosgeno mediante el procedimiento de policondensación interfacial. La temperatura de  
30 reacción es de entre 0 °C y 40 °C.

- 35 Los agentes de ramificación que también se usan opcionalmente (preferentemente del 0,05 al 2,0 % en moles) pueden estar o bien inicialmente presente en la fase acuosa alcalina con los difenoles o añadirse en solución en el disolvente orgánico antes de la fosgenación. Además de los difenoles de fórmula (Ia) y, opcionalmente, otros difenoles (Ie), también es posible incorporar sus mono y/o bisclorocarbonatos, éstos se añaden en solución en disolventes orgánicos. La cantidad de interruptores de cadena y agentes de ramificación depende entonces de la cantidad molar de grupos difenolato de acuerdo con la fórmula (Ia) y opcionalmente la fórmula (Ie); cuando se incorporan clorocarbonatos, la cantidad de fosgeno puede reducirse en consecuencia de una manera conocida.

- 40 Son disolventes orgánicos adecuados para los interruptores de cadena y, opcionalmente, para los agentes de ramificación y los clorocarbonatos, por ejemplo, cloruro de metileno y clorobenceno, en particular mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno. Los interruptores de cadena y agentes de ramificación usados pueden estar opcionalmente disueltos en el mismo disolvente.

Se usan cloruro de metileno, clorobenceno y mezclas de cloruro de metileno y clorobenceno, por ejemplo, como fase orgánica para la policondensación interfacial.

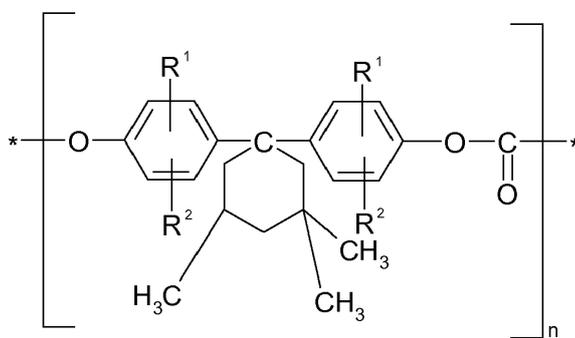
- 45 Se usa solución de NaOH, por ejemplo, como fase alcalina acuosa. La producción de los policarbonatos mediante el procedimiento de policondensación interfacial puede catalizarse de una manera convencional mediante catalizadores tales como aminas terciarias, aminas alifáticas especialmente terciarias tales como tributilamina o trietilamina; los catalizadores pueden usarse en cantidades del 0,05 al 10 % en moles, basadas en los moles de difenoles usados. Los catalizadores pueden añadirse antes del comienzo de la fosgenación o durante o incluso después de la fosgenación.

Los policarbonatos pueden producirse por el procedimiento conocido en la fase homogénea, el denominado "procedimiento de piridina", y mediante el procedimiento de transesterificación por fusión conocido usando, por ejemplo, carbonato de difenilo en lugar de fosgeno.

5 Los policarbonatos tienen preferentemente un peso molecular  $P_m$  (promedio en peso, determinado mediante cromatografía de permeación en gel después de una calibración previa) de al menos 10000, en particular preferentemente de 20000 a 300 000 y en particular de 20000 a 80000. Pueden ser lineales o ramificados y son homopolicarbonatos o copolicarbonatos a base de los difenoles de fórmula (Ia).

10 Por medio de la incorporación de los difenoles de fórmula (Ia), se han creado policarbonatos con elevada resistencia al calor, que también tienen un buen perfil de propiedades en otros aspectos. Esto es particularmente cierto para los policarbonatos a base de los difenoles de fórmula (Ia) en los que  $m$  es 4 o 5 y más particularmente para los policarbonatos a base de los difenoles (Ib), en los que  $R^1$  y  $R^2$  independientemente entre sí tienen el significado proporcionado para la fórmula (Ia) y son preferentemente, en particular, hidrógeno.

Los policarbonatos preferidos en particular son, por tanto, aquellos en los que las unidades estructurales de fórmula (I)  $m = 4$  o  $5$ , más en particular aquellos de unidades de fórmula (Ig)

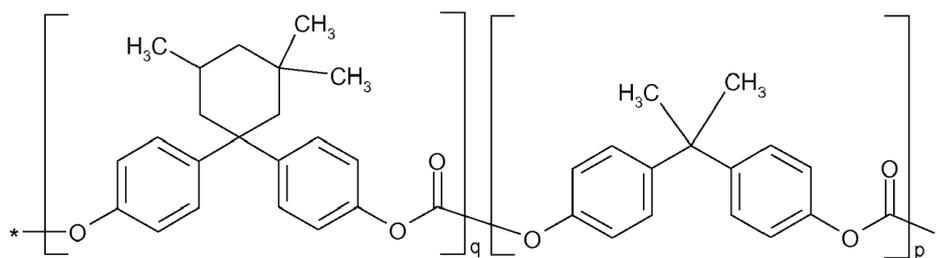


15 (Ig)  
en la que  $R^1$ ,  $R^2$  y  $n$  tienen el significado proporcionado para la fórmula (I) pero son preferentemente en particular hidrógeno.

20 Estos policarbonatos a base de los difenoles de fórmula (Ib), en la que, en particular,  $R^1$  y  $R^2$  son hidrógeno, poseen, además de su alta resistencia al calor, una buena estabilidad al UV y buenas propiedades de flujo en la masa fundida, que no se esperaba, y muestran muy buena solubilidad en los monómeros que se mencionan a continuación.

