

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 694 166**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/20 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.04.2015 PCT/EP2015/059140**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.11.2015 WO15165871**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.04.2015 E 15719681 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.08.2018 EP 3137296**

54 Título: **Película de múltiples capas y uso de la misma**

30 Prioridad:

29.04.2014 EP 14166340

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

18.12.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**KAGAWA, TADASHI y
BABA, HIROSHI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 694 166 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

Película de múltiples capas y uso de la misma

5 La presente invención se refiere a una película de múltiples capas para la aplicación a una superficie de metal o plástico, que comprende una capa protectora (A) como primera capa, que es una película de poli(metacrilato de alquilo) que comprende al menos un estabilizador de luz de amina impedida y al menos dos absorbentes de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina diferentes como se define posteriormente, una capa (B) de barrera, una capa base (C), una capa adhesiva (D) como última capa, y en la que la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un pigmento, así como al uso de las películas de múltiples capas como se define posteriormente para la aplicación a la superficie de un automóvil.

10 Para mejorar el aspecto visual de tales superficies se ha vuelto popular el uso de películas decorativas. El pintado por pulverización es el método tradicional de aplicación de un acabado de pintura. Sin embargo, el pintado por pulverización de partes de automóviles es caro y es muy poco adecuado para partes superficiales de plástico, que se han vuelto cada vez más populares en la industria del automóvil. Además, la tendencia en la industria del automóvil se aleja de la producción de gran volumen de unos pocos modelos a la producción de pequeño volumen de numerosos modelos, incluyendo procesos muy escasos de modelos especiales. También se desea la diferenciación de estilo entre los numerosos modelos.

15 El uso de películas decorativas, especialmente como reemplazo de las placas tradicionales (aplicadas habitualmente mediante impresión por pulverización) pueden dar impresiones de color individual, color múltiple y texturas superficiales versátiles y se pueden adaptar fácilmente a necesidades variables, que pueden existir, por ejemplo, debido a un gran número de modelos, modelos especiales, o incluso modelos individuales.

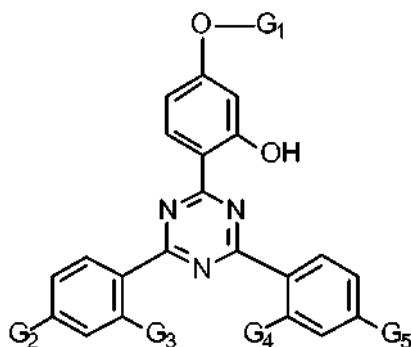
20 Las propiedades deseables para tales películas incluirían alta resistencia a la intemperie, alta resistencia térmica, alta fotoestabilidad, alta resistencia química, alta resistencia a los disolventes, alta resistencia al agua y alta resistencia a la abrasión. Las películas decorativas tendrían la mayoría de las propiedades que tienen las pinturas actuales. Sin embargo, las películas decorativas actuales disponibles en el mercado no incluyen todas estas propiedades, especialmente con respecto a la resistencia a la intemperie. Además de estas propiedades, las películas decorativas tendrían suficiente elongación para cubrir superficies complejas de automóviles y serían adherentes durante un periodo mayor del tiempo de vida de tales automóviles. Además, las películas también tendrían una buena flexibilidad y sería posible pigmentar tales películas sin perjudicar las otras propiedades deseables de las películas. En general, la durabilidad de las películas sería tan alta como fuera posible.

30 Por otra parte, es deseable reducir la emisión de CO₂ y compuestos orgánicos volátiles (VOC), lo que se puede conseguir mediante el reemplazo de las lacas tradicionales.

Por lo tanto, existe la necesidad de tales películas, especialmente aquellas que tengan propiedades mejoradas.

El documento de Patente US 2013/112272 desvela películas que difieren de las de la presente invención con respecto a los absorbentes de UV que se usan.

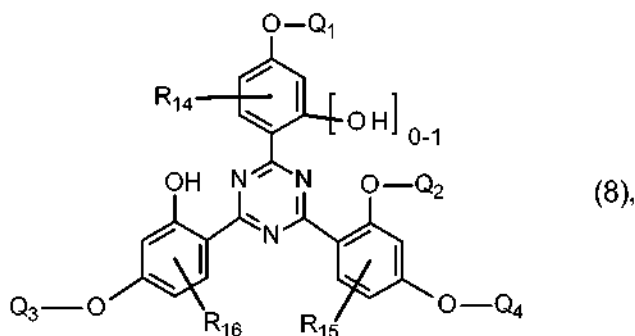
35 La presente invención se refiere a una película de múltiples capas para la aplicación a una superficie de metal o plástico, que comprende una capa protectora (A) como primera capa, que es una película de poli(metacrilato de alquilo) que comprende al menos un fotoestabilizador de amina impedida y al menos dos absorbentes de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina seleccionados entre los compuestos de fórmulas (7) y (8)



(7),

en la que G₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados entre el grupo que consiste en -OH, alqueniloxi C₂-C₁₈, -C(O)OL₁ y -OC(O)L₂ siendo L₁ y L₂ independientemente alquilo C₁-C₁₈; alquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno o hidroxialquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno; G₂, G₃, G₄ y G₅ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄;

5



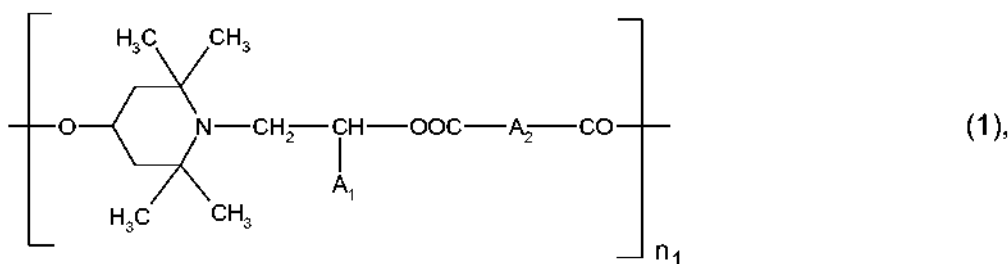
en la que Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados entre el grupo que consiste de -OH, alqueniloxi C₂-C₁₈, -C(O)OY₁ y -OC(O)Y₂ siendo Y₁ e Y₂ independientemente alquilo C₁-C₁₈; alquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno o hidroxialquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno, y R₁₄, R₁₅ y R₁₆ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;

10

una capa (B) de barrera,
una capa base (C),
una capa adhesiva (D) como última capa, y en la que
la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un pigmento.

15 Los fotoestabilizadores de amina impedida preferentes son los que tienen un peso molecular de más de 200 g/mol, preferentemente más de 500 g/mol, especialmente más de 1000 g/mol, y más preferentemente de más de 1000 hasta 100.000 g/mol, por ejemplo hasta 50.000 g/mol. Un peso molecular de 1500 a 15.000 g/mol es especialmente preferente.

Se da preferencia a fotoestabilizadores de amina impedida, que son compuestos de fórmula (1)



20

en la que A₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
A₂ es un enlace directo o alquileno C₁-C₁₀, y
n₁ es un número de 2 a 50;

o compuestos de fórmula (2)



en la que

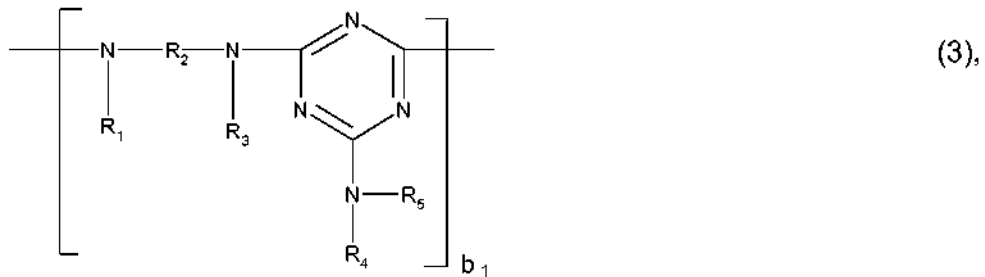
- 5 E₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O·, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈ sustituido con hidroxilo, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈,
 m₁ es 1, 2 o 4,
 si m₁ es 1, E₂ es alquilo C₁-C₂₅, un grupo de fórmula -C(CH₃)=CH₂, o un grupo de fórmula (2a)



- 10 en la que E₃ es como se define para E₁,
 si m₁ es 2, E₂ es alqueno C₁-C₁₄ o un grupo de fórmula (2b)



- 15 en la que E₄ es alquilo C₁-C₁₀ o alqueno C₂-C₁₀, E₅ es alqueno C₁-C₁₀, y E₆ y E₇ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, ciclohexilo o metilciclohexilo, y si m₁ es 4, E₂ es alcanotetraílo C₄-C₁₀; o compuestos de fórmula (3)



en la que

- 20 R₁, R₃, R₄ y R₅ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, fenilo que está sustituido con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; fenilalquilo C₇-C₉, fenilalquilo C₇-C₉ que está sustituido en el radical fenilo con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; o un grupo de fórmula (3a)

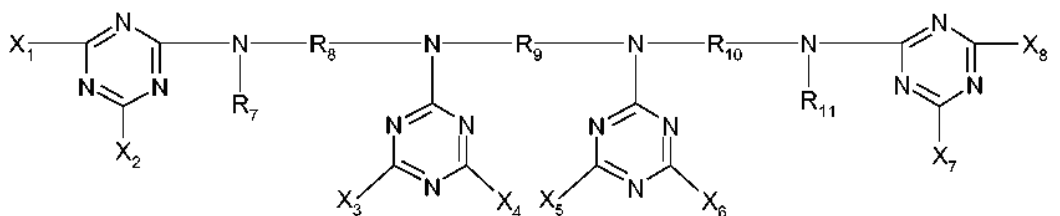


R₂ es alquileo C₂-C₁₈, cicloalquileo C₅-C₇ o alquileo C₁-C₄di(cicloalquileo C₅-C₇), o los radicales R₁, R₂ y R₃, junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, o

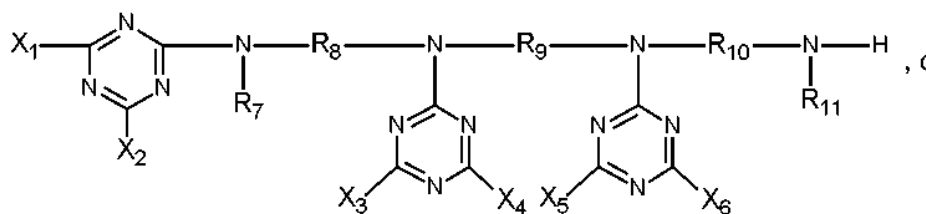
5 R₄ y R₅, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, R₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O-, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈, y b₁ es un número de 2 a 50,

con la condición de que al menos uno de los radicales R₁, R₃, R₄ y R₅ sea un grupo de fórmula (3a);

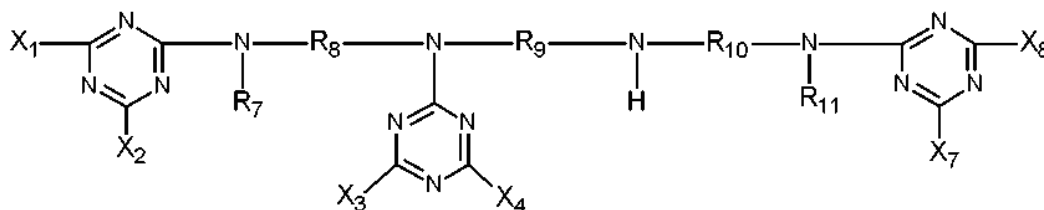
10 o compuestos de fórmula (4), (5) o (6)



(4)



(5)



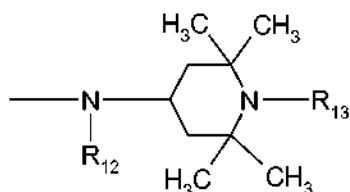
(6)

en la que

R₇ y R₁₁ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂,

R₈, R₉ y R₁₀ independientemente entre sí son alquileo C₂-C₁₀, y

15 X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ independientemente entre sí son un grupo de fórmula (4a),



(4a),

5 en la que R₁₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, fenilo sustituido con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀, fenilalquilo C₇-C₉, fenilalquilo C₇-C₉ que está sustituido en el radical fenilo con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; o un grupo de fórmula (3a) como se ha definido anteriormente, y R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O·, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alquenilo C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈.

