



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 274 082**

51 Int. Cl.:  
**B32B 17/10** (2006.01)  
**G02B 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02761898 .2**  
86 Fecha de presentación : **02.04.2002**  
87 Número de publicación de la solicitud: **1392505**  
87 Fecha de publicación de la solicitud: **03.03.2004**

54 Título: **Sistema de capas absorbente de calor.**

30 Prioridad: **10.04.2001 DE 101 17 786**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2007**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2007**

73 Titular/es: **Bayer MaterialScience AG.**  
**51368 Leverkusen, DE**

72 Inventor/es: **Döbler, Martin**

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

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

Sistema de capas absorbente de calor.

5 La invención se refiere a un sistema de capas que absorbe calor, que contiene al menos una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), así como a su fabricación, a su uso y a productos fabricados con este sistema.

10 En la estructura de automóviles, por razones de seguridad como, por ejemplo, alta seguridad en accidentes de tráfico, pero también por razones de mayor libertad de diseño, en lugar de vidrio, se desean materiales termoplásticos de acristalamiento. Un problema en el uso de materiales termoplásticos transparentes para elementos de acristalamiento en la estructura de automóviles es la transmisión demasiado alta en el infrarrojo cercano (IRC), lo que en verano puede conducir a un calentamiento indeseablemente acusado del habitáculo de pasajeros.

15 Para aplicaciones en el ámbito del acristalamiento de automóviles, en la mayoría de los casos, se exige una transmisión en el intervalo de la luz visible (valor LTA) de al menos el 70%. Este valor está definido en SAE J 1796 (edición de mayo de 1995).

20 Para determinar la eficiencia de la absorción de calor, se usa el valor TSD (transmitancia solar directa), según SAE J 1796, edición de mayo de 1995. El valor describe qué porcentaje de la energía solar atraviesa la muestra y de esta manera contribuye al calentamiento del habitáculo. Mientras más alto sea el valor TSD, menos eficientes son las propiedades calorífugas del sistema.

25 En la bibliografía se han descrito diversos sistemas calorífugos que tienen una baja transmisión en el infrarrojo cercano. Por un lado, se conocen revestimientos de superficie o sistemas de barnices, por el otro lado, también existen aditivos absorbentes de radiación infrarroja para polímeros termoplásticos transparentes.

30 Por ejemplo, en J. Fabian, H. Nakazumi, H. Matsuoka, Chem. Rev. 92, 1197 (1992), y en los documentos US 5712332 y JP 06240146 A) se describen absorbentes de radiación infrarroja que se usan como aditivos para materiales termoplásticos y que limitan el calentamiento. La desventaja de tales aditivos es el efecto protector limitado contra el calor y/o su baja estabilidad térmica y/o fotoquímica.

35 Como protección contra la radiación del infrarrojo cercano, además, se conocen láminas metalizadas (por ejemplo, véase el documento DE-A 19537263) que se adhieren al material termoplástico transparente del elemento de acristalamiento. Tales láminas, por ejemplo, se ofrecen en el mercado con el nombre Scotchtint®, de la empresa 3M. Sin embargo, la desventaja de tal sistema es que la transmisión en el intervalo de luz visible es demasiado baja. Con este sistema no puede lograrse un valor LTA mayor del 70%, simultáneamente con una buena protección contra el calor (valor TSD < 50%).

40 Finalmente, en la bibliografía se conocen láminas que, debido a efectos de interferencia, poseen propiedades reflectantes de la radiación del intervalo del infrarrojo cercano. Tales láminas y su uso como sistemas de capas absorbentes de calor para elementos termoplásticos transparentes de acristalamiento, están descritos, por ejemplo, en los documentos WO 97/01778 y WO 97/01440. Láminas interferentes de este tipo pueden obtenerse en el mercado, por ejemplo, con la denominación "Solar Reflecting Film, N-NPE 1458LP", de la empresa 3M. Sin embargo, tales sistemas también presentan la desventaja de que protegen contra una proporción demasiado baja de la radiación térmica solar y los elementos de acristalamiento equipados con tales láminas presentan valores TSD demasiado altos.

