

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 671 879**

51 Int. Cl.:

**B32B 27/08** (2006.01)  
**B32B 27/18** (2006.01)  
**B32B 27/36** (2006.01)  
**B32B 27/20** (2006.01)  
**B32B 27/30** (2006.01)  
**C09D 5/00** (2006.01)  
**C09D 7/12** (2013.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.05.2010 PCT/EP2010/002701**  
 87 Fecha y número de publicación internacional: **18.11.2010 WO10130350**  
 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.05.2010 E 10720125 (3)**  
 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2429816**

54 Título: **Sistemas multicapa estables a la intemperie**

30 Prioridad:

**12.05.2009 DE 102009020938**

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

**11.06.2018**

73 Titular/es:

**COVESTRO DEUTSCHLAND AG (100.0%)  
Alfred-Nobel-Strasse 10  
40789 Monheim, DE**

72 Inventor/es:

**MEYER ZU BERSTENHORST, BIRGIT;  
STOLLWERCK, GUNTHER;  
BUCKEL, FRANK y  
PUDLEINER, HEINZ**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 671 879 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

Sistemas multicapa estables a la intemperie

- 5 La presente invención se refiere a un artículo multicapa que comprende cuatro capas, siendo la segunda y la tercera capa un compuesto de capas de un termoplástico y un policarbonato estabilizado a UV y la segunda capa una capa de protección UV a base de acrilato de alquilo y la primera capa una capa antirradiado que contiene asimismo absorbedores UV, presentando la primera y la segunda capa determinados valores de extinción y estando compuesta la cuarta capa asimismo por policarbonato. Además, la invención se refiere a la producción de estos artículos multicapa y a artículos, tales como por ejemplo acristalamientos, que contienen los mencionados artículos multicapa.
- 10 Ya se conocen desde hace un tiempo los cuerpos conformados de policarbonato. Sin embargo, el policarbonato tiene la desventaja de que por sí mismo no es inherentemente estable a UV. La curva de sensibilidad de bisfenol A-policarbonato presenta la máxima sensibilidad entre 320 nm y 330 nm. Por debajo de 300 nm no llega nada de radiación solar a la tierra y por encima de 350 nm este policarbonato es tan insensible que ya no tiene lugar amarillamiento alguno.
- 15 Para proteger el policarbonato frente a la influencia dañina de los rayos UV en la atmósfera se emplean en general estabilizantes UV que absorben la radiación UV y transforman la misma en energía térmica inocua.
- 20 A este respecto es ventajoso para una protección permanente eliminar de forma eficaz mediante filtración la radiación UV dañina antes de alcanzar la superficie de policarbonato, tal como es posible gracias al uso de capas de protección UV, por ejemplo capas de coextrusión que contienen absorbedores UV, láminas que contienen absorbedores UV o incluso barnices que contienen absorbedores sobre policarbonato.
- Las clases típicas de absorbedores UV que, como se sabe, se pueden emplear para esto son 2-hidroxibenzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, 2-cianoacrilatos y oxalanilidas.
- En lo sucesivo se resume a modo de ejemplo el estado de la técnica en cuanto a artículos multicapa.
- 25 El documento EP-A 0 110 221 desvela placas de dos capas de policarbonato, conteniendo una capa al menos el 3 % en peso de un absorbedor UV. La producción de estas placas se puede realizar de acuerdo con el documento EP-A 0 110 221 mediante coextrusión.
- El documento EP-A 0 320 632 desvela cuerpos conformados de dos capas de plástico termoplástico, preferentemente policarbonato, contiendo una capa benzotriazoles sustituidos especiales como absorbedor UV. El documento EP-A 0 320 632 desvela también la producción de estos cuerpos conformados mediante coextrusión.
- 30 El documento EP-A 0 247 480 desvela placas multicapas en las que, aparte de una capa de plástico termoplástico, está presente una capa de policarbonato ramificado, conteniendo la capa de policarbonato benzotriazoles sustituidos especiales como absorbedores UV. Asimismo se desvela la producción de estas placas mediante coextrusión.
- 35 El documento EP-A 0 500 496 desvela composiciones de polímero que están estabilizadas frente a luz UV con triazinas especiales y su uso como capa exterior en sistemas multicapas. Como polímeros se mencionan policarbonato, poliéster, poliamidas, poliacetales, poli(óxido de fenileno) y polifenileno-sulfuro.
- El documento US 2006/0234061 A1 desvela un artículo multicapa que comprende una primera y una segunda capa, conteniendo la segunda capa policarbonato y siendo la primera capa una capa de protección UV a base de acrilato de alquilo que contiene una triazina sustituida con bifenilo como estabilizante UV.
- 40 El documento WO 2006/121484 A2 desvela una placa de plástico compuesta de una capa de polímero, de una capa de lámina estable a la intemperie y una capa de protección frente a la abrasión y la producción de todo el compuesto. Como polímeros se mencionan policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poliéster, combinado de policarbonato/acrilonitrilo butadieno estireno y combinado de policarbonato/poliéster.
- 45 El documento WO 2009/049904 A1 desvela un artículo multicapa que comprende una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), siendo la primera capa (A) una capa antirradiado que posee una extinción de al menos 0,2 a 340 nm, siendo la segunda capa (B) una capa de acrilato de alquilo que posee una extinción de al menos 2 a 340 nm y conteniendo la tercera capa (C) un policarbonato estabilizado a UV. En el caso de la capa B se trata de una capa de imprimación como promotor de adhesión, mientras que la capa B) de acuerdo con la presente solicitud es una capa termoplástica a base de un poliácilato.
- 50 El documento EP1380416 A2 describe un artículo multicapa que comprende una primera y una segunda capa, presentando la primera capa un copolicarbonato con unidades de difenilo como constituyente de comonomero. Sin embargo no se describen artículos multicapa de acuerdo con la presente invención.
- Es cierto que los documentos WO2003/049940 y US2007/104956 A1 describen artículos multicapa de varias capas, pudiendo estar contenidos en una capa también absorbedores de fórmula (II) de la presente solicitud. Sin embargo,

no se describen artículos multicapa de acuerdo con la presente invención.

5 Sin embargo, se ha mostrado que los cuerpos conformados de policarbonato estabilizados a UV conocidos para algunas aplicaciones, en particular para aplicaciones de exterior con exigencias permanentemente elevadas con respecto al aspecto visual tales como por ejemplo acristalamientos presentan una esterilidad a largo plazo aún insuficiente frente a amarilleamiento. Además, se debe mantener tan pequeña como sea posible la cantidad de etapas de revestimiento, ya que esto es costoso y vulnerable a fallos.