10 Algunos ejemplos de alquilo que tiene hasta 25 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo y eicosilo. Una de las definiciones preferentes de E₁, R₆ y R₁₃ es alquilo C₁-C₄, especialmente metilo.

15 Algunos ejemplos de alcoxi que tiene hasta 18 átomos de carbono son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, pentoxi, isopentoxi, hexoxi, heptoxi, octoxi, deciloxi, dodeciloxi, tetradeciloxi, hexadeciloxi y octadeciloxi. Uno de los significados preferentes de E₁ es octoxi y uno de los significados preferentes de R₆ es propoxi.

Algunos ejemplos de cicloalquilo C₅-C₁₂ son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo. Es preferente cicloalquilo C₅-C₈, especialmente ciclohexilo.

Cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄ es, por ejemplo, metilciclohexilo o dimetilciclohexilo.

20 Algunos ejemplos de cicloalcoxi C₅-C₁₂ son ciclopentoxi, ciclohexoxi, cicloheptoxi, ciclooctoxi, ciclodeciloxi y ciclododeciloxi. Es preferente cicloalcoxi C₅-C₈, en particular ciclopentoxi y ciclohexoxi.

Fenilo sustituido con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀ es, por ejemplo, metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, terc-butilfenilo o 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo.

Algunos ejemplos de fenilalquilo C₇-C₉ son bencilo y feniletilo.

25 Fenilalquilo C₇-C₉ que está sustituido en el radical fenilo con -OH y/o con alquilo que tiene hasta 10 átomos de carbono es, por ejemplo, metilbencilo, dimetilbencilo, trimetilbencilo, terc-butilbencilo o 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilo.

Algunos ejemplos de alquenilo que tiene hasta 10 átomos de carbono son alilo, 2-metalilo, butenilo, pentenilo y hexenilo. Alilo es preferente. Preferentemente, el átomo de carbono en la posición 1 está saturado.

30 Algunos ejemplos de acilo que contiene no más de 8 átomos de carbono son formilo, acetilo, propionilo, butirilo, pentanoílo, hexanoílo, heptanoílo, octanoílo, acrilóilo, metacrilóilo y benzoílo. Son preferentes alcanóilo C₁-C₈, alquenilo C₃-C₈ y benzoílo. Acetilo y acrilóilo son especialmente preferentes.

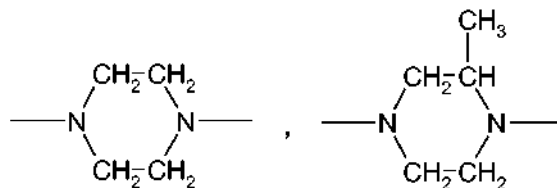
Algunos ejemplos de alquilenos que tiene hasta 18 átomos de carbono son metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, 2,2-dimetiltrimetileno, hexametileno, trimetilhexametileno, octametileno y decametileno.

Un ejemplo de alcanotetraílo C₄-C₁₀ es 1,2,3,4-butanotetraílo.

35 Un ejemplo de cicloalquilenos C₅-C₇ es ciclohexileno.

Un ejemplo de alquilenos C₁-C₄di(cicloalquilenos C₅-C₇) es metilendiciclohexileno.

Cuando los radicales R₁, R₂ y R₃, junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, este anillo es, por ejemplo



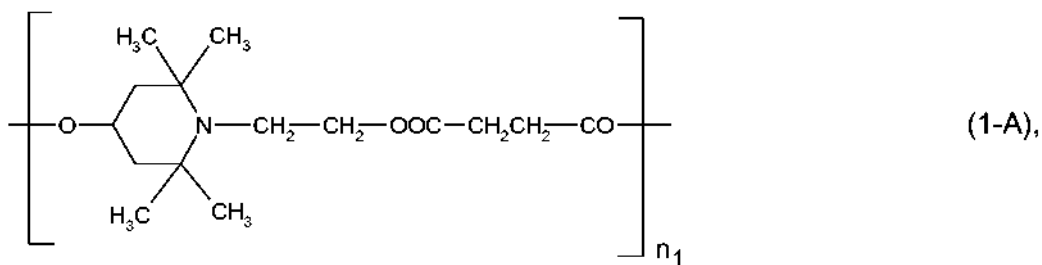
Es preferente un anillo heterocíclico de 6 miembros.

5 Cuando los radicales R₄ y R₅, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, este anillo es, por ejemplo 1-pirrolidilo, piperidino, morfolino, 1-piperazinilo, 4-metil-1-piperazinilo, 1-hexahidroazepinilo, 5,5,7-trimetil-1-homopiperazinilo o 4,5,5,7-tetrametil-1-homopiperazinilo. Morfolino es particularmente preferente.

n₁ es preferentemente un número de 2 a 25, en particular de 2 a 20.

b₁ es preferentemente un número de 2 a 25, en particular de 2 a 20.

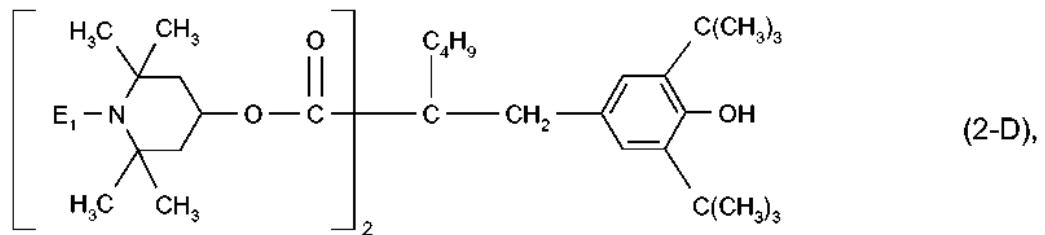
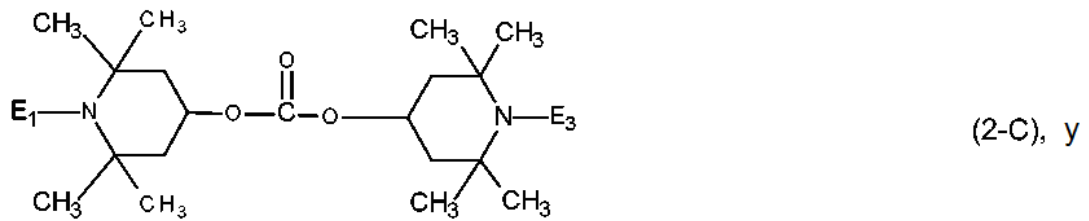
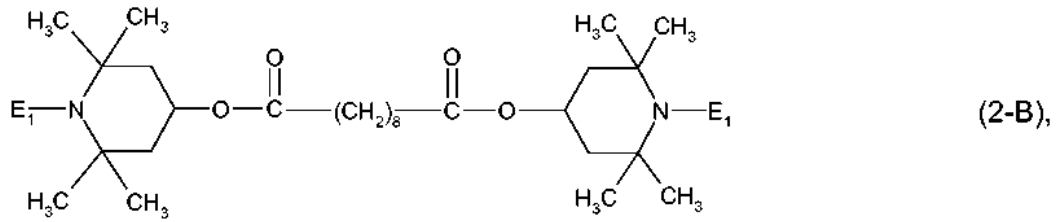
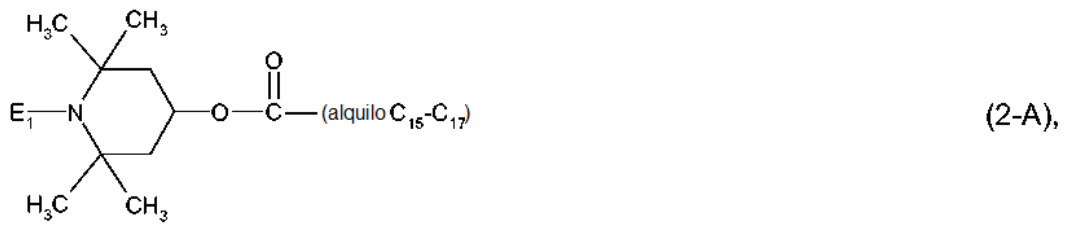
Es preferente como compuesto de fórmula (1) el compuesto de fórmula



10

en la que n₁ es un número de 2 a 20.

Son preferentes como compuesto de fórmula (2) los compuestos de fórmulas

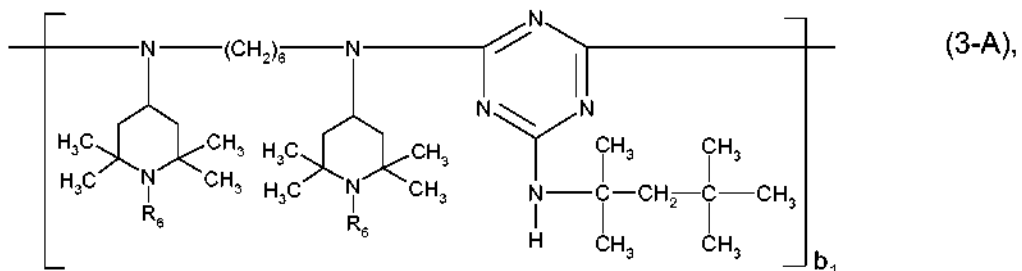


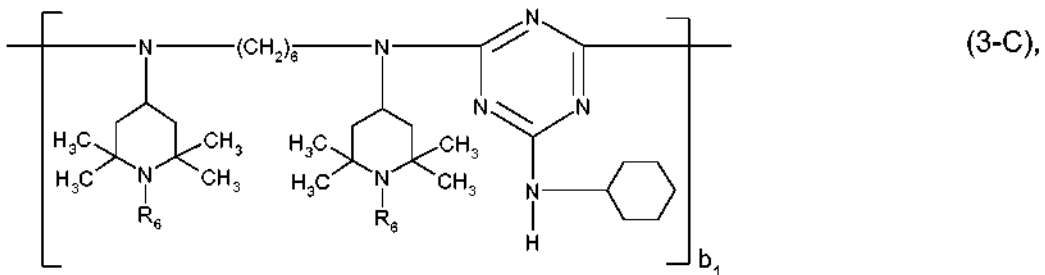
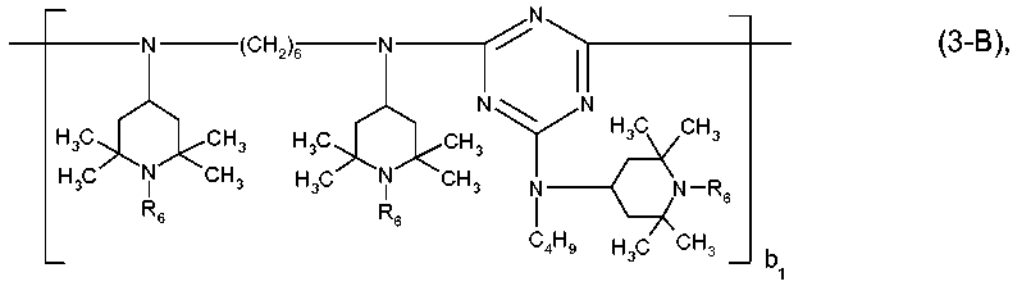
en las que E₁ y E₃ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O-, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈.