25 Además, por medio de la composición con otros difenoles según se desee, en particular con aquellos de fórmula (Ie), las propiedades de policarbonato pueden ser variarse favorablemente. En estos copolicarbonatos, los difenoles de fórmula (Ia) están contenidos en cantidades del 100 % en moles al 2 % en moles, preferentemente en cantidades del 100 % en moles al 10 % en moles y, en particular, en cantidades del 100 % en moles al 30 % en moles, basadas en la cantidad total del 100 % en moles de unidades de difenol, en policarbonatos.

30 Son policarbonatos particularmente preferidos los copolicarbonatos de fórmula (I-h), en los que los comonómeros pueden estar en una disposición alterna, en bloques o aleatoria en el copolímero,  $p + q = n$  y la relación de  $q$  y  $p$  entre sí se comporta como se refleja por el % en moles de los datos mencionados en la sección anterior para las fórmulas (Ie) y (Ia).



(I-h)

Las películas de revestimiento duro moldeables de acuerdo con la presente invención comprenden una capa de PMMA, ya sea en uno o en ambos lados de la capa de película de PC. La composición de revestimiento duro moldeable de acuerdo con la presente invención puede revestirse en uno o en ambos lados de las capas de PMMA.

5 La capa de PMMA tiene preferentemente un espesor de  $\geq 15 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $\geq 30 \mu\text{m}$ , más preferentemente de  $\geq 60 \mu\text{m}$ . El espesor máximo preferido puede determinarse fácilmente por el experto en la materia, en aras de la exhaustividad, el espesor preferido máximo de la capa de PMMA de la película revestida de acuerdo con la presente invención puede ser de  $\leq 300 \mu\text{m}$ , preferentemente de  $\leq 200 \mu\text{m}$ , más preferentemente de  $\leq 100 \mu\text{m}$ . Con un revestimiento de acuerdo con la presente invención y una capa de PMMA de la película base que  
10 tiene los espesores preferidos mencionados anteriormente, puede conseguirse una combinación ventajosa de dureza al rayado con lápiz de más de 2 H y buena moldeabilidad de la película revestida.

Con respecto al espesor de las respectivas capas de la película revestida de acuerdo con la presente invención, el espesor de la capa de PC puede estar en el intervalo de 80 a 700  $\mu\text{m}$ , preferentemente en el intervalo de 100 a 600  $\mu\text{m}$  y más preferentemente en el intervalo de 130 a 500  $\mu\text{m}$ , el espesor de la capa de PMMA es como se ha descrito anteriormente, y el espesor del revestimiento duro moldeable es también como se ha descrito  
15 anteriormente. Una película revestida típica de acuerdo con la presente invención comprendería una capa de PC que tuviera un espesor en el intervalo de 160 a 450  $\mu\text{m}$ , una capa de PMMA en el intervalo de 15 a 65  $\mu\text{m}$  y una capa superior que consiste en el revestimiento duro moldeable que tiene un espesor de película seca de acuerdo con la norma ASTM B499 en el intervalo de  $\geq 1$  a  $\leq 6 \mu\text{m}$ . La película revestida de acuerdo con la presente invención puede comprender adicionalmente una película de enmascaramiento encima del revestimiento duro moldeable y/o  
20 una película de enmascaramiento adicional debajo de la capa de PC. Ambas películas de enmascaramiento pueden contener colorantes, pueden ser claras, transparentes o no translúcidas. De forma similar, cualquiera de las otras capas, es decir, la capa de PC, la capa de PMMA, la capa de revestimiento duro moldeable, pueden contener, adicionalmente, colorantes y/o cargas tales como nanopartículas, carbón vegetal o pigmentos.

PMMA como se usa en el presente documento significa generalmente polimetilmetacrilato, en particular homopolímeros de polimetilmetacrilato y copolímeros a base de metacrilato de metilo que tienen un contenido de metacrilato de metilo de al menos el 70 % en peso. Por ejemplo, dichos PMMA están disponibles con las marcas comerciales *Degalan*®, *Degacryl*®, *Plexyglas*®, *Acrylite*® (Fa. Evonik), *Altuglas*, *Orogilas* (Arkema), *Elvacite*®, *Colacryl*®, *Lucite*® (Lucite) y con los nombres *Acrylgilas*, *Conacryl*, *Deglas*, *Diakon*, *Friacryl*, *Hesaglas*, *Limacryl*, *PerClax* y *Vitroflex*.

30 Preferentemente, la capa de PMMA de la película de base de PC/PMMA de la película revestida de acuerdo con la presente invención puede comprender homopolímeros y/o copolímeros de PMMA que comprenden del 70 % en peso al 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y del 0,5 % en peso, al 30 % en peso, de metacrilato. Particularmente preferidos son los homopolímeros y/o copolímeros de PMMA que comprenden del 90 % en peso al 99,5 % en peso de metacrilato de metilo y del 0,5 % en peso al 10 % en peso de metacrilato. Los puntos de reblandecimiento VET (ISO 306) pueden estar en el intervalo de al menos 90 °C, preferentemente de  $\leq 100$  °C a  $\geq 115$  °C. El peso molecular de los homopolímeros y copolímeros de PMMA puede ser de al menos 150.000 y preferentemente de al menos 200.000. Los pesos moleculares pueden determinarse, por ejemplo, por medio de cromatografía de permeación en gel o luz difusa (véase, por ejemplo, H.F. Mark y col., *Enciclopedia of Polymer Science and Engineering*, segunda edición, Vol. 10, p. 1, J. Wiley, 1989).