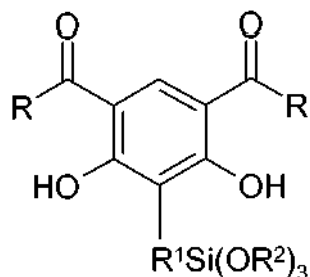
Para tales aplicaciones es necesario que un cuerpo conformado de policarbonato con una irradiación de 30 MJ/m<sup>2</sup> a 340 nm (se corresponde a 10 años de exposición en el exterior a la intemperie en Florida) no se amarillee en más de ΔYI 3.

10 En este ensayo, la exposición a la intemperie se realiza en un Atlas Ci 5000 Weatherometer con una intensidad de irradiación de 0,75 W/m<sup>2</sup>/nm a 340 nm y un ciclo de sequía/lluvia de 102:18 minutos. La temperatura de panel negro asciende a 70 °C, la temperatura ambiente de la muestra a 55 °C y la humedad ambiental a 40 %.

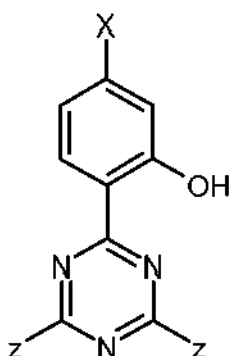
15 La presente invención se basa en un objetivo de poner a disposición cuerpos conformados de policarbonato que en la medida de lo posible se amarillee un poco (YI o ΔYI lo más pequeño posible) en las condiciones mencionadas de exposición a la intemperie. Además en la medida de lo posible deben ser necesarias pocas etapas de revestimiento por motivos de la reducción del tiempo de procesamiento y la vulnerabilidad a errores de revestimiento.

Este objetivo se resuelve sorprendentemente mediante

20 un artículo multicapa que comprende una primera capa (A), una segunda capa (B), una tercera capa (C) y una cuarta capa (D), siendo la primera capa (A) una capa antirradiado que posee una extinción de al menos 0,2 a 340 nm, que contiene un absorbedor UV de fórmula (I)



25 en la que R representa un resto aromático monocíclico o policíclico sustituido o no sustituido, R<sup>1</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado y R<sup>2</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado, la segunda capa (B) es una capa de poliacrilato que contiene metacrilato de alquilo como constituyente de monómero y que posee una extinción de al menos 2 a 340 nm, que contiene un absorbedor UV de fórmula (II)



en la que

30 X representa OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> o OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>, a este respecto R<sup>1</sup> se refiere a en cada caso alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o alquilo -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>2</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y R<sup>3</sup> representa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y Z independientemente entre sí representa en cada caso un fenilo o bifenilo no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

35 y la tercera capa (C) contiene un policarbonato estabilizado a UV y la cuarta capa (D) contiene un policarbonato estabilizado a UV dado el caso, estando presente las capas B) y C) en forma de una lámina coextruida o dos láminas laminadas.

En este caso, la segunda y la tercera (B y C) adoptan la forma de una lámina coextruida o de dos láminas

laminadas o una lámina de policarbonato (C) revestida con (B) que, en la siguiente etapa, se inyecta por detrás con la capa (D) preferentemente mediante moldeo por inyección de película (*Film Injection Molding*, (FIM)) y a continuación se dota de la capa (A). Son procedimientos adecuados para la aplicación sobre la capa (A) inundación, inmersión, pulverización, aplicación por cilindro o proyección. Con ello, en el caso del uso de la lámina coextruida o de las láminas laminadas es necesaria solo una etapa de revestimiento. Además es objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de un artículo multicapa que comprende una primera capa (A), una segunda capa (B), una tercera capa (C) y una cuarta capa (D), en donde

la primera capa (A) es una capa antirallado que posee una extinción de al menos 0,3 a 340 nm, la segunda capa (B) es una capa de acrilato de alquilo que posee una extinción de al menos 2, preferentemente >2,5 a 340 nm y la tercera capa (C) contiene un policarbonato estabilizado a UV y la cuarta capa (D) contiene un policarbonato estabilizado a UV dado el caso, caracterizado porque la segunda y la tercera capa (B y C) se inyectan por detrás en forma de una lámina coextruida, dos láminas laminadas o una lámina de policarbonato revestida con la capa (B) preferentemente mediante moldeo por inyección de película y a continuación se dotan de la capa (A) por ejemplo mediante inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección.

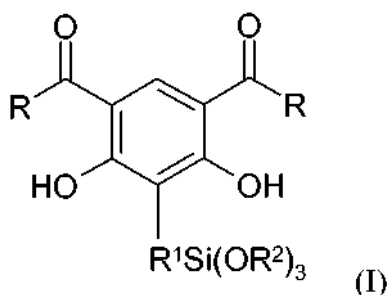
Se pueden aplicar capas (E) y (F) adicionales, aplicándose (E) antes de la capa (A) y aplicándose a continuación (A) y (F) por ejemplo mediante inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección y preferentemente se curan térmicamente.

La invención es sorprendente en el sentido de que la protección UV que se garantiza a través de la capa antirallado (A) y a través de la capa de protección UV (B) en principio debería ser suficiente de modo que prácticamente se descarte un daño del policarbonato que conduce al amarilleamiento. Para esto en la bibliografía especializada se describe a continuación una posibilidad para calcular el YI (Yellowness Indizes, valor de amarillo): se determina en primer lugar el amarilleamiento dependiente de la longitud de onda del material según el procedimiento de sensibilidad espectral (*Interpretation of the spectral sensitivity and of the action spectrum of polymers*, P. Trubiroha, Tagungsband der XXII. Donauländergespräche, 17.8.2001, Berlín, página 4-1). Después se calcula la distribución espectral de la luz UV de sol detrás de la capa de protección UV. A partir de estos dos registros de datos se puede calcular de forma conocida mediante un plegado e integración a lo largo del tiempo el amarilleamiento después de la exposición a la intemperie. (Grundsätzliches zur Lebensdauervorhersage in der Bewitterung, A. Geburtig, V. Wachtendorf, Tagungsband 34. Jahrestagung der Gesellschaft für Umweltsimulation, Umwelteinflüsse erfassen, simulieren und bewerten, 2.3. 2005, Pfinztal, página 159).

Este artículo multicapa es objeto de la presente invención.