5 Además, son compuestos preferentes de fórmula (2) aquellos en los que

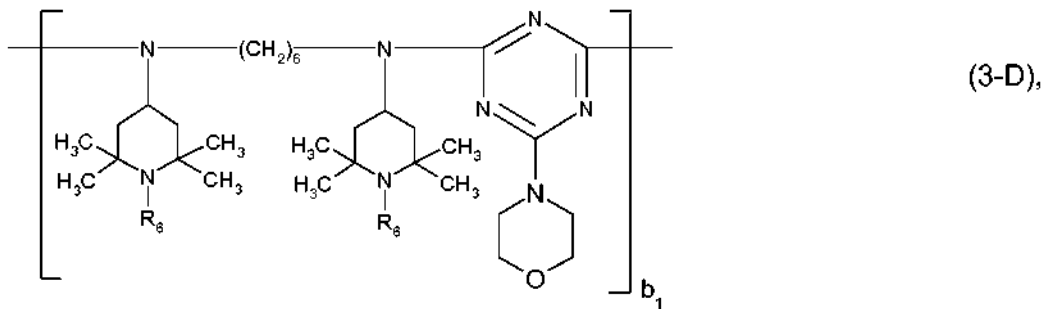
- m₁ es 1, E₁ es alcoxi C₁-C₁₈ o alcoxi C₁-C₁₈ sustituido con hidroxilo y E₂ es alquilo C₁-C₂₅;
- m₁ es 1, E₁ es hidrógeno o metilo y E₂ es un grupo de fórmula -C(CH₃)=CH₂.

Son preferentes como compuesto de fórmula (3) los compuestos de fórmulas



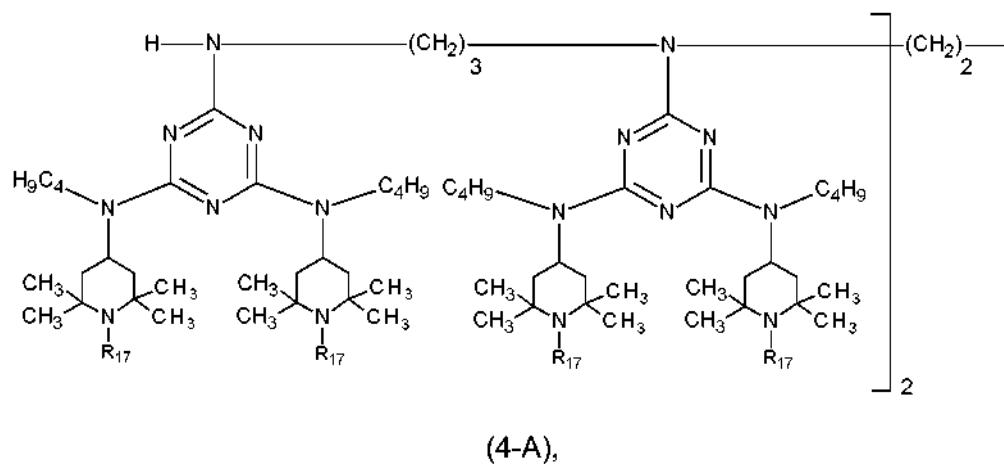


y



5 en las que b_1 es un número de 2 a 20 y R_6 es hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , O, -OH, -CH₂CN, alcoxi C_1-C_{18} , cicloalcoxi C_5-C_{12} , alquenoilo C_3-C_6 , fenilalquilo C_7-C_9 sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C_1-C_4 ; o acilo C_1-C_8 .

Es preferente como compuesto de fórmula (4) el compuesto de fórmula



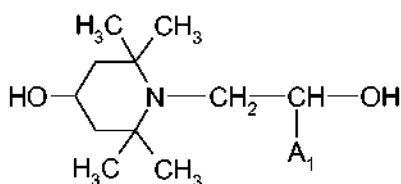
en la que R_{17} tiene uno de los significados de R_6 .

Son preferentes como compuestos de fórmulas (5) y (6) aquellos en los que R₇ y R₁₁ son hidrógeno,

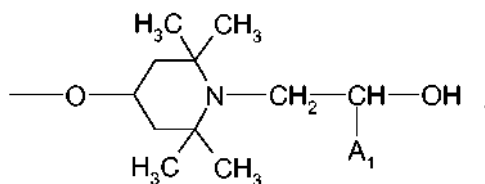
R₈, R₉ y R₁₀ independientemente entre sí son alquileo C₂-C₃, y
 X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ independientemente entre sí son un grupo de fórmula (4a), en la que R₁₂ es butilo y
 R₁₃ es alcoxi C₁-C₁₈ o cicloalcoxi C₅-C₁₂.

- 5 El significado de los grupos terminales que saturan las valencias libres en los compuestos de fórmula (1), incluyendo los de fórmula (1-A), y los compuestos de fórmula (3), incluyendo los de fórmulas (3-A), (3-B), (3-C) y (3-D), depende del proceso que se usa para su preparación. Los grupos terminales también se pueden modificar después de su preparación.

Si los compuestos de fórmula (1) se preparan, por ejemplo, por reacción de un compuesto de fórmula

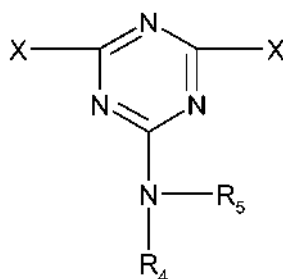


en la que A₁ es hidrógeno o metilo, con un diéster de ácido dicarboxílico de fórmula Y-OOC-A₂-COO-Y, en la que Y es, por ejemplo, metilo, etilo o propilo, y A₂ es como se ha definido anteriormente, el grupo terminal unido al radical 2,2,6,6-tetrametil-4-oxipiperidin-1-ilo es hidrógeno o -CO-A₂-COO-Y, y el grupo terminal unido al radical diacilo es -O-Y o

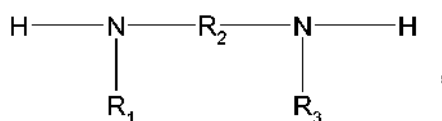


Los grupos terminales preferentes para el compuesto de fórmula (1), incluyendo los de fórmula (1-A), son hidrógeno y metoxi, etoxi y propoxi, especialmente hidrógeno y metoxi.

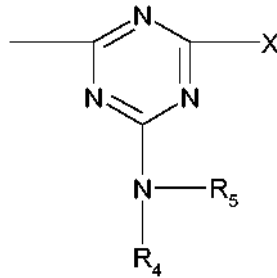
Si los compuestos de fórmula (3) se preparan por reacción de un compuesto de fórmula



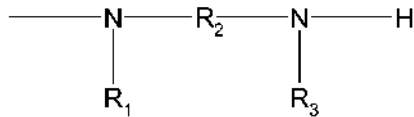
en la que X es, por ejemplo, halógeno, en particular cloruro, y R₄ y R₅ son como se ha definido anteriormente, con un compuesto de fórmula



en la que R₁, R₂ y R₃ son como se ha definido anteriormente, el grupo terminal unido al radical diamino es hidrógeno o

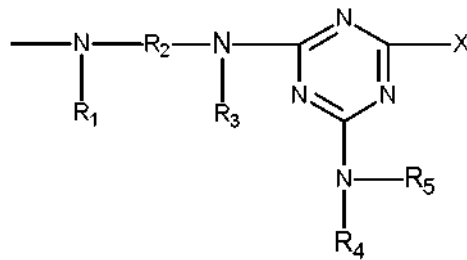


y el grupo terminal unido al radical triazina es X,



5

o

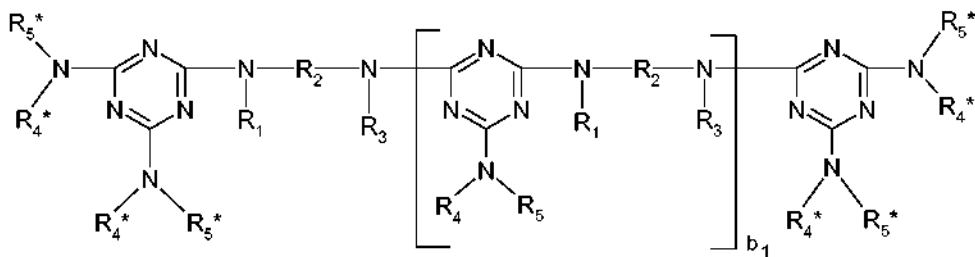


10

Si X es halógeno, es ventajoso reemplazar este, por ejemplo, por -OH o un grupo amino cuando se completa la reacción. Algunos ejemplos de grupos amino que se pueden mencionar son pirrolidin-1-ilo, morfolino, -NH₂, -N(alquilo C₁-C₈)₂ y -NR(alquilo C₁-C₈), en el que R es hidrógeno o un grupo de fórmula (3a).

Esto se aplica del mismo modo los compuestos de fórmulas (3-A), (3-B), (3-C) y (3-D).

Los compuestos de fórmula (3) también incluyen los compuestos de fórmula



15

en la que R₁, R₂, R₃, R₄, R₅ y b₁ son como se ha definido anteriormente y R₄* tiene uno de los significados de R₄ y R₅* tiene uno de los significados de R₅.

El fotoestabilizador de amina impedida de fórmula (1) es más preferentemente TINUVIN® 622.

ES 2 694 166 T3

El fotoestabilizador de amina impedida de fórmula (2) es más preferentemente TINUVIN® 123, TINUVIN® 144, TINUVIN® 765, TINUVIN® 770, ADK STAB® LA-81, 82 o 87.

El fotoestabilizador de amina impedida de fórmula (3) es más preferentemente TINUVIN® NOR 371, CHIMASSORB® 944 o CHIMASSORB® 2020, especialmente TINUVIN® NOR 371.

- 5 El fotoestabilizador de amina impedida de fórmula (4) es más preferentemente CHIMASSORB® 119.

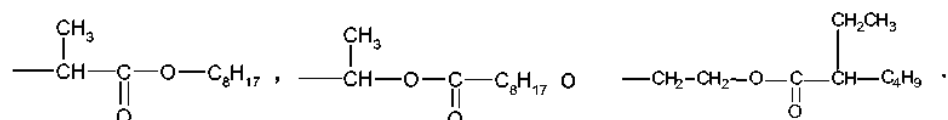
Los fotoestabilizadores de amina impedida de fórmulas (5) y (6) son más preferentemente FLAMESTAB® NOR 116.

Son especialmente preferentes como fotoestabilizadores de amina impedida los de fórmulas (1), (2), (3), (4), (5) y (6), más preferentemente los de fórmulas (2), (3) y (4), y especialmente los de fórmula (3). En lo que respecta a cada una de estas fórmulas, se aplican las definiciones y las preferencias que se han dado anteriormente.