45 Además de las propiedades espectrales exigidas, para el uso en exteriores es necesario que los sistemas absorbentes de calor presenten una alta estabilidad en la exposición prolongada a la intemperie, es decir, una alta estabilidad a largo plazo frente a la decoloración y al blanqueo.

50 En el documento JP 10-077360 A, se describen sistemas delgados absorbentes de calor en capas, en forma de película, que contienen simultáneamente (A) un absorbente de radiación infrarroja de ftalocianina y (B) un absorbente de radiación ultravioleta. De esta manera, debe mejorarse la estabilidad a la intemperie de la capa protectora frente al calor. Según un ejemplo de realización, se propone una capa de revestimiento en forma de película con un grosor de 0,13 mm, que contiene tanto un absorbente de radiación infrarroja de ftalocianina como un absorbente de radiación ultravioleta. Aunque tal capa de revestimiento en ensayos rápidos de exposición a la intemperie de 48 horas presenta una estabilidad aceptable a la intemperie, la desventaja es la mala estabilidad en la exposición prolongada a la intemperie, en ensayos de exposición a la intemperie de más de 500 horas. Además, las capas de revestimiento delgadas, en forma de película, descritas en esta publicación, presentan propiedades ópticas insuficientes, y por ello, no son apropiadas para el uso en el acristalamiento de automóviles.

55 Además, es generalmente conocido, que determinados materiales termoplásticos pueden protegerse por el uso de barnices absorbentes de radiación ultravioleta y/o de capas coextruidas, con alto contenido de absorbente de radiación ultravioleta. Así, por ejemplo, del documento EP 0110221 A se conoce mejorar la estabilidad a la intemperie de tableros de plástico de policarbonato mediante el revestimiento con una capa que contiene de 3 a 15% en peso de un absorbente de radiación ultravioleta. Los sistemas multicapa descritos en este impreso no contienen ningún absorbente de radiación infrarroja.

Finalmente, en el documento EP 0774551 A se describen filtros de calor, basados en pigmentos inorgánicos que presentan una capa protectora absorbente de radiación ultravioleta. Los pigmentos inorgánicos tienen la desventaja de que no se disuelven en materiales termoplásticos, de manera que no resultan cuerpos moldeados transparentes en el intervalo visible con poca turbidez.

La invención se basa en el objetivo de proporcionar un sistema de capas absorbente de calor, que pueda fabricarse de una manera lo más sencilla y económica posible y aún así presente una estabilidad sobresaliente en la exposición prolongada a la intemperie, así como excelentes propiedades ópticas como transparencia y brillo, y que pueda usarse como aislante del calor en elementos de acristalamiento transparentes de plástico. El sistema de revestimiento absorbente de calor debe presentar una relación equilibrada de los valores LTA y TSD, determinada según SAE J 1796. En particular, los sistemas de revestimiento absorbentes de calor deberán presentar un valor TSD menor del 50% y al mismo tiempo, un valor LTA mayor del 70%.

Según la invención, se alcanza este objetivo mediante un sistema transparente en capas absorbente de calor, que contiene una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), y en el que la capa (A) contiene absorbente de radiación ultravioleta, la capa (B) contiene absorbente orgánico de radiación infrarroja y absorbente de radiación ultravioleta, y la capa (C) es una capa interferente, reflectora en el intervalo del infrarrojo.

El sistema de capas absorbente de calor según la invención se caracteriza por una estructura en tres capas, en la que la absorción del calor se lleva a cabo, tanto por la capa interferente (C), como por una capa (B) que contiene absorbente orgánico de radiación infrarroja y absorbente de radiación ultravioleta. Además, el sistema de capas según la invención contiene otra capa (A) con absorbente adicional de radiación ultravioleta, que protege al absorbente de radiación infrarroja contenido en la capa (B) contra la degradación por la irradiación solar.