El artículo multicapa de acuerdo con la invención puede comprender otras capas, en particular otra capa de protección UV (E) que es asimismo una capa de acrilato de alquilo, que contiene un estabilizante UV y que puede adoptar la forma de una lámina o de una capa de barniz curada. La secuencia de capas en este caso es (A)-(B)-(C)-(D)-(E). Además puede estar aplicada sobre (E) otra capa antirallado (F), pudiendo contener (A) y (F) la misma o diferente composición. La secuencia de capas en este caso es (A)-(B)-(C)-(D)-(E)-(F). En lugar de (E) y (F) puede estar aplicada también una única capa antirallado (G) estabilizada a UV. En este caso la secuencia de capas es (A)-(B)-(C)-(D)-(G). La capa (E) o (G) puede contener los absorbentes UV mencionados en la presente solicitud.

El absorbente UV usado en las capas (A) y dado el caso (F) de los artículos multicapa de acuerdo con la invención tiene la fórmula general (I)

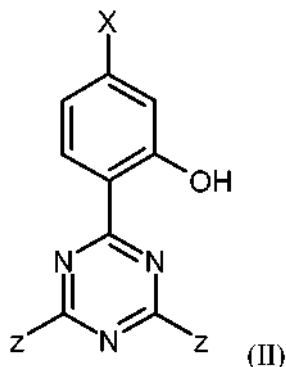


en la que R representa opcionalmente un resto aromático monocíclico o policíclico sustituido o no sustituido, R<sup>1</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado y R<sup>2</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado. Se usan preferentemente 4,6-dibenzoil-2-(3-trialcoxisililalquil)-resorcinol de forma particularmente preferente 4,6-dibenzoil-2-(3-trietoxisililpropil)resorcinol. (n.º de CAS 166255-23-8). Tales absorbentes UV de benzofenona sililados de fórmula general (I) en principio se conocen por los documentos US005391795, US005679820 y EP0339257.

El o los absorbentes UV usados en las capas (B) y dado el caso (E) de los artículos multicapa de acuerdo con la invención se puede seleccionar del grupo de los absorbentes UV que son compatibles en acrilatos y que presentan una absorción en el intervalo alrededor de 320-350 nm y por tanto protegen el policarbonato. Como se sabe son

particularmente adecuados benzotriazinas y triazoles, ya que los mismos presentan altos coeficientes de extinción y una reducida degradación en acrilatos (en comparación por ejemplo con derivados de benzofenona).

Preferentemente se usan triazoles de fórmula general (II):



5 en la que

X representa  $OR^1$ ;  $OCH_2CH_2OR^1$ ;  $OCH_2CH(OH)CH_2OR^1$  o  $OCH(R^2)COOR^3$ , a este respecto se refiere

$R^1$  a en cada caso alquilo  $C_1-C_{13}$ , alquenilo  $C_2-C_{20}$ , arilo  $C_6-C_{12}$  o alquilo  $-CO-C_1-C_{18}$ ,  $R^2$  es H o alquilo  $C_1-C_8$  y  $R^3$  representa alquilo  $C_1-C_{12}$ ; alquenilo  $C_2-C_{12}$  o cicloalquilo  $C_5-C_6$  y

10 Z independientemente entre sí representa en cada caso un fenilo o bifenilo no sustituido o sustituido una o varias veces con alquilo  $C_1-C_6$ , preferente metilo y/o etilo, preferentemente fenilo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo o bifenilo.

Las cadenas de hidrocarburos de por ejemplo alquilo o alquenilo en cada caso pueden estar ramificadas o no ramificadas.

15 Para capas de protección UV (B) o (E) en forma de láminas o capas de coextrusión, X es preferentemente  $OR^1$ ; de forma particularmente preferente con  $R^1 = CH_2CH(CH_2CH_3)C_4H_9$  y Z = difenilo.

Para capas de protección UV (E) de formulaciones de barniz curadas X es preferentemente  $OCH(R^2)COOR^3$ ; de forma particularmente preferente con  $R^2 = CH_3$  y  $R^3 = C_8H_{17}$  y Z = bifenilo.

20 Tales triazinas sustituidas con bifenilo de fórmula general II se conocen en principio por los documentos WO 96/28431; DE-A 197 39 797; WO 00/66675; US-A 6225384; US 6255483; EP-A 1 308 084 y FR 2812299.

Las capas de protección UV (B) o (E) de acuerdo con la invención en forma de láminas y capas de coextrusión contienen como material de polímero un poli(acrilato) que contiene metacrilato de alquilo como constituyente de monómero, preferentemente con 1 a 10 átomos de carbono en el alquilo, se prefiere en particular metacrilato de metilo. En particular se prefiere poli(metacrilato de metilo).

25 En la presente solicitud, las expresiones acrilato de alquilo y poli(acrilato de alquilo) son sinónimos para poli(acrilato) tal como se ha definido anteriormente. PMMA representa poli(metacrilato de metilo).

Ya que para una protección UV permanente se necesita una determina extinción mínima de la capa de protección UV, la concentración requerida de absorbedores UV depende del espesor de capa.

30 Las capas antirallado (A) o (F) de acuerdo con la invención se basan en barnices de siloxano de Sol-Gel y poseen con espesores de capa de 1 a 20  $\mu m$ , preferentemente 2 a 15  $\mu m$ , de forma particularmente preferente 4 a 12  $\mu m$  una extinción entre 0,2 y 4, preferentemente 0,2 y 2, de forma particularmente preferente  $0,3 \leq$  extinción (capa antirallado)  $\leq 1$  y contienen un absorbedor UV de fórmula (I).

35 Las capas de protección UV (B) o (E) de acuerdo con la invención de capas de coextrusión contienen con espesores de capa de 1 a 500  $\mu m$ , preferentemente de 1 a 100  $\mu m$ , de forma particularmente preferente de 2 a 50  $\mu m$  del 0,05 al 20 % en peso, preferentemente del 0,1 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso de absorbedores UV de fórmula (II), conteniendo las capas de coextrusión con un espesor de capa de 2  $\mu m$  y al menos el 10 % en peso, preferentemente  $\geq 15$  % en peso, aquellas de 10  $\mu m$  al menos el 2 % en peso, preferentemente  $\geq 3$  % en peso y aquellas de 30  $\mu m$  al menos el 0,7 % en peso, preferentemente  $\geq 1$  % en peso. Para la extinción de las capas de protección UV (B) se cumplen (en cada caso con 340 nm de longitud de onda):  $1 \leq$  extinción (capa de protección UV)  $\leq 10$ , preferentemente  $2 \leq$  extinción (capa de protección UV)  $\leq 9$ , de forma particularmente preferente  $3 \leq$  extinción (capa de protección UV)  $\leq 8$ .