40 Son películas de PC/PMMA coextruidas que pueden servir como películas base en la película de revestimiento de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, las disponibles con la marca comercial Makrolon® de BayerMaterial Sciences.

La presente invención proporciona adicionalmente un artículo moldeado, que comprende al menos una película de revestimiento de acuerdo con la presente invención. Preferentemente, el artículo moldeado puede obtenerse al menos en parte mediante el procedimiento de decoración en el molde. Los procedimientos de decoración en el molde son bien conocidos en la técnica. El experto puede seleccionar fácilmente el procedimiento para formar el artículo moldeado deseado. Mediante el empleo de la película revestida de acuerdo con la presente invención, la superficie de dicho artículo presenta las propiedades ventajosas de la película revestida, tales como dureza al rayado con lápiz y resistencia a la abrasión, a los disolventes y a los productos químicos.

50 Preferentemente, el artículo moldeado es un teléfono móvil, una carcasa de una lente integrada, un portátil, un netbook, un ordenador, un televisor, un dispositivo doméstico, una parte interior de un vehículo o una parte del cuerpo de un vehículo. En estos artículos, la combinación favorable de propiedades de la película revestida de acuerdo con la presente invención también da origen a combinaciones ventajosas de propiedades que son en la mayoría de casos importantes en el uso diario de los artículos, en particular resistencia al rayado, a la abrasión y a los disolventes. En consecuencia, la presente invención se refiere adicionalmente al uso de la composición de revestimiento de acuerdo con la presente invención y/o de la película revestida de acuerdo con la presente invención para la fabricación de un artículo moldeado, en particular un teléfono móvil, una carcasa de una lente integrada, un portátil, un netbook, un ordenador, un televisor, un dispositivo doméstico, una parte interior de un vehículo o una parte del cuerpo de un vehículo, preferentemente en un procedimiento de decoración en el molde.

**Ejemplos**

**Procedimientos generales para la producción de películas revestidas y la formación de las películas revestidas**

**Producción de películas de PC, PC/PMMA y PMMA revestidas:**

5 Las películas revestidas se produjeron mediante un revestidor de varilla de alambre y un lecho de impresión. Las películas revestidas se secaron en un horno a 80 °C durante 5 minutos antes del curado a una dosificación de UV de 4500 mJ/cm<sup>2</sup> con una unidad de curado SSR EVO 407DR.

**Procedimiento de formación de alta presión:**

10 Una muestra de 210°mm de longitud y 148°mm de ancho se colocó sobre una placa de muestra, se calentó a una determinada temperatura y se formó en un artículo 3D por un sistema de formación de alta presión en tres herramientas de formación con un radio de 2,5°mm a 15°mm y una profundidad de formación de 7°mm. Como herramientas de formación, se usaron tres herramientas de teléfono móvil con una altura de 7°mm y valores R de 2,5°mm y 5°mm (figura 1), 7,5°mm y 10°mm (figura 2), 12,5°mm y 15°mm (figura 3). El artículo 3D formado se evaluó a simple vista y por microscopía (Keyence VH-Z00UR a x500).

- 15
1. Aprobado: no puede encontrarse ninguna grieta en la superficie superior, las paredes, la esquina ni los bordes.
  2. Fallo: Puede encontrarse una grieta en la superficie superior, las paredes, la esquina y los bordes.

Antes del ensayo, las películas revestidas se acondicionaron a 23 ± 2 °C y a una humedad relativa del 50 ± 5 % para un periodo mínimo de 15 h. Los parámetros del procedimiento de formación a alta presión se enumeran en la Tabla 1:

20 **Tabla 1:** Parámetros para procedimientos de formación de EPS.

| Condiciones de formación de FAP                  |                         |                |
|--|-------------------------|----------------|
| Parámetros                                       | PC y PC/PMMA revestidos | PMMA revestido |
| Temperatura de IR (°C)                           | 350                     | 350            |
| Tiempo de calentamiento por IR (segundos)        | de 15 de-39             | 14-50          |
| Temperatura superior del molde (°C)              | 160                     | 100            |
| Temperatura inferior del molde (°C)              | 110                     | 80             |
| Presión (kg/cm <sup>2</sup> )                    | 30                      | 30             |
| Tiempo de mantenimiento de la presión (segundos) | 10                      | 10             |

**Herramientas de formación con radio diferente:**

La moldeabilidad de películas revestidas se evaluó mediante un procedimiento de formación a alta presión (FAP).

**Ejemplo 1:** Formulación de ejemplos de revestimientos duros moldeables

25 Se formularon seis revestimientos duros moldeables con las recetas mostradas en la Tabla 2. Las formulaciones A1 y A6 no son de acuerdo con la invención y sirven como ejemplos comparativos.