Sorprendentemente, se ha descubierto que el sistema de capas según la invención, además de una relación especialmente equilibrada de los valores LTA y TSD, presenta una excelente estabilidad a la intemperie. Los sistemas de capas según la invención, por un valor de LTA > 70%, presentan una alta transparencia y simultáneamente, con valores de TSD menores del 50%, presentan una baja transmisión del calor. Además, los sistemas de capas según la invención se destacan por una excelente estabilidad en la exposición prolongada a la intemperie, lo que los hace especialmente apropiados para el uso como elementos de acristalamiento para aplicaciones en exteriores.

La capa (B) del sistema de capas según la invención se caracteriza porque contiene tanto absorbente orgánico de radiación infrarroja, como absorbente de radiación ultravioleta. Por la presencia en conjunto de ambos aditivos en la misma capa, se protege de la radiación ultravioleta a una gran parte del sensible absorbente orgánico de radiación infrarroja. Adicionalmente, se protege el absorbente orgánico de radiación infrarroja contra la degradación por radiación ultravioleta, mediante otra capa que contiene absorbente de radiación ultravioleta (capa A, "capa de UV"). Como la capa UV (capa A), entre otras cosas, debe servir para la protección frente a los rayos UV del colorante para la protección contra la radiación del infrarrojo cercano en la capa (B), es conveniente disponer la capa (A) en el sentido hacia la radiación incidente de luz, por encima de la capa (B).

La capa interferente (C) del sistema de capas según la invención es una capa interferente reflectante en el intervalo del infrarrojo cercano. Capas interferentes (C) apropiadas según la invención, por ejemplo, son sistemas de capas alternantes selectivamente reflectantes, que contienen al menos dos capas transparentes (C1) y (C2), con diferentes índices de refracción.

Los sistemas de capas alternantes que pueden usarse como capa C son sistemas de capas que están constituidos por varias capas ("capas Quaterwave"), con diferentes índices de refracción. Según las reglas generalmente conocidas de la óptica, pueden obtenerse disposiciones de reflexión selectiva en el intervalo del infrarrojo cercano. Son preferentemente apropiados, por un lado, los sistemas termoplásticos de capas alternantes que se fabrican, por ejemplo, por coextrusión, y por otro lado, los sistemas de capas alternantes, constituidos por metales, óxidos metálicos, nitruros metálicos y/u oxinitruros metálicos.

Con muy especial preferencia, debido a la mejor capacidad de procesamiento y moldeo, se usan sistemas termoplásticos de capas alternantes como, por ejemplo, la película "Solar Reflecting Film, N-NPE 1458 LP", ofrecida por la empresa 3M.

Comenzando por el lado en el que incide la luz, es conveniente la siguiente estructura de capas del sistema de capas según la invención:

Capa (A) - capa (B) - capa (C) o

Capa (A) - capa (C) - capa (B).

En este caso, es particularmente ventajoso que la capa (A) esté configurada como barniz o como capa polimérica, y que la capa (B) esté configurada como capa polimérica.

Según una realización preferida de la invención, el sistema de capas según la invención además comprende un sustrato (S), basado en vidrio o en un polímero termoplástico transparente. Se prefiere especialmente un sustrato (S)

basado en policarbonato o poliéstercarbonato. En este caso, el sistema de capas según la invención preferentemente presenta la siguiente estructura en capas, comenzando por el lado en el que incide la luz:

Capa (A) - capa (B) - sustrato (S) - capa (C) o

Capa (A) - sustrato (S) - capa (B) - capa (C) o

Capa (A) - sustrato (S) - capa (C) - capa (B) o

Capa (A) - capa (C) - sustrato (S) - capa (B) o

Capa (A) - capa (B) - capa (C) - sustrato (S) o

Capa (A) - capa (C) - capa (B) - sustrato (S).