40

5 Las capas de protección UV (B) o (E) de acuerdo con la invención de formulaciones de barniz curadas contienen con espesores de capa de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 1 a 30  $\mu\text{m}$ , de forma particularmente preferente de 1 a 10  $\mu\text{m}$  del 0,5 al 20 % en peso, preferentemente del 1 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 1,5 al 10 % en peso con respecto al contenido de sólido de la formulación de barniz en absorbedores UV de fórmula (I),  
 5 conteniendo formulaciones con espesores de capa después de la aplicación y el curado de 1  $\mu\text{m}$  al menos el 10 % en peso, preferentemente  $\geq 15$  % en peso, aquellos de 5  $\mu\text{m}$  al menos el 2 % en peso, preferentemente  $\geq 3$  % en peso y aquellas de 10  $\mu\text{m}$  al menos el 1 % en peso, preferentemente  $\geq 1,5$  % en peso.

10 Las capas de protección UV de acuerdo con la invención de láminas contienen espesores de capa de 2  $\mu\text{m}$  a 2 mm, preferentemente de 50  $\mu\text{m}$  a 1 mm, de forma particularmente preferente de 80  $\mu\text{m}$  a 500  $\mu\text{m}$  del 0,01 al 20 % en peso, preferentemente del 0,02 al 5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,04 al 2 % en peso de absorbedores UV de fórmula (I), conteniendo láminas con un espesor de capa de 80  $\mu\text{m}$  al menos el 0,25 % en peso, preferentemente  $\geq 0,4$  % en peso, aquellas de 200  $\mu\text{m}$  al menos el 0,1 % en peso, preferentemente  $\geq 0,15$  % en peso y aquellas de 500  $\mu\text{m}$  al menos el 0,04 % en peso, preferentemente  $\geq 0,06$  % en peso.

15 La capa (G) de acuerdo con la invención es una capa antirallado estabilizada a UV, de forma particularmente preferente un barniz híbrido. Son procedimientos adecuados para la aplicación sobre la capa (A) por ejemplo inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección. El curado se puede producir tanto de forma térmica como por radiación UV. Un posible barniz híbrido que se puede curar térmicamente es PHC587 (*Momentive Performance Materials*) véase también el documento EP-A 0 570 165.

20 Los barnices híbridos que se pueden curar por UV son por ejemplo barnices de acrilato que se pueden curar por UV o sistemas de silano hidrolizables anhidros que se pueden curar por UV tal como se describen en el documento WO 2008/071363 A o DE-A 2804283. Un sistema disponible en el mercado es UVHC3000 (*Momentive Performance Materials*).

25 Son policarbonatos adecuados para la tercera y cuarta capa (C) y (D) de los artículos multicapa de acuerdo con la invención todos los policarbonatos conocidos, estos pueden ser homopolicarbonatos, copolicarbonatos y poliéstercarbonatos termoplásticos.

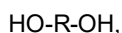
Preferentemente tienen pesos moleculares medios  $\overline{M}_w$  de 18.000 a 40.000, preferentemente de 22.000 a 36.000 y en particular de 24.000 a 33.000 establecidos mediante medición de la viscosidad en solución relativa en diclorometano o en mezclas de mismas cantidades de peso de fenol/o-diclorobenceno calibrados mediante dispersión de luz.

30 En este caso la tercera capa (C) debe contener así mismo absorbedores UV, mientras que (D) puede estar estabilizada a UV, pero no es necesario. Se pueden seleccionar como absorbedores UV todos los absorbedores UV habituales para policarbonato, tales como por ejemplo Tinuvin® 234 (2-[2-hidroxi-3,5-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)fenil]benzotriazol, n.º de CAS 70321-86-7), Tinuvin® 326 (2-(2-hidroxi-3-terc-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, n.º de CAS 3896-11-5), Tinuvin® 329 (2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol, n.º de CAS 3147-75-9), Tinuvin® 350(2-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1-dimetiletil)-6-(2-metil-propil)-fenol, n.º de CAS 134440-54-3),  
 35 Tinuvin® 360 (2,2'-metilbis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol), n.º de CAS 103597-45-1) o Tinuvin® 1577 (2,4-difenil-6-(2-hidroxi-4-hexiloxifenil)-s-triazina, n.º de CAS 147315-50-2) de Ciba Speciality Chemicals. Las capas del policarbonato protegidas frente a UV contienen del 0,1 al 3 % en peso, preferentemente del 0,1 al 1,5 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,2 al 0,5 % en peso de absorbedores UV.

40 Para la preparación de policarbonatos se hace referencia a modo de ejemplo a "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonats, Polymer Reviews, Vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York, London, Sydney 1964", y a "D.C. PREVORSEK, B. T. DEBONA e Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Moristown, New Jersey 07960, 'Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers' in Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, Vol. 19, 75-90 (1980)", y a "D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, 'Polycarbonates' in Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 11, Segunda Edición, 1988, páginas 648-718" y finalmente a "Dres. U. Grigo, K. Kircher y P. R. Müller 'Polycarbonate' in Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, Carl Hanser Verlag München, Wien 1992, páginas 117-299".

50 La preparación de los policarbonatos se realiza preferentemente según el procedimiento de superficie límite de fase o el procedimiento de transesterificación en masa fundida y se describe en lo sucesivo a modo de ejemplo por el procedimiento de superficie límite de fase.

Son compuestos que se pueden emplear preferentemente como compuestos de partida bisfenoles de fórmula general



55 en la que R es un resto orgánico divalente con 6 a 30 átomos de carbono que contiene uno o varios grupos aromáticos.

Son ejemplos de tales compuestos bisfenoles que pertenecen al grupo de los dihidroxifenilos, bis(hidroxifenil)alcanos, indanobisfenoles, bis(hidroxifenil)éteres, bis(hidroxifenil)sulfonas, bis(hidroxifenil)cetonas y  $\alpha,\alpha'$ -bis(hidroxifenil)-diisopropilbencenos.

5 Son bisfenoles particularmente preferentes que pertenecen a los grupos de compuestos que se han mencionado anteriormente bisfenol A, tetraalquilbisfenol A, 4,4-(meta-fenilendiisopropil) difenol (fisfenol M), 4,4-(para-fenilendiisopropil)difenol, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BP-TMC) así como dado el caso sus mezclas.

10 Preferentemente, los compuestos de bisfenol que se van a emplear de acuerdo con la invención se han hecho reaccionar con compuestos de ácido carbónico, en particular fosgeno, o en el procedimiento de transesterificación en masa fundida con carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

15 Los poliester carbonatos se obtienen preferentemente mediante reacción de los bisfenoles ya mencionados, al menos un ácido dicarboxílico aromático y dado el caso equivalente de ácido carbónico. Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados por ejemplo ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 3,3'- o 4,4'-difenildicarboxílico y ácidos benzofenonadicarboxílicos. Una parte, hasta el 80 % en moles, preferentemente del 20 al 50 % en moles de los grupos carbonato en los policarbonatos puede estar sustituida por grupos éster de ácido dicarboxílico aromáticos.