**Tabla 2:** Composiciones de revestimiento duro moldeable.

| Material de partida | Fabricante | Función  | Número de formulación |      |      |      |      |      |
|---------------------|------------|--|-----------------------|------|------|------|------|------|
|                     |            |  | A1                    | A2   | A3   | A4   | A5   | A6   |
|                     |            |  | Contenido (% en peso) |      |      |      |      |      |
| UA-1                | /          | Aglutinante (mezcla de acrilatos de uretano y monómeros acrílicos con grupo de doble enlace monofuncional) | 0,0                   | 5,8  | 11,6 | 17,4 | 23,3 | 29,1 |
| PETIA               | Cytec      | Agente de reticulación   | 29,1                  | 23,3 | 17,4 | 11,6 | 5,8  | 0,0  |
| Additol VXL 4930    | Cytec      | Agente humectante  | 0,1                   | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  | 0,1  |
| Irgacure 184        | Ciba       | Fotoiniciador  | 0,9                   | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,9  | 0,9  |

(continuación)

| Material de partida | Fabricante | Función    | Número de formulación |      |      |      |      |      |
|---------------------|------------|------------|-----------------------|------|------|------|------|------|
|                     |            |            | A1                    | A2   | A3   | A4   | A5   | A6   |
|                     |            |            | Contenido (% en peso) |      |      |      |      |      |
| Acetato de butilo   | /          | Disolvente | 70,0                  | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 | 70,0 |

El aglutinante, es decir, UA-1 en tabla 1, es una mezcla del 80 % en peso de acrilato de uretano y del 20 % en peso de acrilato de dietilenglicol fenoxi glicol.

**Ejemplo 2:** Propiedades físicas y moldeabilidad de películas con revestimiento duro moldeables con diferentes densidades de reticulación

- 5 Las propiedades físicas y la moldeabilidad de películas revestidas mediante las formulaciones de revestimiento A1 a A6 de acuerdo con el ejemplo 1 en las películas coextruidas de PC/PMMA con el mismo espesor de la capa de PMMA se resumen en la tabla 3. Las densidades de reticulación se determinaron como se describe en R. Schwalm, *UV Coatings-Basic, Recent Developments and New Applications*, Elsevier Science, 2006, Amsterdam; Chen y col. *Progress in Organic Coatings* 55, 2006, p. 291-295; la medición de los parámetros empleados se describe en la norma ASTM D4752, ASTM D5402.

Como se esboza en el ejemplo 2, A1-1 y A6-1 son ejemplos comparativos.

**Tabla 3:** Propiedades físicas de películas revestidas; X: agrietamiento; √: sin agrietamiento

| Ejemplo de película revestida   |                                       | A1-1         | A2-1 | A3-1 | A4-1 | A5-1 | A6-1 |      |
|---|---------------------------------------|--------------|------|------|------|------|------|------|
| Densidad de reticulación de revestimientos                            |                                       | 14,7         | 12,0 | 9,4  | 6,7  | 4,1  | 1,4  |      |
| Procedimiento de ensayo   |                                       |              |      |      |      |      |      |      |
| Espesor de PMMA (µm)  |                                       | /            | 35   | 35   | 35   | 35   | 35   |      |
| EPS (µm)  |                                       | ASTM B499    | 3    | 3    | 3    | 3    | 3    |      |
| Dureza al rayado con lápiz  |                                       | JIS 5600-5-4 | 2H   | 2H   | 2H   | 1H   | HB   |      |
| Transparencia (%)   |                                       | ASTM D 1003  | 91,0 | 90,9 | 91,0 | 90,9 | 91,0 |      |
| Turbidez (%)  |                                       |              | 0,1  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,0  | 0,4  |
| Adherencia de trama cruzada   |                                       | ISO 2409     | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |      |
| Adherencia después de ensayo cíclico de calor húmedo                  |                                       |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |      |
| Abrasión Taber (CS10F, 500 g)<br>[valores de Δ turbidez, %]           | 25 ciclos                             | ASTM D 1044  | 0,4  | 0,8  | 0,7  | 0,9  | 1,8  | 5,2  |
|   | 100 ciclos                            |              | 0,6  | 1,3  | 1,2  | 1,5  | 2,6  | 8,4  |
|   | 500 ciclos                            |              | 1,5  | 2,4  | 2,3  | 2,8  | 4,5  | 11,1 |
| Ensayo de resistencia a los disolventes – manchas, 25 °C, 1 hora      | IPA                                   | ASTM D 1308  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 5    |
|   | Xileno                                |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 5    |
|   | MPA                                   |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 5    |
|   | EA                                    |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 5    | 5    |
|   | Acetona                               |              | 0    | 0    | 0    | 5    | 5    | 5    |
| Ensayo de resistencia a productos químicos - manchas, 25 °C, 24 horas | HCl al 0,5 %                          |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | NaOH al 0,5 %                         |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | NaCl al 5,0 %                         |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | Crema de Manos <sup>1</sup>           |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | Loción bronceadora solar <sup>2</sup> |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | Crema de base <sup>3</sup>            |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |
|   | Pintalabios <sup>4</sup>              |              | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |

(continuación)

| Ejemplo de película revestida                          |                                    |                  | A1-1 | A2-1 | A3-1 | A4-1 | A5-1 | A6-1 |
|--|------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|
|  | Repelente de insectos <sup>5</sup> | Interno de Bayer | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 2    |
| Moldeabilidad (a una profundidad de formación de 7°mm) | R 2,5                              |                  | X    | X    | X    | X    | X    | X    |
|  | R 5                                |                  | X    | X    | X    | X    | X    | √    |
|  | R 7,5                              |                  | X    | X    | X    | X    | √    | √    |
|  | R 10                               |                  | X    | X    | X    | √    | √    | √    |
|  | R 12,5                             |                  | X    | √    | √    | √    | √    | √    |
|  | R 15                               |                  | X    | √    | √    | √    | √    | √    |

- 5 A medida que la densidad de reticulación del revestimiento duro moldeable aumenta, las películas revestidas muestran el incremento en términos de resistencias a productos químicos/disolventes/abrasión y dureza al rayado con lápiz. Cuando la densidad de reticulación alcanzó  $14,7 \times 10^{-3}$ , las películas revestidas mostraron un rendimiento mediocre en la moldeabilidad. Por otro lado, cuando la densidad de reticulación alcanzó  $1,4 \times 10^{-3}$ , aunque las películas revestidas mostraron una buena moldeabilidad, la dureza al rayado con lápiz, la resistencia a productos químicos/disolventes y la resistencia a la abrasión no fueron buenas.