Con muy especial preferencia, el sistema de capas según la invención presenta la siguiente estructura en capas, comenzando por el lado en el que incide la luz:

Capa (A) - capa (B) - sustrato (S) - capa (C) o

Capa (A) - sustrato (S) - capa (B) - capa (C).

En caso de que la capa (B) esté configurada como sustrato (S), la capa (B) preferentemente presenta un grosor de 1 a 30 mm, en particular, de 2 a 8 mm, con la máxima preferencia, de 3 a 5 mm.

Además, es ventajoso que la capa (A) o la capa (B) estén configuradas como sustrato (S). Es muy especialmente preferido que la capa (B) esté configurada como sustrato (S).

Además, se ha descubierto que es ventajoso que las capas individuales del sistema de capas según la invención estén configuradas con determinados grosores.

Preferentemente, las capas (A) y (B) presentan respectivamente un grosor de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . Pueden estar configuradas respectivamente como barniz o como capa coextruida. En el primer caso, la capa presenta preferentemente un grosor de 3 a 5  $\mu\text{m}$ , en el último caso, presenta preferentemente un grosor de 30 a 80  $\mu\text{m}$ . Si la capa (A) o (B) está configurada como sustrato (S), ésta presenta preferentemente un grosor de 1 a 30 mm, en particular, de 3 a 5 mm.

La capa (C) preferentemente presenta un grosor de 0,1 a 200  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, está configurada en forma de lámina.

El sustrato (S) preferentemente presenta un grosor de 1 a 30 mm, en particular, de 3 a 5 mm.

El sistema de capas según la invención presenta un comportamiento sobresaliente de transparencia y de enturbiamiento, simultáneamente con una excelente estabilidad en la exposición prolongada a la intemperie. En particular, se caracteriza porque además de un valor TSD menor del 50%, presenta un valor LTA mayor del 70%. Tanto desde el punto de vista de la técnica de fabricación, como desde el punto de vista específico de las propiedades, para su aplicación en el acristalamiento de automóviles se ha demostrado especialmente ventajoso que la capa de protección contra radiación del intervalo del infrarrojo cercano/protección contra radiación ultravioleta (capa B) y la capa de protección contra radiación ultravioleta (capa A) estén configuradas como capas poliméricas coextruidas, con los correspondientes grosores.

Según una realización preferida de la invención, la capa (B) como única capa en el sistema de capas contiene absorbente orgánico de la radiación infrarroja.

Según otra realización preferida de la invención, el sistema de capas según la invención además de las capas (A), (B) y (C) contiene al menos una capa transparente más (D), que preferentemente no contiene ni un absorbente orgánico de radiación infrarroja, ni un absorbente de radiación ultravioleta. La capa (D) también se denomina "capa transparente" y sirve para mejorar la resistencia al rayado o para aumentar la rigidez mecánica. En el sistema de capas según la invención, pueden estar presentes una o varias capas transparentes. Preferentemente, se usan de 1 a 3 capas transparentes, muy preferentemente, una capa transparente. Las capas transparentes pueden disponerse en cualquier lugar del sistema de capas, es decir, por encima, por debajo y/o entre las capas (A), (B) y (C). Sin embargo, es especialmente ventajoso un sistema de capas en el que la capa transparente (D) esté dispuesta como capa superior respecto a la incidencia de la luz solar. En cuanto al material de la capa transparente (D), no existen limitaciones particulares; sin embargo, normalmente es conveniente configurar la capa transparente como capa polimérica o de vidrio. Como capas poliméricas, en particular se toman en consideración capas de materiales termoplásticos transparentes. Los policarbonatos o copolicarbonatos son materiales termoplásticos transparentes particularmente apropiados. Para las propiedades ópticas del sistema de capas es conveniente, que para la capa (D) se use el mismo polímero que para las capas restantes. En un sistema de capas según la invención, en el que las capas (A) y/o (B), por ejemplo, son capas basadas en policarbonato, es conveniente que también la capa (D) sea una capa basada en policarbonato.