- 10 La actividad de tales fotoestabilizadores de amina impedida, especialmente los de tipo NOR, no se ve influida por el entorno externo tal como lluvia ácida y el entorno interno tal como desorción de cloruro del cloruro de polivinilideno. Además, tales fotoestabilizadores de amina impedida pueden proporcionar estabilidad térmica a las películas durante el tiempo de vida de los automóviles.

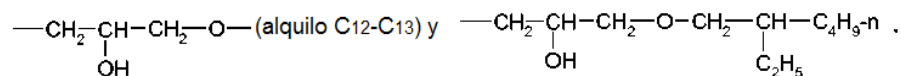
- 15 Algunos ejemplos de alquilo C₁-C₁₈ en las fórmulas (7) y (8) son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, terc-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isoheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo y octadecilo. Es particularmente preferente alquilo C₁-C₈, por ejemplo metilo, n-butilo, terc-butilo, n-hexilo, 2-etilhexilo o una mezcla isómera de octilos.

- 20 Los ejemplos preferentes de alquilo C₁-C₁₈, preferentemente alquilo C₂-C₁₈, sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados entre el grupo que consiste en -OH, alqueniloxi C₂-C₁₈, -C(O)OL₁ (o -C(O)OY₁) y -OC(O)L₂ (o -OC(O)Y₂) en las fórmulas (7) y (8) son 2-hidroxietilo,



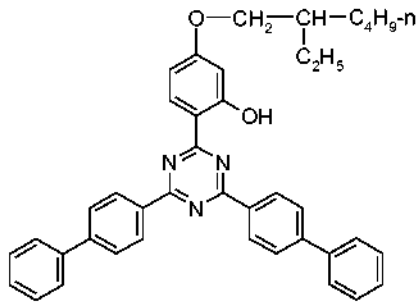
Un ejemplo de alquilo C₃-C₅₀ interrumpido con uno o más oxígenos es -(CH₂CH₂-O)₃-CH₃.

- 25 Los ejemplos preferentes de hidroxialquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno en las fórmulas (7) y (8) son

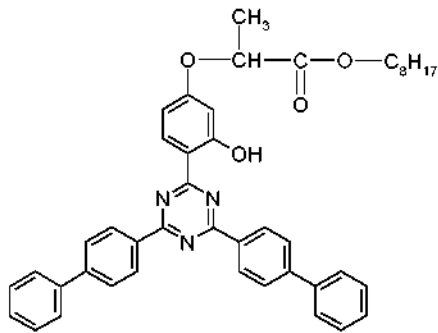


Un ejemplo preferente de fenilo sustituido con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄ en la fórmula (7) es 2,4-dimetilfenilo.

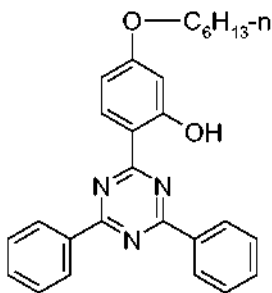
El compuesto de fórmula (7) es preferentemente un compuesto de fórmula



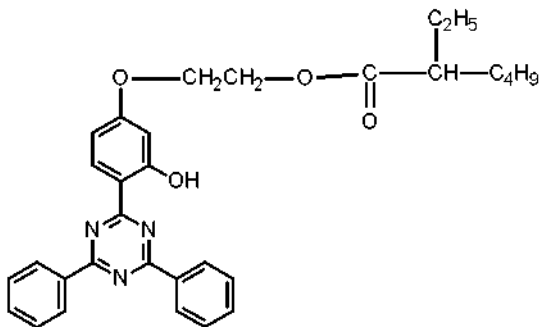
(7-A),



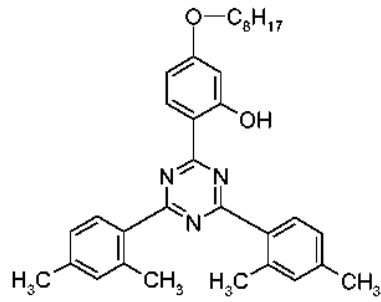
(7-B),



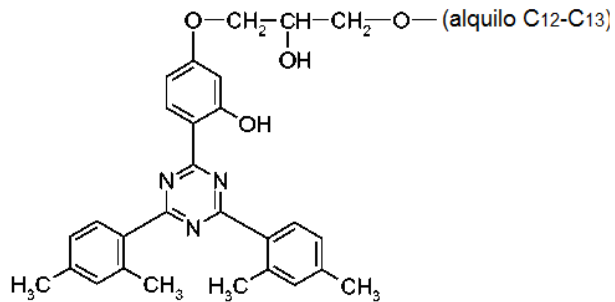
(7-C),



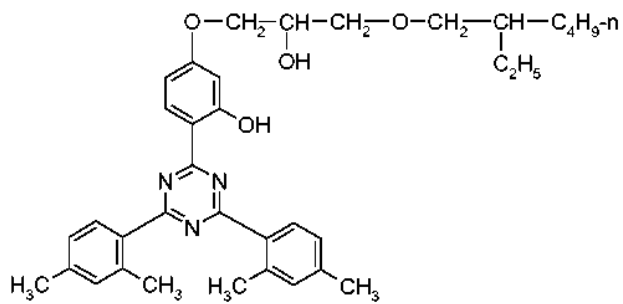
(7-D),



(7-E),



(7-F) o

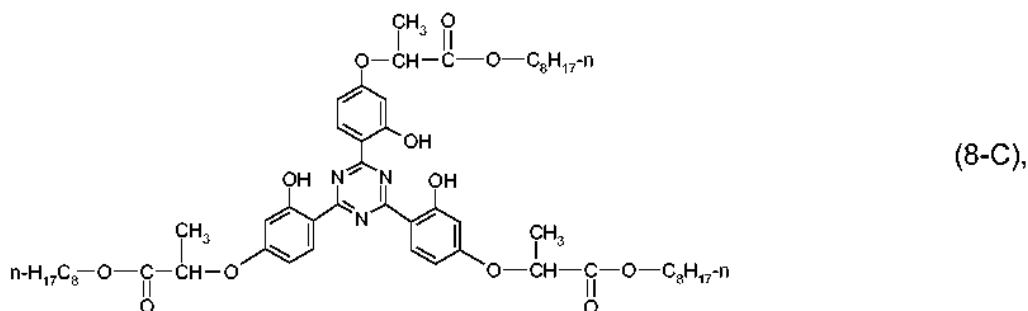
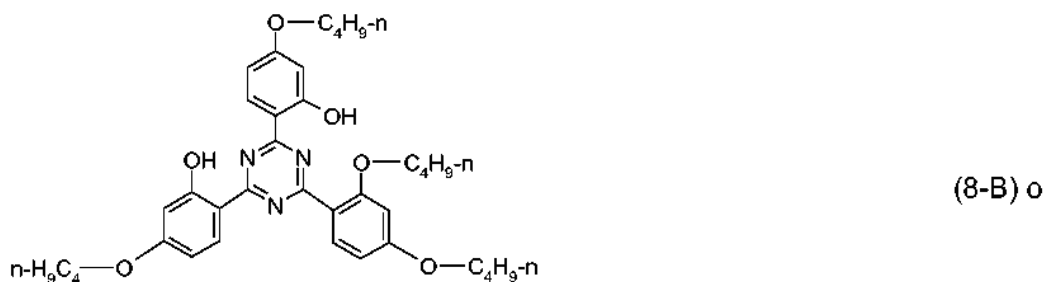
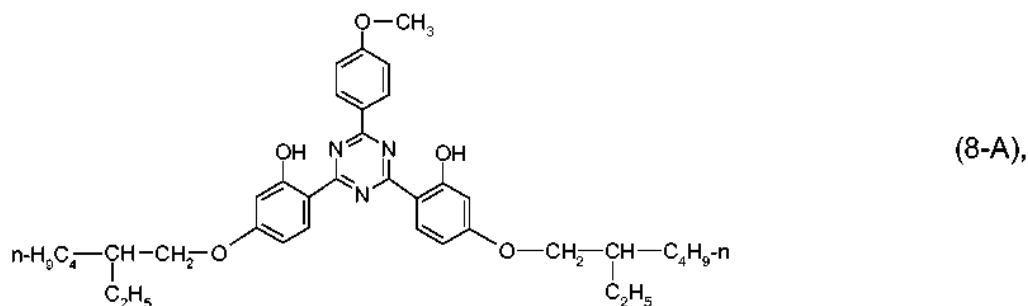


(7-G).

Más preferentemente, el compuesto de fórmula (7) es un compuesto de fórmulas (7-A) a (7-D), especialmente un compuesto de fórmula (7-C).

5 Algunos compuestos interesantes disponibles en el mercado de fórmula (7) son TINUVIN® 479, TINUVIN® 1600, TINUVIN® 1577 y ADK STAB® LA-46.

El compuesto de fórmula (8) es preferentemente un compuesto de fórmula



especialmente un compuesto de fórmula (8-B).

Un compuesto interesante disponible en el mercado de fórmula (8) es TINUVIN® 460.

Un absorbente de UV interesante disponible en el mercado adicional es ADK STAB® LA-1000.

- 5 Es preferente que la capa protectora (A) comprenda al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (7) y al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (8), en donde se aplican las definiciones y las preferencias anteriores.

- 10 Un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (8) absorbe a una longitud de onda relativamente larga del ultravioleta, mientras que la absorción de otros componentes de las películas, tales como cloruro de polivinilideno, poliuretano y algunos pigmentos, son débiles en tales longitudes de onda.

Los compuestos de fórmulas (1) a (8) que se han descrito anteriormente se conocen básicamente o están disponibles en el mercado, y se pueden preparar de acuerdo con procesos conocidos.

- 15 Como pigmentos, se pueden usar pigmentos inorgánicos u orgánicos convencionales, tales como los que se dan en "Gächter/Müller: Plastics Additives Handbook, 3rd Edition, Hanser Publishers, Munich Vienna N. Y.", páginas 647 a 659, puntos 11.2.1.1 a 11.2.4.2.

Algunos ejemplos de pigmentos inorgánicos son dióxido de titanio, óxido de cinc, negro de humo, sulfuro de cadmio, seleniuro de cadmio, óxido de cromo, óxido de hierro, óxido de plomo, vanadato de bismuto y óxidos metálicos mixtos tales como óxido de Ni/Sb/Ti, óxido de Cr/Sb/Ti, óxido de Mn/Sb/Ti, óxido de Sn/Zn/Ti, óxido de Zn/Fe, óxido de Fe/Cr, óxido de Co/Al, óxido de Co/Al/Cr, óxido de Co/Ti/Ni/Zn, óxido de Co/Cr/Fe/Mn, pigmentos perlescentes y

metálicos, etc.

Algunos ejemplos de pigmentos orgánicos son pigmentos azoicos, especialmente pigmentos diazoicos, antraquinonas, ftalocianinas, tetracloroisoidolinonas, quinacridonas, isoindolinas, quinoftalonas, pteridinas, perilenos, pirrolopirroles, pigmentos de cristal líquido, etc.

- 5 La capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un pigmento, siendo preferente que cada una de la capa (B) de barrera y la capa base (C) comprenda al menos un pigmento.