**Ejemplo 3:** Propiedades físicas y moldeabilidad de las películas con revestimiento duro moldeables con diferentes EPS

- 10 Las propiedades físicas y la moldeabilidad de películas revestidas con diferentes EPS mediante la formulación de revestimiento A4 obtenida en el Ejemplo 1 sobre películas coextruidas de PC/PMMA que tienen espesores idénticos de capas de PMMA se resumen en la tabla 4.

**Tabla 4:** Propiedades físicas de películas revestidas; X: agrietamiento; √: sin agrietamiento

| Ejemplo de película revestida   |                             |               | A4-2 | A4-1 | A4-3 |
|---|-----------------------------|---------------|------|------|------|
|   | Procedimiento de ensayo     |               |      |      |      |
| Espesor de PMMA (μm)  |                             | /             | 35   | 35   | 35   |
| EPS (μm)  |                             | ASTM B499     | 1    | 3    | 6    |
| Dureza al rayado con lápiz  |                             | JIS 5600-5-4  | B    | 1H   | 1H   |
| Transparencia (%)   |                             | ASTM D 1003   | 91,0 | 90,9 | 90,9 |
| Turbidez (%)  |                             |               | 0,2  | 0,0  | 0,2  |
| Adherencia de trama cruzada   |                             | ISO 2409      | 0    | 0    | 0    |
| Adherencia después de ensayo cíclico de calor húmedo                  |                             |               | 0    | 0    | 0    |
| Abrasión Taber (CS10F, 500 g) [valores de Δ turbidez, %]              | 25 ciclos                   | ASTM D 1044   | 4,9  | 0,9  | 0,8  |
|   | 100 ciclos                  |               | 7,6  | 1,5  | 1,8  |
|   | 500 ciclos                  |               | 13,2 | 2,8  | 2,9  |
| Ensayo de resistencia a los disolventes – manchas, 25 °C, 1 hora      | IPA                         | ASTM D 1308   | 0    | 0    | 0    |
|   | Xileno                      |               | 0    | 0    | 0    |
|   | MPA                         |               | 0    | 0    | 0    |
|   | EA                          |               | 5    | 0    | 0    |
|   | Acetona                     |               | 5    | 5    | 0    |
| Ensayo de resistencia a productos químicos - manchas, 25 °C, 24 horas | HCl al 0,5 %                | Bayer interna | 0    | 0    | 0    |
|   | NaOH al 0,5 %               |               | 2    | 0    | 0    |
|   | NaCl al 5,0 %               |               | 0    | 0    | 0    |
|   | Crema de Manos <sup>1</sup> | 0             | 0    | 0    |      |

(continuación)

| Ejemplo de película revestida |  | A4-2  | A4-1 | A4-3 |
|-------------------------------|--|-------|------|------|
|                               | Loción bronceadora solar <sup>2</sup>                  | 0     | 0    | 0    |
|                               | Crema de base <sup>3</sup>                             | 0     | 0    | 0    |
|                               | Pintalabios <sup>4</sup>                               | 0     | 0    | 0    |
|                               | Repelente de insectos <sup>5</sup>                     | 2     | 0    | 0    |
|                               | Moldeabilidad (a una profundidad de formación de 7°mm) | R 2,5 | X    | X    |
|                               | R 5  | X     | X    | X    |
|                               | R 7,5  | √     | X    | X    |
|                               | R 10   | √     | √    | X    |
|                               | R 12,5   | √     | √    | √    |
|                               | R 15   | √     | √    | √    |

Además de la densidad de reticulación de los revestimientos duros moldeables, el EPS del revestimiento duro moldeable es también uno de los factores clave que determinan las resistencias a los productos químicos/los disolventes/la abrasión y la dureza al rayado con lápiz de las películas revestidas. El EPS alto conduce a un menor rendimiento en la moldeabilidad. La dureza al rayado con lápiz mejoró de B a 1H cuando el EPS se incrementó de 1 µm a 3 µm. No se observó ningún cambio adicional en la dureza al rayado con lápiz cuando el EPS aumentó de 3 µm a 6 µm, pero el EPS alto condujo a un menor rendimiento en la moldeabilidad. Tampoco hubo cambios significativos en la resistencia a la abrasión para el EPS de 3 µm a 6 µm.

**Ejemplo 4:** Propiedades físicas y moldeabilidad de películas con revestimiento duro moldeables con sustratos de diferentes espesores de capa de PMMA

Las propiedades físicas y la moldeabilidad de las películas revestidas mediante la formulación de revestimiento A4 obtenida en el ejemplo en películas de PC, PC/PMMA y MMA con espesor variable de la capa de PMMA se resumen en la tabla 5. Las entradas A4-4, A4-8, A4-9 y A4-10 son ejemplos comparativos (no de acuerdo con la presente invención).