20 Los disolventes orgánicos inertes usados en el procedimiento de superficie límite de fase son por ejemplo diclorometano, los distintos dicloroetanos y compuestos de cloropropano, tetraclorometano, triclorometano, clorobenceno y clorotolueno, preferentemente se emplean clorobenceno o diclorometano o mezclas de diclorometano y clorobenceno.

La reacción de superficie límite de fase se puede acelerar mediante catalizadores tales como aminas terciarias, en particular N-alkilpiperidinas o sales de onio. Se usan preferentemente tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina. En el caso del procedimiento de transesterificación en masa fundida se usan preferentemente los catalizadores mencionados en el documento DE-A 4 238 123.

25 Los policarbonatos se pueden ramificar de forma consciente y controlada mediante el empleo de reducidas cantidades de agentes de ramificación. Algunos agentes de ramificación adecuados son: floroglucina, 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-hidroxifenil-isopropil)-fenol; 2,6-bis-(2-hidroxil-5'-metil-bencil)-4-metilfenol; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano; éster de ácido hexa-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenil)-ortotereftálico; tetra-(4-hidroxifenil)-metano; tetra-(4-(4-hidroxifenil-isopropil)-fenoxi)-metano;  $\alpha,\alpha,\alpha'$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; ácido trimésico, cloruro de cianuro; 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol; 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitrifetil)-metil)-benceno y en particular: 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano y bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

35 Los 0,05 a 2 % en moles que se van a usar también dado el caso, con respecto a los difenoles empleados, de agentes de ramificación o mezclas de los agentes de ramificación se pueden emplear junto con los difenoles, pero también se pueden añadir en un estadio posterior de la síntesis.

40 Como terminadores de cadena se usan preferentemente fenoles tales como fenol, alquilfenoles tales como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumifenol o sus mezclas en cantidades del 1-20 % en moles preferentemente del 2-10 % en moles por mol de bisfenol. Se prefieren fenol, 4-terc-butilfenol o cumilfenol.

Los terminadores de cadena y agentes de ramificación se pueden añadir por separado o también junto con el bisfenol a las síntesis.

En el documento DE-A 4238 123 se describe a modo de ejemplo la preparación de los policarbonatos según el procedimiento de transesterificación en masa fundida.

45 Los policarbonatos preferentes de acuerdo con la invención para la segunda capa del artículo multicapa de acuerdo con la invención son el homopolicarbonato a base de bisfenol A, el homopolicarbonato a base de 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos a base de los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

El homopolicarbonato a base de bisfenol A se prefiere en particular.

50 El policarbonato puede contener estabilizantes. Son estabilizantes adecuados por ejemplo fosfinas, fosfitos o estabilizantes que contienen Si y otros compuestos descritos en el documento EP-A 0 500 496. A modo de ejemplo cabe mencionar trifenilfosfitos, difenilalquilfosfitos, fenildialquilfosfitos, tris-(nonifenil)fosfito, tetraquis-(2,4-di-terc-butilfenil)-4,4'-bifenilendifosfito y triarilfosfito. Son particularmente preferentes trifenilfosfina y tris-(2,4-di-terc-butifenil)fosfito.

Además la segunda capa (B) que contiene policarbonato del artículo multicapa de acuerdo con la invención puede contener del 0,01 al 0,5 % en peso de los ésteres o ésteres parciales de alcoholes mono a hexahidroxílicos, en particular de la glicerina, del pentaeritritol o de alcoholes de Guerbet.

Los alcoholes monohidroxílicos son por ejemplo alcohol estearílico, alcohol palmítico y alcoholes de Guerbet.

5 Un alcohol bihidroxílico es por ejemplo glicol.

Un alcohol trihidroxílico es por ejemplo glicerina.

Los alcoholes tetrahidroxílicos son por ejemplo pentaeritritol y mesaeritritol.

Los alcoholes pentahidroxílicos son por ejemplo arabitól, ribitol y xilitol.

Los alcoholes hexahidroxílicos son por ejemplo manitol, glucitol (sorbitol) y dulcitol.

10 Los ésteres son preferentemente los monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres, pentaésteres y hexaésteres o sus mezclas, en particular mezclas estadísticas, de ácidos monocarboxílicos  $C_{10}$  a  $C_{36}$  alifáticos saturados y dado el caso ácidos hidroximonocarboxílicos, preferentemente con ácidos monocarboxílicos  $C_{14}$  a  $C_{32}$  alifáticos saturados y dado el caso ácidos hidroximonocarboxílicos.

15 Los ésteres de ácido graso disponibles en el mercado, en particular del pentaeritritol y de la glicerina, pueden contener debido a la preparación <60 % en peso de diferentes ésteres parciales.

Los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados con 10 a 36 átomos de C son por ejemplo ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocerínico, ácido cerotínico y ácidos montánicos.

20 Los ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados preferentes con 14 a 22 átomos de C son por ejemplo ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquírico y ácido behénico.

Son particularmente preferentes ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados tales como ácido palmítico, ácido esteárico y ácido hidroxiesteárico.

25 Los ácidos carboxílicos  $C_{10}$  a  $C_{36}$  alifáticos saturados y los ésteres de ácido graso como tales son conocidos por la bibliografía o se pueden preparar según procedimientos conocidos por la bibliografía. Son ejemplos de ésteres de ácido graso de pentaeritritol los de los ácidos monocarboxílicos particularmente preferentes que se han mencionado anteriormente.

Se prefieren en particular los ésteres del pentaeritritol y de la glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico.

Se prefieren en particular también ésteres de alcoholes de Guerbet y de la glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico y dado el caso ácido hidroxiesteárico.

30 Los artículos multicapa de acuerdo con la invención pueden contener colorantes orgánicos, pigmentos de color inorgánicos, colorantes fluorescentes, absorbedores de IR y de forma particularmente preferente blanqueadores ópticos.

35 El sistema multicapas de acuerdo con la invención se prepara del siguiente modo: un compuesto (a) de (a1) un poliacrilato y (a2) un absorbedor UV, de forma particularmente preferente una triazina sustituida con bifenilo de fórmula general (II) se coextruye con el policarbonato protegido frente a UV de tal forma que una delgada capa de protección UV de compuesto (a) se encuentra bien adherida sobre la superficie de policarbonato, que posee una extinción de al menos 2,5. Después, la lámina coextruida en el lado de policarbonato se inyecta por detrás o se lamina con policarbonato hasta dar un compuesto bien adherido. Finalmente se aplica la capa antirallado (A), que contiene asimismo absorbedores UV, mediante inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección sobre la superficie de la pieza conformada de policarbonato sobre la capa de protección UV (B) y a continuación se seca físicamente de tal manera que se produce un revestimiento bien adherido sobre la capa de acrilato de alquilo. La extinción de esta capa (A) debe ascender al menos a 0,3.