Los poli(metacrilatos de alquilo) de la capa protectora (A) son preferentemente homo, co o terpolímeros, especialmente homo o copolímeros, y preferentemente contienen ésteres de alquilo C₁-C₁₀ de ácido metacrílico o ácido acrílico como unidad monomérica, o las mezclas de los mismos. Los ésteres de alquilo C₁-C₄ de ácido metacrílico son preferentes. El metacrilato de metilo es particularmente preferente, y se emplea preferentemente en cantidades de un 50 a un 100 % en peso, especialmente de un 80 a un 100 % en peso de las mezclas de monómero anteriores. Los co y/o terpolímeros, si los hubiera, se eligen preferentemente entre ésteres de alquilo de ácido acrílico; los ésteres de alquilo C₁-C₈ son preferentes, que se emplean preferentemente en cantidades de 0 a un 50 % en peso, especialmente de 0 a un 20 % en peso de las mezclas de monómero anteriores. Algunos ejemplos de ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido acrílico son acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de pentilo, acrilato de hexilo, acrilato de octilo y acrilato de 2-etilhexilo. Son particularmente preferentes los poli(metacrilatos de metilo), especialmente aquellos con un contenido de monómero de metacrilato de metilo de un 80 a un 100 % en peso, preferentemente de un 90 a un 100 % en peso y opcionalmente de 0 a un 20 % en peso, preferentemente de 0 a un 10 % en peso de ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido acrílico. Además de los poli(metacrilatos de alquilo), la capa protectora (A) puede contener un polímero basado en dieno. Tales polímeros basados en dieno son preferentemente los que comprenden de un 20 a un 100 % en peso de unidades de monómero de 1,3-butadieno o de 0 a un 70 % en peso de otras unidades monoméricas, y lo más preferentemente los que comprenden de un 50 a un 100 % en peso de unidades de monómero de 1,3-butadieno y de 0 a un 50 % en peso de otras unidades monoméricas. Algunos ejemplos de tales otras unidades monoméricas son estireno y los derivados del mismo, tales como estireno, alfa-metilestireno y p-metilestireno; compuestos aromáticos de vinilo, tales como viniltolueno; ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido acrílico tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo; ésteres de alquilo C₁-C₈ de ácido metacrílico tales como metacrilato de metilo y metacrilato de etilo.

30 La capa protectora (A) comprende preferentemente de 0 a un 50 % en peso, especialmente de un 1 a un 50 % en peso y más preferentemente de un 5 a un 50 % en peso de polímeros basados en dieno, basado en el peso total de la capa protectora (A).

35 La capa protectora (A) es preferentemente transparente y se usa para proteger las otras capas, especialmente frente a las condiciones ambientales, tales como el efecto perjudicial de la luz del sol. La capa protectora (A) está presente preferentemente en forma de una película, especialmente una película que tiene un espesor de 10 a 200 µm, preferentemente de 20 a 200 µm y más preferentemente de 20 a 100 µm.

La capa protectora (A) contiene el fotoestabilizador o fotoestabilizadores de amina impedida preferentemente en una cantidad de un 0,005 a un 5 % en peso, en particular de un 0,01 a un 1 % en peso y especialmente de un 0,01 a un 1 % en peso, con respecto al peso de la capa protectora (A).

40 Además, la capa protectora (A) contiene los absorbentes de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina en una cantidad de un 0,01 a un 15 % en peso, en particular de un 0,1 a un 10 % en peso y especialmente de un 0,1 a un 5 % en peso, con respecto al peso de la capa protectora (A).

45 La capa (B) de barrera se usa preferentemente para reducir la permeabilidad a los gases y a la humedad, y es preferentemente una película de cloruro de polivinilideno, una película de copolímero de cicloolefina, una película de naftalato de polietileno o una película de polietileno o polipropileno, especialmente una película de polietileno o polipropileno. De acuerdo con una realización adicional de la presente invención, son preferentes una película de cloruro de polivinilideno, una película de copolímero de cicloolefina o una película de naftalato de polietileno.

La capa (B) de barrera está presente preferentemente en forma de una película, especialmente una película que tiene un espesor de 10 a 200 µm, preferentemente de 20 a 200 µm y más preferentemente de 20 a 100 µm.

50 La capa (B) de barrera puede contener pigmentos y, si así fuera, preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 20 % en peso, en particular de un 1 a un 20 % en peso y especialmente de un 1 a un 15 % en peso, con respecto al peso de la capa (B) de barrera. Además, también es posible que se impriman diseños complejos sobre la capa (B) de barrera.

Además, la capa (B) de barrera también puede contener al menos un fotoestabilizador de amina impedida. Si se usan, estos están presentes preferentemente en la capa (B) de barrera en una cantidad de un 0,005 a un 5 % en peso, en particular de un 0,01 a un 1 % en peso y especialmente de un 0,01 a un 1 % en peso, con respecto al peso de la capa (B) de barrera.

- 5 La capa base (C) es preferentemente una resina de poliuretano termoplástico. La capa base (C) está presente preferentemente en forma de una película, especialmente una película que tiene un espesor de 10 a 400 μm , preferentemente de 20 a 200 μm y más preferentemente de 100 a 200 μm .

10 Algunos ejemplos de resinas de poliuretano incluyen resinas obtenidas a llevar a cabo una reacción de polimerización por adición entre polihidroxicompuestos y compuestos de poliisocianato. Aquí, algunos ejemplos específicos de polihidroxicompuestos incluyen: poliéster polioles que contienen productos de reacción de condensación entre ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido adípico, ácido maleico, y otros ácidos polibásicos y etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, y otros polihidroxicompuestos; policaprolactona y otros poliéster polioles basados en lactona; policarbonato de hexilendiol, policarbonato de nonilendiol, policarbonato de ciclohexilendiol, policarbonato de metilciclohexilendiol, y otros policarbonato polioles; y polioxipropilenglicol, polioxietileno polioxipropilenglicol, polioxitetrametilenglicol, y otros poliéter polioles. También se incluyen además polioles acrílicos, derivados de aceite de ricino, y similares. Además, también se incluyen etilenglicol, propilenglicol, butanodiol, neopentilglicol, ciclohexanodimetanol, y también se incluyen otros hidroxicompuestos, y ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutanoico, y otros hidroxicompuestos que contienen grupos carboxilo. Algunos ejemplos de compuestos de poliisocianato incluyen diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de xileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dicitlohexilmetano, diisocianato de isoforona y bis(metilisocianato)ciclohexano.

La capa base (C) puede contener pigmentos y, si así fuera, preferentemente en una cantidad de un 0,5 a un 20 % en peso, en particular de un 1 a un 20 % en peso y especialmente de un 1 a un 15 % en peso con respecto al peso de la capa base (C). Además, también es posible que se impriman diseños complejos sobre la capa base (C).

- 25 Además, la capa base (C) también puede contener al menos un fotoestabilizador de amina impedida. Si se usan, estos están presentes preferentemente en la capa base (C) en una cantidad de un 0,005 a un 5 % en peso, en particular de un 0,01 a un 1 % en peso y especialmente de un 0,01 a un 1 % en peso, con respecto al peso de la capa base (C).

- 30 De acuerdo con una realización preferente, la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un plastificante. Tal plastificante se puede usar para mejorar la elongación de las películas, especialmente para la aplicación de las películas a superficies de formas complejas.

35 Algunos plastificantes adecuados incluyen, pero no se limitan a, ésteres de ftalato, así como adipatos, azelatos, fosfatos, y aceite epoxidado. Un plastificante usado habitualmente es ftalato de di(2-etilhexilo) (DOP). Otros plastificantes útiles incluyen fosfato de tricresilo, ftalato de dibutilo, sebacato de dibutilo, fosfato de tributilo, ésteres epoxidados, ftalato de dioctilo, fosfato de trioctilo, sebacato y adipato de dioctilo y diversos polímeros de bajo peso molecular tales como ésteres de polipropilenglicol. Además, se pueden usar plastificantes de tipo oligómero, tales como Joncryl ADP1200, y polímeros de poliacrilato de butilo.

Es preferente que los plastificantes se usen para la capa base (C) y opcionalmente para la capa (B) de barrera.

- 40 La capa adhesiva (D) puede ser cualquier adhesivo fundido en caliente, o extruido, basado en agua o en cualquier disolvente. La capa adhesiva se puede seleccionar, por ejemplo, entre adhesivos de poliuretano o poliacrílicos, o poliisobuteno. Son preferentes poliuretano y poliisobuteno, especialmente poliuretano. Algunos ejemplos de adhesivos de poliuretano son Dispercoll® U (disponible en Bayer MaterialScience AG) así como un adhesivo de poliuretano como se describe en el documento de Patente WO-A-2012/065966.

- 45 La capa adhesiva (D) se aplica preferentemente a la capa base (C) por revestimiento, y está presente preferentemente en forma de una película, especialmente una película que tiene un espesor de 1 a 100 μm , preferentemente de 1 a 50 μm y más preferentemente de 5 a 40 μm .

La película de múltiples capas de acuerdo con la presente invención se puede preparar por laminación de las capas (A), (B) y (C), y a continuación revestimiento de la capa base (C) con la capa adhesiva (D).

- 50 La laminación se puede llevar a cabo de acuerdo con métodos convencionales, donde las capas individuales se combinan entre sí mediante deposición al vacío, laminación, laminación por extrusión (laminación adhesiva, laminación en estado fundido, o laminación en estado fundido caliente). Es preferente llevar a cabo la laminación mediante laminación adhesiva, tal como mediante laminación por vía húmeda o seca (siendo posible usar los adhesivos dados anteriormente para la capa adhesiva (D)).

La capa adhesiva (D) se puede aplicar, por ejemplo, por medio de procesos de aplicación con rodillo en el proceso de laminación, o por medio de una boquilla en el proceso de laminación por extrusión.

Si se desea, cada una de las capas (A) a (D) puede contener además uno o más aditivos convencionales. Algunos ejemplos adecuados se enumeran a continuación.

5 1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y las mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilhidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxianisol, estearato de 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo, adipato de bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilo).

1.4. Tocoferoles, por ejemplo α -tocopherol, β -tocopherol, γ -tocopherol, δ -tocopherol y las mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

1.6. Alquilidenbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-(α -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-terc-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-(α -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-(α,α -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato] de etilenglicol, bis(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-terc-butil-4-metilfenilo]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. Compuestos de O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencilo éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilmercaptoacetato.

1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)malonato.

1.9. Compuestos aromáticos de hidroxibencilo, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)fenol.

1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletil)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-diciclohexil-4-hidroxibencil)isocianurato.

1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del éster de monoetilo del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxil-bencilfosfónico.

1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato de octilo .

1.13. Ésteres del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.14. Ésteres del ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxil-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidroxil-5-metilfenil)propioniloxil}-1,1-dimetiletyl]-2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]-undecano.

1.15. Ésteres del ácido β -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilglicol, tiodietilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

1.17. Amidas del ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetildiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propioniloxil)etyl]oxamida (Nau-gard®XL-1, suministrado por Uniroyal).

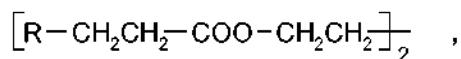
1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etyl-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-diciclohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoyl)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilamino-metilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, una mezcla de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de nonildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de dodecildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de isopropil/isohehexildifenilaminas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-butildifenilaminas mono y dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono y dialquiladas, una mezcla de terc-octil-fenotiazinas mono y dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

2. Absorbentes de UV y fotoestabilizadores

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxil-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxil-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidroxil-4'-octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetil-bencil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxil-5'-(2-octiloxicarboniletyl)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-

5 [2-(2-etilhexiloxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilhexiloxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidroxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilenglicol 300;



10 donde R = 3'-terc-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenilo, 2-[2'-hidroxi-3'-(α,α -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxi-benzofenonas, por ejemplo los 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi derivados.