**Tabla 5:** Propiedades físicas de películas revestidas; X: agrietamiento; √: sin agrietamiento.

| Ejemplo de película revestida                               |                         | A4-4         | A4-5 | A4-1               | A4-6 | A4-7 | A4-8                         | A4-9 | A4-10 |      |
|---|-------------------------|--------------|------|--------------------|------|------|------------------------------|------|-------|------|
|   | Procedimiento de ensayo |              |      |                    |      |      |                              |      |       |      |
| Espesor de PMMA (µm)  |                         | /            | 0    | 15                 | 35   | 47   | 65                           | 175  | 250   | 750  |
| Espesor de sustrato (µm)                                    |                         | /            | 250  | 250                | 250  | 250  | 500                          | 175  | 250   | 750  |
| Tipo de sustrato  |                         | /            | PC   | PC/PMMA coextruida |      |      | PMMA (PLEXIGLAS® film 99524) |      |       |      |
| EPS (µm)  |                         | ASTM B499    | 3    | 3                  | 3    | 3    | 3                            | 3    | 3     |      |
| Dureza al rayado con lápiz                                  |                         | JIS 5600-5-4 | B    | HB                 | 1H   | 1H   | 2H                           | B    | B     | HB   |
| Transparencia (%)   |                         | ASTM D 1003  | 90,8 | 90,8               | 90,9 | 90,9 | 90,9                         | 92,1 | 92,2  | 91,7 |
| Turbidez (%)  |                         |              | 0,1  | 0,1                | 0,1  | 0,1  | 0,0                          | 0,2  | 0,2   | 0,4  |
| Adherencia de trama cruzada                                 |                         | ISO 2409     | 0    | 0                  | 0    | 0    | 0                            | 0    | 0     | 0    |
| Adherencia después de ensayo cíclico de calor húmedo        |                         |              | 0    | 0                  | 0    | 0    | 0                            | 0    | 0     | 0    |
| Abrasión Taber (CS10F, 500 g)<br>[valores de Δ turbidez, %] | 25 ciclos               | ASTM D 1044  | 0,5  | 0,9                | 0,9  | 1,1  | 1,0                          | 1,4  | 1,1   | 1,0  |
|   | 100 ciclos              |              | 1,1  | 2,0                | 1,5  | 2,2  | 2,3                          | 3,0  | 1,6   | 1,8  |

(continuación)

| Ejemplo de película revestida   |                                       |                  | A4-4 | A4-5 | A4-1 | A4-6 | A4-7 | A4-8 | A4-9 | A4-10 |
|---|---------------------------------------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
|   | 500 ciclos                            |                  | 1,9  | 3,3  | 2,8  | 2,9  | 3,8  | 4,2  | 2,7  | 2,7   |
| Ensayo de resistencia a los disolventes – manchas, 25 °C, 1 hora      | IPA                                   | ASTM D 1308      | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | Xileno                                |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | MPA                                   |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | EA                                    | Interno de Bayer | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 5    | 5    | 5     |
|   | Acetona                               |                  | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5    | 5     |
| Ensayo de resistencia a productos químicos - manchas, 25 °C, 24 horas | HCl al 0,5 %                          |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | NaOH al 0,5 %                         |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | NaCl al 5,0 %                         |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | Crema de Manos <sup>1</sup>           |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 1    | 1    | 1     |
|   | Loción bronceadora solar <sup>2</sup> |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | Crema de base <sup>3</sup>            |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
|   | Pintalabios <sup>4</sup>              |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0     |
| Repelente de insectos <sup>5</sup>                                    | 0                                     |                  | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |       |
| Moldeabilidad (a una profundidad de formación de 7°mm)                | R 2,5                                 | X                | X    | X    | X    | X    | X    | X    | √    |       |
|   | R 5                                   | X                | X    | X    | X    | √    | √    | √    | √    |       |
|   | R 7,5                                 | X                | X    | X    | √    | √    | √    | √    | √    |       |
|   | R 10                                  | √                | √    | √    | √    | √    | √    | √    | √    |       |
|   | R 12,5                                | √                | √    | √    | √    | √    | √    | √    | √    |       |
|   | R 15                                  | √                | √    | √    | √    | √    | √    | √    | √    |       |

Las películas de PC con revestimiento duro moldeables muestran una menor dureza al rayado con lápiz que las películas de PC/PMMA revestidas. Para las películas de PC/PMMA coextruidas con revestimiento duro, con el incremento de espesor de la capa de PMMA, la dureza al rayado con lápiz y la moldeabilidad de las películas de PC/PMMA revestidas aumenta. Con la formulación A4, la dureza al rayado con lápiz de las películas revestidas puede alcanzar 2H.

PLEXIGLAS®film 99524 es la serie de películas de PMMA con diferente espesor de película de Evonik para la aplicación de IMD. Se asumió que las películas de PMMA revestidas deberían mostrar una mayor dureza al rayado con lápiz debido al mayor espesor de la capa de PMMA. Sin embargo, como se ha mostrado en la Tabla 5 anteriormente, las películas de PMMA revestidas mostraron una menor dureza al rayado con lápiz en comparación con las películas de PC/PMMA revestidas. El PMMA modificado químicamente puede conducir a una menor rigidez de las películas de PMMA, dando como resultado una menor dureza al rayado con lápiz de las películas de PMMA revestidas. Por tanto, como películas base, el PC/PMMA muestra ventajas sobre PMMA para el desarrollo de películas revestidas para el procedimiento de IMD.

**Ejemplo 5:** Propiedades físicas y moldeabilidad de películas con revestimiento duro moldeables con sustratos de diferentes espesores de capa de PMMA

Las propiedades físicas y la moldeabilidad de películas revestidas mediante la formulación de revestimiento A2 sobre películas de PC/PMMA con espesor variable de la capa de PMMA se resumen en la tabla 6.