45 Opcionalmente antes de la aplicación de la capa antirallado (A) también se puede aplicar en primer lugar en el lado de policarbonato de la pieza conformada de policarbonato otra capa de protección UV (E), compuesta de (b2) una triazina sustituida con bifenilo de fórmula general (II) en una formulación de barniz (b) que contiene (b1) una resina de poliacrilato, que contiene metacrilato de metilo como constituyente de monómero principal y eventualmente otro metacrilato de alquilo con una cadena de alquilo de mayor longitud, lineal o ramificada ( $-C_nH_{2n+1}$  con  $n > 1$ ), preferentemente  $1 \leq n \leq 10$ , de forma particularmente preferente lineal con  $n = 3$  (metacrilato de butilo) y uno o varios disolventes así como eventualmente otros aditivos de barniz tales como por ejemplo cargas, agentes de nivelado, captadores de radicales, etc. Esta formulación de barniz (b) que contiene absorbedores de UV se aplica mediante inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección sobre la superficie de una pieza conformada de policarbonato y a continuación se seca físicamente de tal manera que se produce un revestimiento



bien adherido sobre PC. Finalmente se produce la aplicación de la capa antirallado (A) que se aplica ahora a ambos lados de la pieza conformada de la forma que ya se ha descrito.

5 La relación de las dos unidades de monómero de metacrilato asciende preferentemente a del 75 al 100 % de metacrilato de metilo o del 25 al 0 % de metacrilato de alquilo, preferentemente del 85 al 100 % de metacrilato de metilo o del 15 % al 0 % de metacrilato de alquilo, de forma particularmente preferente del 90 al 100 % de metacrilato de metilo y del 10 % al 0 % de metacrilato de alquilo (indicación en % en peso).

Las formulaciones de barniz de acuerdo con (b) y el revestimiento de los sustratos con la formulación de barniz de protección UV se describen a modo de ejemplo y preferentemente en el documento WO 2006/108520 A.

10 La capa antirallado se aplica en forma de un barniz antirallado o resistente a la abrasión por ejemplo pero no exclusivamente un barniz de polisiloxano o revestimiento de barniz de Sol-Gel, un revestimiento de silicato (vidrio soluble) o incluso una formulación que contiene nanopartículas (barniz híbrido) mediante indicación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección sobre la superficie de la capa de protección UV y a continuación se cura hasta dar un compuesto bien adherido de PC/capa de protección UV/capa antirallado.

15 Los barnices Sol-Gel en el sentido de la presente invención son barnices que se preparan según el procedimiento de Sol-Gel. El procedimiento de Sol-Gel es un procedimiento para la síntesis de materiales no metálicos inorgánicos o polímeros híbridos de dispersiones coloidales, a partir de dispersiones coloidales, los denominados soles.

20 Por ejemplo se pueden preparar tales soluciones del revestimiento de sol-gel mediante hidrólisis de dispersiones acuosas de dióxido de silicio coloidal y un organoalcoxisilano o mezclas de organoalcoxisilano de fórmula general  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$ , en donde en los organoalcoxisilano(s) de fórmula general  $\text{RSi}(\text{OR}')_3$  R se refiere a un resto alquilo C1 a C6 monovalente o a un resto alquilo C1-C6 completa o parcialmente fluorado, a una unidad de vinilo o de alilo, un resto arilo o un grupo alcoxi C1-C6. De forma particularmente preferente, R es un grupo alquilo C1 a C4, un grupo metilo, etilo, N-propilo, iso-propilo, terc-butilo, sec-butilo o n-butilo, una unidad de vinilo, alilo, fenilo o fenilo sustituido. Los  $-\text{OR}'$  están seleccionados independientemente entre sí del grupo que contiene grupos alcoxi C1 a C6, un grupo hidroxilo, una unidad formilo y una unidad acetilo. El dióxido de silicio coloidal se puede obtener por ejemplo como Levasil 200 A (HC Starck), Nalco 1034A (Nalco Chemical Co), Ludox AS-40 o Ludox LS (GRACE Davison). Como organoalcoxisilanos se mencionan por ejemplo los siguientes compuestos: 3,3,3-trifluoropropiltrimetoxisilano, metiltrimetoxisilano, metiltrihiroxisilano, metiltriethoxisilano, etiltrimetoxisilano, metiltriacetoxisilano, etiltriethoxisilano, feniltrialcoxisilano (por ejemplo feniltriethoxisilano y feniltrimetoxisilano) y mezclas de los mismos.

30 Como catalizadores se pueden usar por ejemplo ácidos o bases orgánicos y/o inorgánicos.

En una forma de realización, las partículas de dióxido de silicio coloidales se pueden formar también mediante precondensación partiendo de alcoxisilanos in situ (para esto véase "The Chemistry of Silica", Ralph K. Iler, John Wiley & Sons, (1979), p. 312-461.

35 La hidrólisis de la solución de sol-gel se interrumpe mediante la adición de disolventes, preferentemente disolventes alcohólicos tales como por ejemplo isopropanol, n-butano, isobutanol o mezclas de los mismos o se ralentiza mucho. A continuación se añaden uno o varios absorbedores UV de acuerdo con la invención que están opcionalmente predisueltos en el disolvente a la solución de revestimiento de sol-gel, después de lo cual se produce una etapa de envejecimiento de algunas horas o varios días/semanas. Además se pueden añadir también otros aditivos y/o estabilizantes tales como por ejemplo agentes de nivelado, aditivos de superficie, espesantes, pigmentos, colorantes, catalizadores de curado, absorbedores IR, absorbedores UV y/o promotores de la adhesión. También es posible el uso de hexametil disilazano o compuestos comparables que pueden conducir a una vulnerabilidad reducida a fisuras de los revestimientos (compárese también con el documento WO 2008/109072 A).

Como barniz antirallado se menciona a modo de ejemplo y preferentemente AS4700 de Momentive Performance Materials (un barniz de cubierta basado en polisiloxano que contiene absorbedores UV).