15 2.3. Ésteres de ácidos benzoicos sustituidos y sin sustituir, por ejemplo salicilato de 4-terc-butil-fenilo, salicilato de fenilo, salicilato de octilfenilo, dibenzoilresorcinol, bis(4-terc-butilbenzoi)resorcinol, benzoi)resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de 2,4-di-terc-butilfenilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de hexadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de octadecilo, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxi-benzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenilo.

20 2.4. Acrilatos, por ejemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etilo, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctilo, α -carbometoxicinnamate metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metilo, α -ciano- β -metil-p-metoxi-cinamato de butilo, α -carbometoxi-p-metoxicinamato de metilo, N-(β -carbometoxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato de neopentilo).

25 2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de ésteres de monoalquilo, por ejemplo el éster de metilo o etilo, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-terc-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales

30 2.6. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o- y p-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-disustituidas.

35 2.7. 2-(2-Hidroxi-fenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxi-fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodeciloxi/trideciloxi-2-hidroxi-propoxi)-2-hidroxi-fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxi-propoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-fenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxi-propiloxi]fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxi-fenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

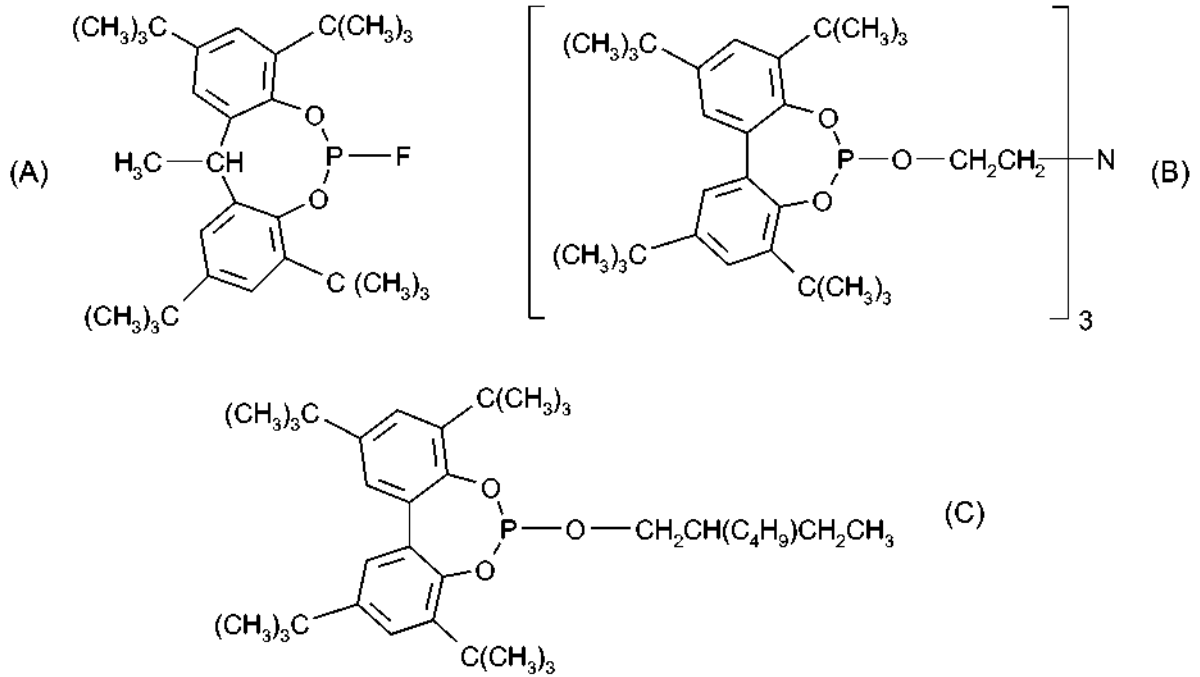
2.8. Derivados de quinolina tales como, por ejemplo, el disponible en el mercado UVINUL® S-Pack.

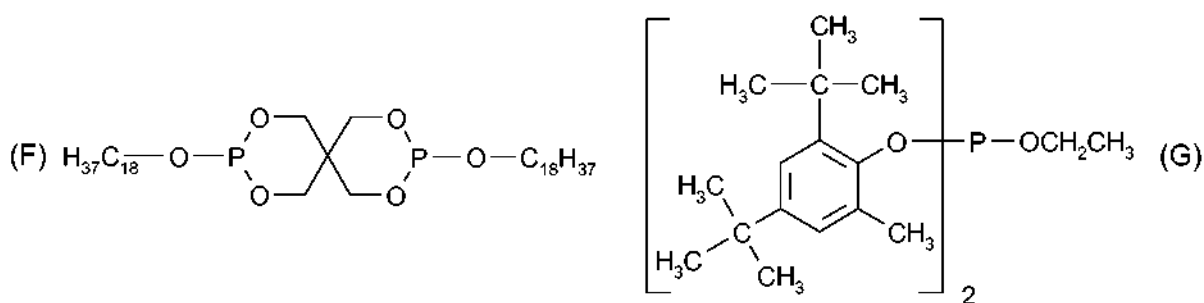
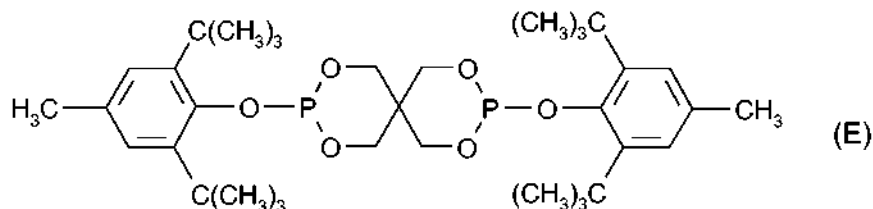
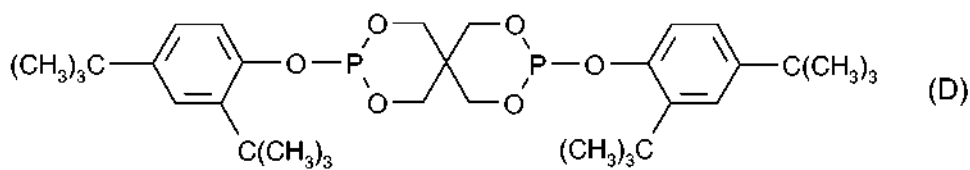
45 3. Desactivadores de metales, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloilo hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalildihidrazida, oxanilida, isoftaloildihidrazida, sebacoilbisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalildihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionildihidrazida.

50 4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo fosfito de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), fosfito de trilauroilo, fosfito de trioctadecilo, difosfito de distearilpentaeritritol, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo), difosfito de diisododecil pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de diisododeciloxipentaeritritol,

5 difosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)-pentaeritritol, difosfito de bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol, trifosfito de tristearil sorbitol, difosfonito de tetrakis(2,4-di-terc-butilfenil) 4,4'-bifenilene, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metilo, fosfito de bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrido-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], fosfito de 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diilo), 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Los siguientes fosfitos son especialmente preferentes: fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos®168), fosfito de tris(nonilfenilo),





5 5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-diethylhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina obtenida a partir de amina de sebo hidrogenado.

10 6. Nitronas, por ejemplo, N-benzil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona obtenida a partir de N,N-dialquilhidroxilamina obtenida a partir de amina de sebo hidrogenado.

7. Tiosinergistas, por ejemplo tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo o disulfuro de diestearilo.

15 8. Secuestradores de peróxidos, por ejemplo ésteres del ácido β -tiodipropiónico, por ejemplo los ésteres de laurilo, estearilo, miristilo o tridecilo, mercaptobenzimidazol o la sal de cinc de 2-mercaptobenzimidazol, dibutilditiocarbamato de cinc, disulfuro de dioctadecilo, tetraquis(p-dodecilmercapto)propionato de pentaeritritol.

9. Estabilizantes de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con yoduros y/o compuestos de fósforo y sales de manganeso divalente.

20 10. Coestabilizantes básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianodiamida, cianurato de trialilo, derivados de urea, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metales alcalinos y sales de metales alcalinotérreos de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de cinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de cinc.

25 11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos de, preferentemente, metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-terc-butylbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Son especialmente preferentes 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden)sorbitol, 1,3:2,4-di(parametilbenciliden)sorbitol, y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

12. Cargas y agentes de refuerzo, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, perlas de vidrio, amianto, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos e hidróxidos metálicos, negro de humo, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

5 13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulgentes, pigmentos, aditivos de reología, catalizadores, agentes de control de flujo, agentes antideflagrantes, agentes antiestático y agentes de soplado.

14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo las que se desvelan en los documentos de Patente U.S. 4.325.863;

U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 o 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-
10 hidroxietoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctil-benzofuran-2-ona.

15 En general, el aditivo convencional puede estar presente en una capa en una cantidad de, por ejemplo, un 0,001 a un 20 % en peso o de un 0,01 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,001 a un 5 % en peso o de un 0,01 a un 5 % en peso, con respecto al peso de la capa correspondiente.

20 Las películas de múltiples capas de acuerdo con la presente invención están compuestas preferentemente solo por cuatro capas, mediante lo cual la capa protectora (A) es la primera capa, la capa (B) de barrera es la segunda capa, la capa base (C) es la tercera capa y la capa adhesiva (D) es la cuarta capa. La película de múltiples capas de acuerdo con la presente invención se caracteriza preferentemente por que tiene un grado de elongación de un 200 a un 1000 %.

25 Las películas de múltiples capas de acuerdo con la presente invención se pueden adherir a superficies de metal o plástico mediante técnicas conocidas. Es preferente unir la película de múltiples capas con el lado de la capa adhesiva (D) al sustrato de metal o plástico y a continuación calentar la película hasta una temperatura elevada, tal como de 40 a 100 °C con el fin de mejorar la blandura y la elongación de la película. Esto se puede efectuar, por ejemplo, por calentamiento con aire caliente.

30 De acuerdo con una realización preferente las películas de múltiples capas se usan para la aplicación a una superficie de metal o plástico de medios de transporte, envases, aparatos, partes de construcción y dispositivos eléctricos y electrónicos, especialmente superficies tales como las de un automóvil. Es preferente que las superficies, especialmente las de los automóviles, no estén lacadas, lo que significa que las películas de múltiples capas se usan en lugar de la laca. Con el fin de evitar la corrosión, las superficies metálicas se pueden proteger de antemano mediante imprimación, tal como electrorrevestimiento.

Algunos ejemplos de superficies de plástico son epoxi, poliamida, poliuretano y policarbonato.

Como metal de superficies, como acero, es preferente.

35 De acuerdo con una realización más preferente la presente invención se refiere al uso de una película de múltiples capas para la aplicación a la superficie de un automóvil, en el que la película comprende una capa protectora (A) como primera capa, que es una película de poli(metacrilato de alquilo) que comprende al menos un fotoestabilizador de amina impedida y al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina, una capa (B) de barrera, una
40 capa base (C), una capa adhesiva (D) como última capa, y en la que la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un pigmento.

En lo que respecta a las capas (A) y (D) y la película, se aplicarán los significados y las preferencias que se han dado anteriormente.

45 En lo que respecta a la presente realización, es preferente que la capa protectora (A) comprenda como absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina al menos un compuesto de fórmulas (7) y (8), preferentemente dos absorbentes de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina diferentes seleccionados entre las fórmulas (7) y (8), y más preferentemente al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (7) y al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (8).