**Tabla 6:** Propiedades físicas de películas revestidas; X: agrietamiento; √: sin agrietamiento.

| Ejemplo de película revestida |                         | A2-1 | A2-2 |
|-------------------------------|-------------------------|------|------|
|                               | Procedimiento de ensayo |      |      |
| Espesor de PMMA (µm)          | /                       | 35   | 65   |
| Espesor de sustrato (µm)      | /                       | 250  | 500  |

ES 2 641 539 T3

(continuación)

| Ejemplo de película revestida   |                                       |              | A2-1             | A2-2    |   |
|---|---------------------------------------|--------------|------------------|---------|---|
| Tipo de sustrato  |                                       | /            | Coextruida       | PC/PMMA |   |
| EPS (µm)  |                                       | ASTM B499    | 3                | 3       |   |
| Dureza al rayado con lápiz  |                                       | JIS 5600-5-4 | 2H               | 3H-4H   |   |
| Transparencia (%)   |                                       | ASTM D 1003  | 90,9             | 91,0    |   |
| Turbidez (%)  |                                       |              | 0,0              | 0,2     |   |
| Adherencia de trama cruzada   |                                       | ISO 2409     | 0                | 0       |   |
| Adherencia después de ensayo cíclico de calor húmedo                  |                                       |              | 0                | 0       |   |
| Ensayo de resistencia a los disolventes – manchas, 25 °C, 1 hora      | IPA                                   | ASTM D 1308  | 0                | 0       |   |
|   | Xileno                                |              | 0                | 0       |   |
|   | MPA                                   |              | 0                | 0       |   |
|   | EA                                    |              | 0                | 0       |   |
|   | Acetona                               |              | 0                | 0       |   |
| Ensayo de resistencia a productos químicos - manchas, 25 °C, 24 horas | HCl al 0,5 %                          |              | Interno de Bayer | 0       | 0 |
|   | NaOH al 0,5 %                         |              |                  | 0       | 0 |
|   | NaCl al 5,0 %                         |              |                  | 0       | 0 |
|   | Crema de Manos <sup>1</sup>           |              |                  | 0       | 0 |
|   | Loción bronceadora solar <sup>2</sup> |              |                  | 0       | 0 |
|   | Crema de base <sup>3</sup>            | 0            |                  | 0       |   |
|   | Pintalabios <sup>4</sup>              | 0            |                  | 0       |   |
| Repelente de insectos <sup>5</sup>                                    | 0                                     | 0            |                  |         |   |
| Moldeabilidad (a una profundidad de formación de 7°mm)                | R 2,5                                 |              |                  | X       | X |
|   | R 5                                   |              |                  | X       | X |
|   | R 7,5                                 |              | X                | √       |   |
|   | R 10                                  |              | X                | √       |   |
|   | R 12,5                                |              | √                | √       |   |
|   | R 15                                  |              | √                | √       |   |

Pueden conseguirse películas de PC/PMMA revestidas con una dureza al rayado con lápiz mayor de 2H y una buena moldeabilidad mediante el ajuste de la densidad de reticulación de la formulación de revestimiento junto con las películas base que tienen un espesor alto de capa de PMMA. Como se ha mostrado en la Tabla anterior, con la formulación A2 y la capa de PMMA de 65 µm de películas de PC/PMMA, la dureza al rayado con lápiz de películas revestidas puede alcanzar de 3H a 4H mientras que las películas revestidas muestran una buena moldeabilidad.

5

**REIVINDICACIONES**

1. Película revestida, que comprende una película coextruida de policarbonato (PC)/metacrilato de polimetilo (PMMA) y un revestimiento sobre la capa de metacrilato de polimetilo (PMMA) obtenido por revestimiento con una composición de revestimiento duro moldeable que comprende
- 5        -un aglutinante, que comprende al menos un oligómero de acrilato y al menos un monómero acrílico monofuncional; y  
       -un agente de reticulación, que comprende al menos un monómero acrílico o metacrílico multifuncional,
- en la que el revestimiento tiene un espesor de película seca de acuerdo con la norma ASTM B499 en el intervalo de  $\geq 1$  a  $\leq 6$   $\mu\text{m}$ .
- 10      2. La película revestida de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la relación del aglutinante al agente de reticulación está en el intervalo de 1:1 a 10:1.
3. La película revestida de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el al menos un oligómero de acrilato se selecciona entre el grupo que consiste en acrilatos de poliéster, acrilatos de poliácido y acrilatos de uretano, y mezclas de los mismos.
- 15      4. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un oligómero de acrilato es al menos un acrilato de uretano.
5. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el al menos un monómero acrílico o metacrílico multifuncional se selecciona entre el grupo que consiste en di-, tri-, tetra-, penta- y hexa-acrilatos y -metacrilatos alcoxilados, y mezclas de los mismos.
- 20      6. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el revestimiento tiene una densidad de reticulación en el intervalo de  $\geq 2 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 13 \cdot 10^{-3}$ .
7. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que la capa de metacrilato de polimetilo (PMMA) de la película coextruida de policarbonato (PC)/metacrilato de polimetilo (PMMA) tiene un espesor en el intervalo de  $\geq 20$  a  $\leq 150$   $\mu\text{m}$ .
- 25      8. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el revestimiento tiene una densidad de reticulación en el intervalo de  $\geq 3,5 \cdot 10^{-3}$  a  $\leq 12,5 \cdot 10^{-3}$ .
9. La película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el revestimiento tiene un espesor de película seca de acuerdo con la norma ASTM B499 en el intervalo de  $\geq 2$  a  $\leq 5$   $\mu\text{m}$ .
- 30      10. Artículo moldeado, que comprende al menos una película revestida de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10, en donde el artículo es un teléfono móvil, una carcasa de una lente integrada, un portátil, un netbook, un ordenador, un televisor, un dispositivo doméstico, una parte interior de un vehículo o una parte del cuerpo de un vehículo.
- 35      12. Artículo moldeado de acuerdo con la reivindicación 10 o la reivindicación 11, al menos en parte obtenible mediante decoración en el molde.
13. Uso de la película revestida de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9 para la fabricación de un teléfono móvil, una carcasa de una lente integrada, un portátil, un netbook, un ordenador, un televisor, un dispositivo doméstico, una parte interior de un vehículo o una parte del cuerpo de un vehículo.