45 Los barnices híbridos en el sentido de la presente invención se basan en el uso de polímeros híbridos como aglutinantes. Los polímeros híbridos (híbridos: latín "de doble origen") son materiales poliméricos que combinan en sí unidades estructurales de distintas clases de materiales a nivel molecular. Por su estructura, los polímeros híbridos pueden presentar combinaciones de propiedades completamente novedosas. A diferencia de los materiales compuestos (límites de fases definidos, interacciones débiles entre las fases) y nanocompuestos (uso de cargas a nanoescala), las unidades estructurales de polímeros híbridos están enlazadas entre sí a nivel molecular. Esto se logra mediante procedimientos químicos tales como por ejemplo el procedimiento de sol-gel con el que se pueden generar redes inorgánicas. Gracias al empleo de precursores reactivos de forma orgánica por ejemplo alcóxidos de metal con modificación orgánica se pueden generar adicionalmente estructuras de oligómeros/polímeros orgánicas. Los barnices de acrilato que contienen nanopartículas con modificación de superficie que después del curado forman una red orgánica/inorgánica, se definen asimismo como barniz híbrido.

De acuerdo con la invención se prefieren aquellos artículos multicapa que están seleccionados del grupo compuesto por placas, láminas y piezas conformadas tridimensionales.

Asimismo es objeto de la presente invención el uso de dichos artículos multicapa en particular para aplicaciones de exterior con requisitos elevados de forma permanente con respecto al aspecto visual, tales como por ejemplo el acristalamiento.

5 La invención se explica adicionalmente mediante los siguientes ejemplos sin quedar limitada a los mismos. Los ejemplos de acuerdo con la invención reproducen únicamente formas de realización preferentes de la presente invención.

#### **Ejemplo 1:**

10 Láminas coextruídas con la estructura bisfenol A policarbonato (tipo Makrolon 3108 (BPA-PC de alta viscosidad (MFR 6,5 g/10 min según ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg) sin estabilización UV))/capa de coextrusión de protección UV de CGX UVA 006 de la empresa Firma Ciba Specialty Chemicals (triazina sustituida con bifenilo de fórmula II con X=OCH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>) en una matriz de PMMA de Plexiglas 8H (PMMA con un Mw de 103,5 kg/mol determinado a través de GPC calibrado a PS) de la empresa Röhm GmbH & Co. KG sobre lado de PC con Makrolon AL2647 (Bayer MaterialScience AG; bisfenol A-policarbonato de viscosidad media, MVR 12,5 cm<sup>3</sup>/10 min según ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg, con estabilización UV, fácilmente desmoldeable) se inyecta por detrás y se reviste en el lado de PMMA con barniz antirallado AS4700 de Momentive Performance Materials.

#### Preparación del compuesto de protección UV:

20 Se molieron 14,25 kg de Plexiglas 8H presecado a 100 °C 3 h hasta sémola (tamaño de grano aproximadamente 700 µm) y se mezclaron con 750 g del absorbedor UV CGX UVA 006 (al 95 %, se corresponde al 5 % en peso) y se procesaron en una extrusora de dos tornillos sin fin (ZSK 32/3) con una velocidad de giro de 150 min<sup>-1</sup> hasta dar un granulado. La temperatura de masa ascendió a 260 °C y el granulado obtenido era claro y transparente.

#### Producción de la lámina coextruída:

25 En la producción de la lámina coextruída de un lado se fundió el material de base Makrolon 3108 después del presecado (4 h a 120 °C) en la extrusora principal (velocidad de giro 65,7 min<sup>-1</sup>, temperatura de masa 296 °C y presión de masa 99 bar). Desde el otro lado se suministró el material de coextrusión compuesto del compuesto de protección UV presecado a 100 °C 3 h (véase anteriormente) a través de una coextrusora (velocidad de giro 10 min<sup>-1</sup>, temperatura de masa 286 °C y presión de masa 54 bar) y se transfirió junto con el material de base a través de una tobera de placa a un tren de laminación. La lámina de coextrusión obtenida de este modo tenía un espesor de material de base de aproximadamente 175 µm y una capa de protección de coextrusión UV de aproximadamente 13 µm.

#### Producción de la placa que contiene láminas de coextrusión:

Esta se inyecta por detrás en el lado de policarbonato con Makrolon AL2647 (Bayer MaterialScience AG; bisfenol A-policarbonato de viscosidad media, MVR 12,5 cm<sup>3</sup>/10 min según ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg, con estabilización UV, fácilmente desmoldeable).

#### Aplicación del barniz antirallado

35 A continuación se aplicó el barniz antirallado AS4700 de la empresa Momentive Performance Materials en el lado de PMMA de la lámina coextruída en el procedimiento de inundación, se aireó y después se curó durante 60 min a 120 °C en una estufa de secado por circulación.

La extinción inicial de la capa de coextrusión asciende a 3,3 a 340 nm.

#### **Ejemplo 2:**

40 Ejemplo comparativo de forma análoga al ejemplo 1, pero con el uso del barniz antirallado SHC5020 de Momentive Performance Materials que no contienen ninguna protección UV.

#### **Ejemplo 3:**

45 De forma análoga al ejemplo 1, pero con el uso de un bisfenol A policarbonato protegido frente a UV (tipo Makrolon 3108 (BPA-PC de alta viscosidad (MFR 6,5 g/10 min según ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg) con el 0,3 % de Tinuvin 360 (2,2'-metilénbis(6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol n.º de CAS 103597-45-1)) como constituyente de la lámina coextruída.

#### **Ejemplo 4:**

50 De forma análoga al ejemplo 3, pero con el uso de una protección del lado posterior (placa de 3,2 mm Makrolon AL2647 (Bayer MaterialScience AG; bisfenol A-policarbonato de viscosidad medida, MVR 12,5 cm<sup>3</sup>/10 min según ISO 1133 a 300 °C y 1,2 kg, con estabilización UV, fácilmente desmoldeable) en la exposición a la intemperie para evitar el daño del lado posterior mediante radiación de dispersión en el aparato de exposición a intemperie. Para las

mediciones del valor de amarillamiento se retira la protección del lado posterior.