También es preferente que las superficies de los automóviles no estén lacadas, lo que significa que las películas de múltiples capas se usan en lugar de la laca.

50

5 La película de múltiples capas de acuerdo con la presente invención tiene alta resistencia a la intemperie, alta resistencia térmica, alta estabilidad a la luz, alta resistencia química, alta resistencia a los disolventes, alta resistencia al agua y alta resistencia a la abrasión. Además, las películas tienen una buena flexibilidad y es posible pigmentar tales películas sin perjudicar las demás propiedades deseables de las películas. Si se manipula de forma apropiada, la película de múltiples capas se puede aplicar sin ampollas. Se puede calentar con aire caliente, para ayudar al conformado. Después de haberse enfriado, la película conserva su forma incluso en partes extremadamente abovedadas o encastradas y en bordes convexos.

10 Mediante el uso de la película, es posible ahorrar la inversión requerida de otro modo para un tratamiento de laca caro en una fábrica de automóviles. Además, se pueden eliminar procesos posteriores tales como revestimiento de color, revestimiento transparente y los respectivos procesos de secado.

15 Además, las películas de múltiples capas también se pueden aplicar a plásticos reforzados con fibra de carbono. Se usan habitualmente resinas termoestables tales como epoxi, debido a su alta temperatura de transición vítrea. Las resinas de alta temperatura de transición vítrea no se pueden deformar durante los procesos de secado de los procesos de pintado. Sin embargo, las películas de múltiples capas no necesitan procesos de secado. Esto significa que los productores de plástico reforzado con fibra de carbono pueden usar resinas termoplásticas para plásticos reforzados con fibra de carbono. Esto proporciona más flexibilidad a los productores de plásticos reforzados con fibra de carbono, es decir, para adoptar moldeado por inyección y moldeado por inyección de reacción mediante el uso de resinas de temperatura de transición vítrea relativamente baja (tal como $T_g = 80-350\text{ }^\circ\text{C}$), tales como plásticos de uso general tales como ABS, polipropileno, poliuretano, plásticos sometidos a ingeniería tales como poliamida, poliéster y plásticos sometidos a superingeniería tales como PPS.

20 Además, las películas de múltiples capas se pueden aplicar a otros plásticos reforzados con carga, por ejemplo fibra de vidrio, nanocarbonos, etc.

25 Las películas de múltiples capas también se pueden usar solo para partes separadas del cuerpo del automóvil, tal como solo para los alerones del coche. En principio también es posible cubrir el cuerpo completo del automóvil no solo con una película de múltiples capas, sino usar varias películas de múltiples capas (que cubran cada una una parte distinta del cuerpo del automóvil).

La película de múltiples capas puede dar plásticos que se apliquen con más viabilidad a las partes del automóvil. Como resultado, la película puede hacer los cuerpos de los automóviles más ligeros y tener un menor consumo de energía y una mayor flexibilidad de diseño.

30 Los siguientes Ejemplos ilustran la invención:

Ejemplo 1

Se prepara una película de material compuesto que comprende las siguientes capas en el orden indicado:

- una capa protectora (A)
- una capa (B) de barrera
- 35 - una capa base (C), y
- una capa adhesiva (D).

40 Capa protectora (A): la capa protectora (A) se prepara por mezcla en seco de una resina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA copolimerizado con caucho, Acrypet IRG304 001 disponible en Mitsubishi Rayon) con un 1 % de TINUVIN® 1577 + un 1 % de TINUVIN® 460 + un 0,1 % de TINUVIN® NOR 371. La mezcla se pone en la tolva de una extrusora y a continuación se extruye a una temperatura de 280 °C usando métodos convencionales para obtener una película que tiene un espesor de 50 micrómetros.

45 Capa (B) de barrera: la capa (B) de barrera se prepara por mezcla en seco de resina de cloruro de polivinilideno (disponible como Ixan® PVS 815 en Solvay S.A.) con un 6 % del pigmento Blanco DAP-4050 y un 6 % del pigmento Amarillo DAP-4443 (ambos disponibles en Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co., Ltd.) y a continuación se extruye usando métodos convencionales para obtener una película que tiene un espesor de 50 micrómetros.

Capa base (C): la capa base (C) es una película de poliuretano termoplástico que tiene un espesor de 150 micrómetros (disponible como película de poliuretano termo blanca NY585 en Sheedom Co., Ltd.) con un 10 % del pigmento de color blanco Dymic SZ 7030 (disponible en Dainichiseika Color & Chemicals Mfg. Co.,Ltd.).

Capa adhesiva (D): la capa adhesiva (D) está compuesta por un adhesivo de poliuretano como se describe para la capa adhesiva D) en el Ejemplo 1 página 26 del documento de Patente WO-A-2012/065966.

5 La película de material compuesto se prepara por laminación de la capa protectora (A) con la capa (B) de barrera, y a continuación laminación sobre la capa (B) de barrera de la capa base (C). La laminación se lleva a cabo mediante el uso de adhesivos de acuerdo con los procesos convencionales, tales como laminación por vía húmeda y seca. Las partes exteriores de la capa base (C) se revisten a continuación con el adhesivo para formar la capa (D) que tiene un espesor de 10-15 micrómetros.

TINUVIN® 1577 es el compuesto de fórmula (7-C).

TINUVIN® 460 es el compuesto de fórmula (8-B).

10 TINUVIN® NOR 371 es el compuesto de fórmula (3-B), en la que R₆ es -OC₃H₇.

La película de material compuesto resultante se somete a ensayo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 mediante el uso de la máquina de medición Toyo Baldwin (Tensilon, UTM-III-200), y las siguientes condiciones de medición:

15 Tamaño de muestra: muestra rectangular, 10 mm de ancho x 70 mm de largo
 Distancia entre sujeciones: 40 mm
 Velocidad de ensayo: 100 mm/minuto
 Temperatura de ensayo: 20 °C

Se obtuvieron las siguientes propiedades para la película de material compuesto de este Ejemplo 1:

20 Módulo de Young: 1014 megapascales
 Resistencia a la tracción en la ruptura: 44,9 megapascales
 Elongación en la ruptura: 626 % de la longitud inicial

Ejemplo 2

Se prepara una película de material compuesto que comprende las siguientes capas en el orden indicado:

- una capa protectora (A)
- 25 - una capa (B) de barrera
- una capa base (C), y
- una capa adhesiva (D).

30 Capa protectora (A): la capa protectora (A) se prepara por mezcla en seco de una resina de poli(metacrilato de metilo) (PMMA copolimerizado con caucho, Acrypet IRG304 001 disponible en Mitsubishi Rayon) con un 1 % de TINUVIN® 1577 + un 1 % de TINUVIN® 460 + un 0,1 % de TINUVIN® NOR 371. La mezcla se pone en la tolva de una extrusora y a continuación se extruye a una temperatura de 280 °C usando métodos convencionales para obtener una película que tiene un espesor de 50 micrómetros.

35 Capa (B) de barrera: la capa (B) de barrera se prepara por mezcla en seco de polipropileno con un 0,1 % de CHIMASSORB® 2020 y un 3,7 % del pigmento Amarillo HCM SMB 429 (disponible en Dainichiseika Color & Chemicals Mfg.Co.,Ltd.) y a continuación se extruye usando métodos convencionales para obtener una película que tiene un espesor de 100 micrómetros.

40 Capa base (C): la capa base (C) es una película de poliuretano termoplástico que comprende un 0,1 % de CHIMASSORB® 2020 y que tiene 100 micrómetros de espesor, que se obtiene de acuerdo con métodos convencionales mediante la mezcla en seco de poliuretano termoplástico (disponible como película de poliuretano termo blanca NY585 en Sheedom Co., Ltd.) y extrusión con un 10 % del pigmento de color blanco Dymic SZ 7030 (disponible en Dainichiseika Color & Chemicals Mfg.Co.,Ltd.).

Capa adhesiva (D): la capa adhesiva (D) está compuesta por un adhesivo de poliuretano como se describe para la capa adhesiva D) en el Ejemplo 1 página 26 del documento de Patente WO-A-2012/065966.

45 La película de material compuesto se prepara por laminación de la capa protectora (A) con la capa (B) de barrera, y a continuación laminación sobre la capa (B) de barrera de la capa base (C). La laminación se lleva a cabo mediante el uso de adhesivos de acuerdo con los procesos convencionales, tales como laminación por vía húmeda y seca.

Las partes exteriores de la capa base (C) se revisten a continuación con el adhesivo para formar la capa (D) que tiene un espesor de 10-15 micrómetros.

La película de material compuesto resultante se somete a ensayo de acuerdo con la norma DIN EN ISO 527 mediante el uso de la máquina de medición Toyo Baldwin (Tensilon, UTM-III-200), y las siguientes condiciones de medición:

5

Tamaño de muestra: muestra rectangular, 10 mm de ancho x 70 mm de largo

Distancia entre sujeciones: 40 mm

Velocidad de ensayo: 100 mm/minuto

Temperatura de ensayo: 20 °C

10

Se obtuvieron las siguientes propiedades para la película de material compuesto de este Ejemplo 2:

Módulo de Young: 622 megapascales

Resistencia a la tracción en la ruptura: 36,1 megapascales

Elongación en la ruptura: 684 % de la longitud inicial

Ejemplo 3 - Aplicación de la película de material compuesto del Ejemplo 1 al cuerpo de un automóvil

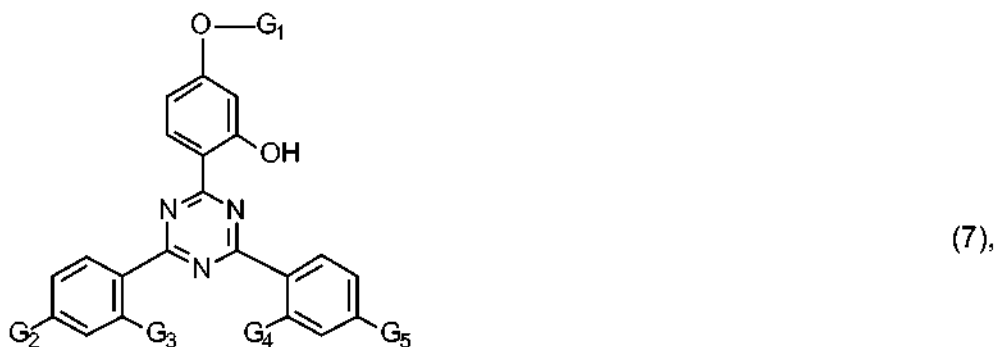
15

El cuerpo del automóvil está compuesto por acero y se reviste en primer lugar mediante revestimiento por electrodeposición con una resina epoxi con el fin de prevenir la corrosión. A continuación se une la película de material compuesto del Ejemplo 1 con el lado de la capa adhesiva (D) hacia el cuerpo del automóvil. La temperatura de la película se aumenta a 50 °C y la película se vuelve blanda y tiene una mayor elongación. La película envuelve la superficie del acero. La temperatura de la película se aumenta a continuación a 80-100 °C y la capa adhesiva se funde completamente, reacciona, se cura y se adhiere.