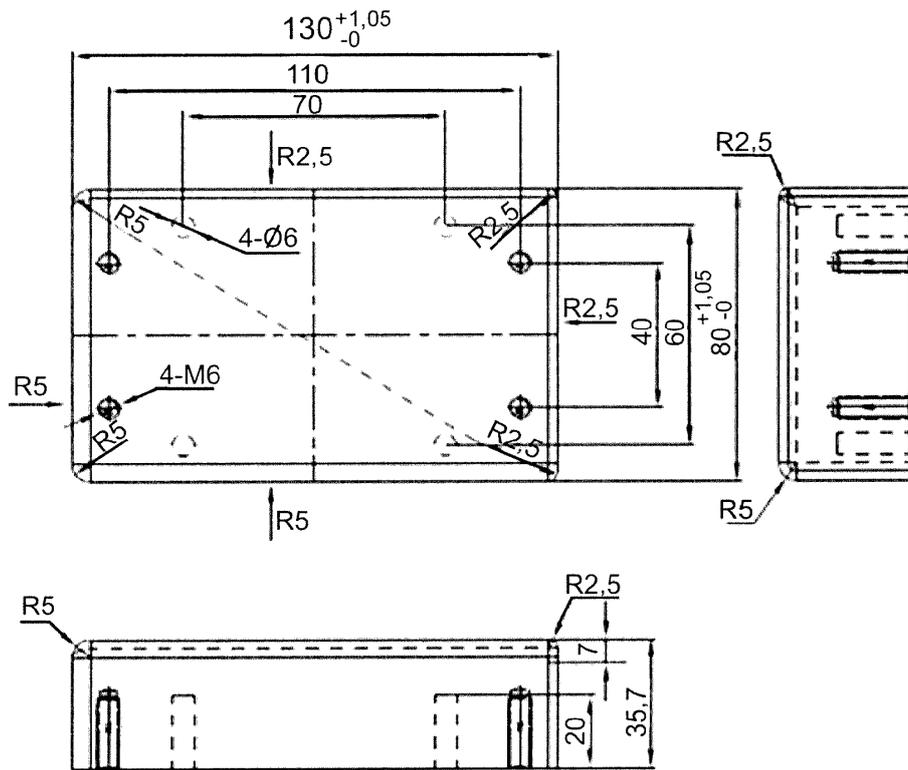


Fig. 1

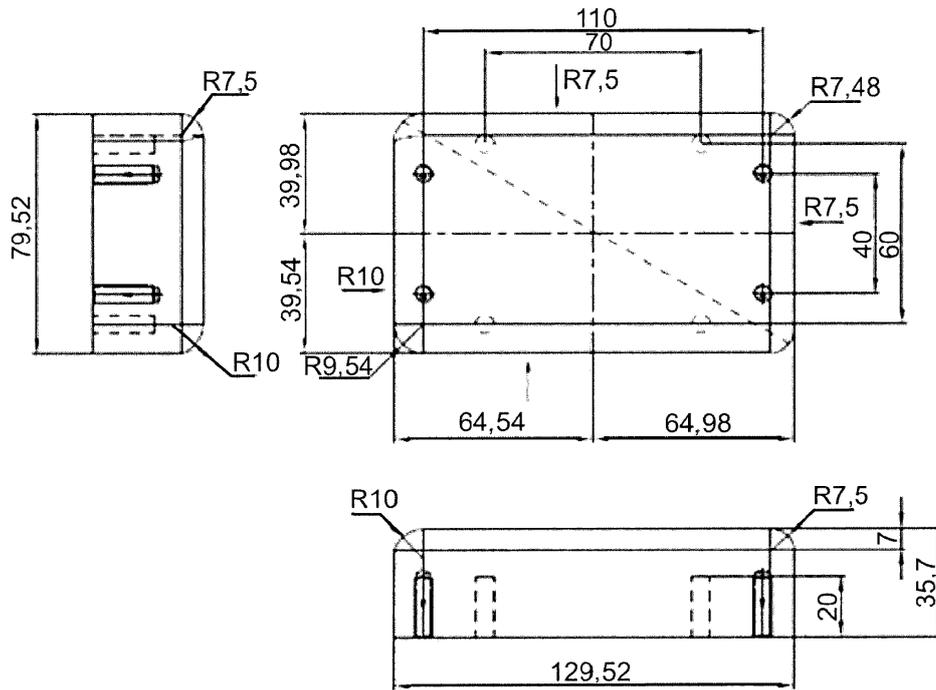


Fig. 2