**Tabla:**

Ejemplo	1	2	3	4
YI (0h)	1,07	0,70	1,22	1,20
YI (7000h)	4,12	8,13	3,54	2,48
$\Delta$ YI	3,05	7,43	2,32	1,28
Barniz antirallado	5,7 $\mu\text{m}$	4,8 $\mu\text{m}$	5,5 $\mu\text{m}$	5,6 $\mu\text{m}$
Extensión de capa antirallado	0,44	(ningún contenido protección UV)	0,43	0,43
SD PMMA	13,5 $\mu\text{m}$	13,3 $\mu\text{m}$	13,2 $\mu\text{m}$	13,1 $\mu\text{m}$
SD PC (protección frente a UV)	-	-	157 $\mu\text{m}$	157 $\mu\text{m}$
Extinción lámina	4,7	4,6	5,3	5,3
Lado posterior	no protegido	no protegido	no protegido	protegido
	comparación	comparación	de acuerdo con la invención	de acuerdo con la invención

**Valores de extinción:**

	Barniz antirallado	PMMA (con CGX)	PC (con Tinuvin 360)
Espesor de capa en el punto de medición	7,5 $\mu\text{m}$	8 $\mu\text{m}$	230 $\mu\text{m}$
Extinción en el punto de medición (a 340 nm)	0,58	2,78	1,06
Extinción (a 340 nm)/ $\mu\text{m}$	0,077	0,35	0,0046

5

La determinación de los valores de extinción de la respectiva capa se realizó para la capa antirallado (A) sobre cuarzo, para la capa de protección UV (B) mediante una lámina de coextrusión sin protección UV en el policarbonato (C) y para la capa de policarbonato (C) protegida frente a UV en una lámina de coextrusión sin protección UV en la capa de protección UV (B). Se midió la transmisión de las muestras en un PELambda900 (bola de fotómetro 0°/difuso/procedimiento: MM50002). A continuación se calculó la extinción a 340 nm y se indicó según la ley de Lambert-Beer para los respectivos espesores de capa.

10

Examen de la adherencia del sistema multicapa basado en el sustrato de PC:

Se llevaron a cabo los siguientes ensayos de adherencia a.) desprendimiento de cinta adhesiva (cinta adhesiva usada 3M 898) sin y con corte reticular (análogo a la norma ISO 2409 o ASTM D 3359); b.) desprendimiento de cinta adhesiva después de 4 h de almacenamiento en agua hirviendo; c.) desprendimiento de cinta adhesiva después de 10 días de almacenamiento en agua caliente aproximadamente a 65 °C (de forma análoga a la norma ISO 2812-2 y ASTM 870-02) y todos se superaron, es decir, no se produjo ningún tipo de desprendimiento de revestimiento o una capa del compuesto de capas (valoración 0 de acuerdo con la norma ISO 2409 o 5B de acuerdo con la norma ASTM D 3359).

15

Examen del compuesto multicapa después de 7000 h de exposición a la intemperie a 0,75 W/m<sup>2</sup>/nm a 340 nm:

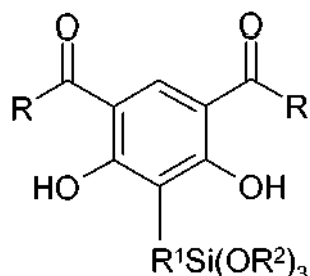
Se expuso a la intemperie en un Ci5000 de la empresa Atlas con una intensidad de radiación de 0,75 W/m<sup>2</sup>/nm a 340 nm en un ciclo de seco/húmedo de 102:18. Como filtros se seleccionaron boro/boro (filtrado de luz diurna) la temperatura del panel negro era 70 ( $\pm$ 2) °C y la temperatura ambiente de muestra ascendió a 55 ( $\pm$ 2) °C (ciclo seco) basándose en la norma ASTM G 155.

20

## REIVINDICACIONES

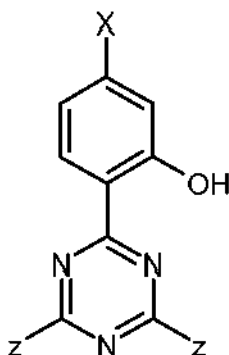
1. Un artículo multicapa que comprende una primera capa (A), una segunda capa (B), una tercera capa (C) y una cuarta capa (D), siendo la primera capa (A) una capa antirradiado que posee una extinción de al menos 0,2 a 340 nm, que contiene un absorbedor UV de fórmula (I)

5



en la que R significa un resto aromático monocíclico o policíclico sustituido o no sustituido, R<sup>1</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> ramificado o no ramificado y R<sup>2</sup> un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> ramificado o no ramificado,

10 la segunda capa (B) es una capa de poliácridato que contiene metacrilato de alquilo como constituyente de monómero y que posee una extinción de al menos 2 a 340 nm, que contiene un absorbedor UV de fórmula (II)



en la que

15 X significa OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup>; OCH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>OR<sup>1</sup> o OCH(R<sup>2</sup>)COOR<sup>3</sup>, a este respecto R<sup>1</sup> representa en cada caso alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>13</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub> o alquilo -CO-C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>, R<sup>2</sup> es H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> y R<sup>3</sup> significa alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub> y

Z independientemente entre sí significa en cada caso un fenilo o un bifenilo no sustituidos o sustituidos una o varias veces con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>,

y

20 la tercera capa (C) contiene un policarbonato estabilizado a UV y la cuarta capa (D) contiene un policarbonato estabilizado a UV dado el caso, estando presente las capas B) y C) en forma de una lámina coextruida o de dos láminas laminadas.

2. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, presentando la capa (A) una extinción de al menos 0,3 a 340 nm.

25 3. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, siendo la capa (A) a base de barnices de siloxano de sol-gel y presentando una extinción entre 0,2 y 4 a 340 nm.

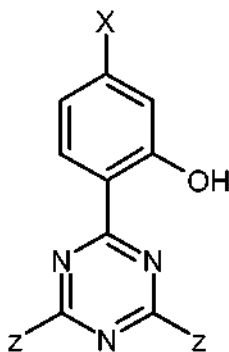
4. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, presentando la capa (B) una extinción de 2 a 9 a 340 nm.

5. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, estando seleccionado el absorbedor UV de fórmula (I) de 4,6-dibenzoil-2-(3-trialcoxisililalquil)-resorcinol y 4,6-dibenzoil-2-(3-trietoxisililpropil)resorcinol.

30 6. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, en donde en la fórmula (II) X representa OR<sup>1</sup>, R<sup>1</sup> representa CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> y Z representa bifenilo.

7. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, estando contenida al menos una capa adicional seleccionada de (E) y (F) o una capa (G), siendo (E) otra capa de protección UV a base de acrilato de alquilo que contiene un estabilizante UV, (F) una capa antirradiado y (G) una capa antirradiado estabilizada a UV.

8. Artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 7, conteniendo la capa (E) un absorbedor UV de formula II



en la que

- 5 X significa  $\text{OCH}(\text{R}^2)\text{COOR}^3$   
 $\text{R}^2 = \text{CH}_3$  y  $\text{R}^3 = \text{C}_8\text{H}_{17}$  y Z significa bifenilo.

9. Procedimiento para la fabricación de un artículo multicapa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** la segunda y la tercera capas (B y C) se inyectan por detrás en forma de una lámina coextruída o dos láminas laminadas en la siguiente etapa con la capa D) que contiene un policarbonato dado el caso estabilizado a UV y a continuación se dota de la capa (A) mediante inundación, inmersión, pulverización, aplicación con cilindro o proyección.
- 10