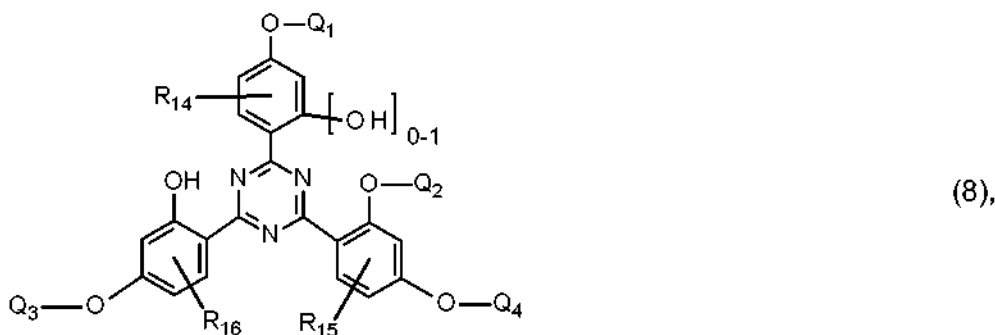
20

REIVINDICACIONES

1. Película de múltiples capas para la aplicación a una superficie de metal o plástico, que comprende una capa protectora (A) como primera capa, que es una película de poli(metacrilato de alquilo) que comprende al menos un fotoestabilizador de amina impedida y al menos dos absorbentes de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina diferentes seleccionados entre los compuestos de fórmulas (7) y (8)



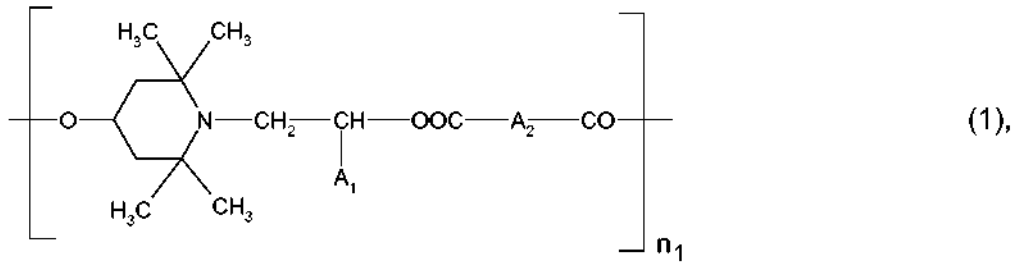
- 10 en la que G₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados entre el grupo que consiste en -OH, alqueniloxi C₂-C₁₈, -C(O)OL₁ y -OC(O)L₂ siendo L₁ y L₂ independientemente alquilo C₁-C₁₈; alquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno o hidroxialquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno;
G₂, G₃, G₄ y G₅ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, fenilo o fenilo sustituido con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄;



- 15 en la que Q₁, Q₂, Q₃ y Q₄ son independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, alquilo C₁-C₁₈ sustituido con 1, 2 o 3 radicales seleccionados entre el grupo que consiste en -OH, alqueniloxi C₂-C₁₈, -C(O)OY₁ y -OC(O)Y₂ siendo Y₁ y Y₂ independientemente alquilo C₁-C₁₈; alquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno o hidroxialquilo C₃-C₅₀ interrumpido con oxígeno, y R₁₄, R₁₅ y R₁₆ son independientemente entre sí hidrógeno o alquilo C₁-C₁₈;
una capa (B) de barrera,
una capa base (C),
una capa adhesiva (D) como última capa, y en la que
20 la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un pigmento.

2. Una película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un fotoestabilizador de amina impedida.

3. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en la que el fotoestabilizador de amina impedida es un compuesto de fórmula (1)



en la que A₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄,
A₂ es un enlace directo o alquileo C₁-C₁₀, y
n₁ es un número de 2 a 50;

5 o un compuesto de fórmula (2)



en la que

10 E₁ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O-, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈ sustituido con hidroxilo, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alquileo C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈,
m₁ es 1, 2 o 4,
si m₁ es 1, E₂ es alquilo C₁-C₂₅, un grupo de fórmula -C(CH₃)=CH₂, o un grupo de fórmula (2a)

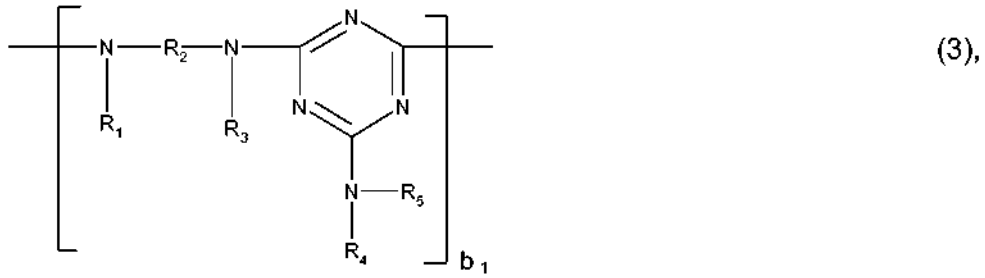


15 en la que E₃ es como se define para E₁,
si m₁ es 2, E₂ es alquileo C₁-C₁₄ o un grupo de fórmula (2b)



en la que E₄ es alquilo C₁-C₁₀ o alquileo C₂-C₁₀, E₅ es alquileo C₁-C₁₀, y
E₆ y E₇ independientemente entre sí son alquilo C₁-C₄, ciclohexilo o metilciclohexilo, y
si m₁ es 4, E₂ es alcanotetrailo C₄-C₁₀;

20 o un compuesto de fórmula (3)



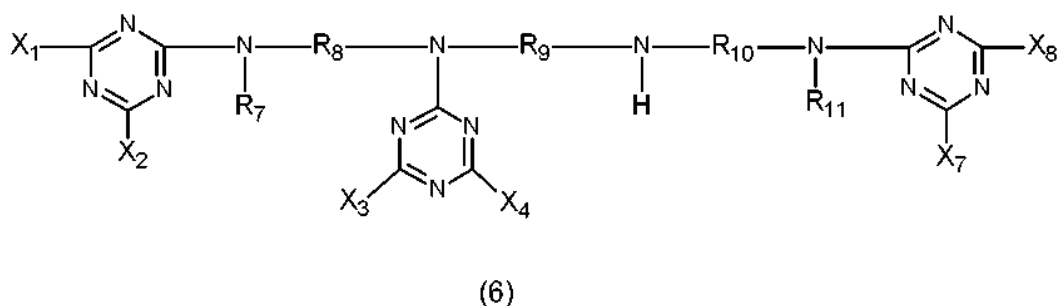
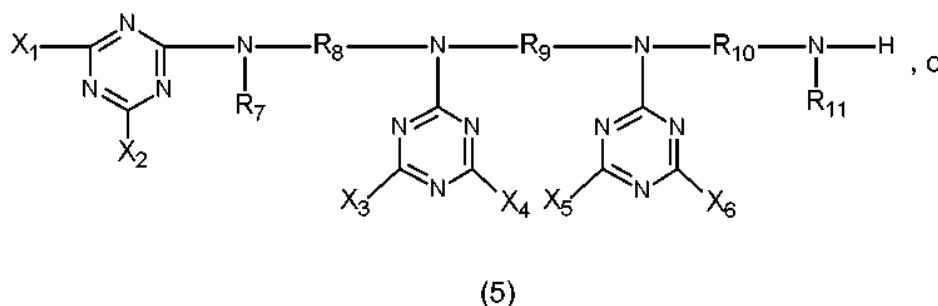
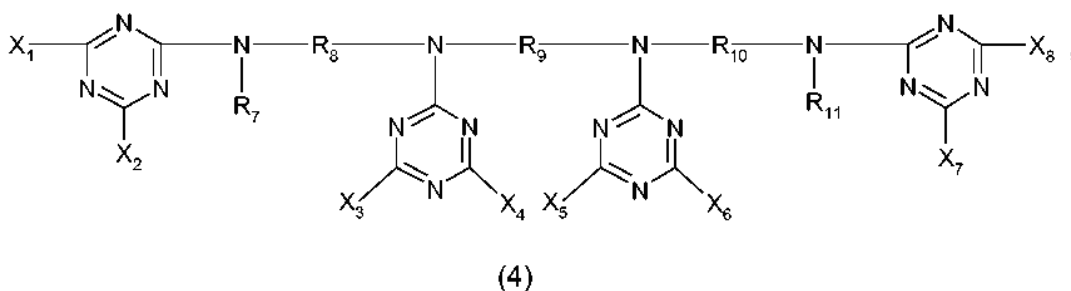
en la que

- 5 R₁, R₃, R₄ y R₅ independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, fenilo que está sustituido con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; fenilalquilo C₇-C₉, fenilalquilo C₇-C₉ que está sustituido en el radical fenilo con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; o un grupo de fórmula (3a)



- 10 R₂ es alquilenos C₂-C₁₈, cicloalquilenos C₅-C₇ o alquilenos C₁-C₄di(cicloalquilenos C₅-C₇), o los radicales R₁, R₂ y R₃, junto con los átomos de nitrógeno a los que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, o
- R₄ y R₅, junto con el átomo de nitrógeno al que están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros,
- 15 R₆ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O·, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alqueno C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈, y
- b₁ es un número de 2 a 50,
con la condición de que al menos uno de los radicales R₁, R₃, R₄ y R₅ sea un grupo de fórmula (3a);

o un compuesto de fórmula (4), (5) o (6)



en la que

- 5 R₇ y R₁₁ independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, R₈, R₉ y R₁₀ independientemente entre sí son alquileno C₂-C₁₀, y X₁, X₂, X₃, X₄, X₅, X₆, X₇ y X₈ independientemente entre sí son un grupo de fórmula (4a),



- 10 en la que R₁₂ es hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂, cicloalquilo C₅-C₁₂ sustituido con alquilo C₁-C₄, fenilo, fenilo sustituido con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀, fenilalquilo C₇-C₉, fenilalquilo C₇-C₉ que está sustituido en el radical fenilo con -OH y/o alquilo C₁-C₁₀; o un grupo de fórmula (3a) como se ha definido anteriormente, y R₁₃ es hidrógeno, alquilo C₁-C₈, O, -OH, -CH₂CN, alcoxi C₁-C₁₈, cicloalcoxi C₅-C₁₂, alquilenilo C₃-C₆, fenilalquilo C₇-C₉ sin sustituir o sustituido en el fenilo con 1, 2 o 3 alquilo C₁-C₄; o acilo C₁-C₈.

4. Una película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 3, en la que el fotoestabilizador de amina impedida es un compuesto de fórmula (3).

- 15 5. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que la capa protectora (A) comprende al menos un absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (7) y al menos un

absorbente de UV de orto-hidroxi tris-aril triazina de fórmula (8).

6. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la capa protectora (A) comprende además de los poli(metacrilatos de alquilo) un polímero basado en dieno.
- 5 7. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la capa (B) de barrera es una película de cloruro de polivinilideno, una película de copolímero de cicloolefina, una película de naftalato de polietileno o una película de polietileno o una película de polipropileno.
8. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que la capa (B) de barrera es una película de polietileno o una película de polipropileno.
- 10 9. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la capa base (C) es una película de poliuretano termoplástico.
10. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que la capa adhesiva (D) es un revestimiento basado en poliuretano.
11. Una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que la capa (B) de barrera y/o la capa base (C) comprenden al menos un plastificante.
- 15 12. Uso de una película de múltiples capas de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la aplicación a una superficie de metal o plástico de medios de transporte, envases, aparatos, partes de construcción o dispositivos eléctricos o electrónicos.
13. El uso de una película de múltiples capas de acuerdo con la reivindicación 12 para la aplicación a una superficie de metal o plástico de un automóvil.
- 20 14. El uso de acuerdo con la reivindicación 13, en el que la superficie del automóvil no está lacada.