La capa (D) puede estar configurada como barniz o como capa coextruida. En el primer caso, la capa (D) preferentemente presenta un grosor de 0,1 a 30  $\mu\text{m}$ , en particular, de 0,3 a 10  $\mu\text{m}$ . En el último caso, la capa (D) preferentemente presenta un grosor de 0,01 a 30 mm, en particular, de 3 a 5 mm.

Los absorbentes orgánicos de radiación infrarroja que son apropiados para el uso en el sistema de capas según la invención son compuestos que poseen su máximo de absorción en el intervalo de radiación en el infrarrojo cercano, entre 700 nm y 1500 nm. Son apropiados los absorbentes de radiación infrarroja conocidos de la bibliografía, como los que están descritos por clases de sustancias, en M. Matsuoka, *Infrared Absorbing Dyes*, Plenum Press, Nueva York, 1990. Los absorbentes de radiación infrarroja de las clases de sustancia de las ftalocianinas, las naftalocianinas, los complejos metálicos, los colorantes azoicos, las antraquinonas, los derivados de la 3,4-dihidroxi-3-ciclobuten-1,2-diona, los colorantes de imonio, los perilenos, así como de los polimetinos, son particularmente apropiados. De éstos, son muy especialmente apropiadas las ftalocianinas y las naftalocianinas. Debido a su mejor solubilidad en los materiales termoplásticos se prefieren ftalocianinas y naftalocianinas con grupos laterales voluminosos.

En cuanto a la cantidad del absorbente orgánico de radiación infrarroja, contenido en la capa (B), no existen limitaciones especiales, mientras estén garantizadas la absorción deseada de radiación de calor y una transparencia suficiente del sistema de capas. Ha demostrado ser especialmente ventajoso que la capa (B) contenga absorbente orgánico de radiación infrarroja en una cantidad de 0,001 a 10 g/m<sup>2</sup>, en particular de 0,1 a 1 g/m<sup>2</sup>. Según el coeficiente de extinción y el grosor de la capa protectora contra radiación en el intervalo del infrarrojo cercano/protectora contra radiación ultravioleta (capa B) preferentemente, se usan los absorbentes de radiación infrarroja en concentraciones de entre 1 y 10000 ppm, preferentemente, de entre 10 y 1000 ppm y, con muy especial preferencia, de entre 20 y 400 ppm. Las mezclas de absorbentes de radiación infrarroja también son especialmente apropiadas. El experto puede lograr una optimización de la absorción en el intervalo del infrarrojo cercano con colorantes con máximos de absorción en diferentes longitudes de onda.

Los absorbentes de radiación ultravioleta apropiados para el uso en el sistema de capas según la invención son compuestos que poseen un máximo de absorción entre 280 y 370 nm, preferentemente, entre 320 y 350 nm. Tales compuestos y su fabricación son conocidos de la bibliografía y, por ejemplo, están descritos en los documentos EP 0839623 A, WO 96/ 15102 y EP 0500496 A. Absorbentes de radiación ultravioleta particularmente apropiados para el uso en el sistema de capas según la invención, son: benzotriazoles, triazinas, benzofenonas y/o cianoacrilatos arilados.

Los absorbentes de radiación ultravioleta particularmente apropiados son: hidroxibenzotriazoles como 2-(3',5'-bis-(1,1-dimetilbencil)-2'-hidroxifenil)-benzotriazol (Tinuvin<sup>®</sup> 234, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), 2-(2'-hidroxi-5'-(terc-octil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin<sup>®</sup> 329, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(terc-butil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin<sup>®</sup> 350, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano (Tinuvin<sup>®</sup> 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), 2-(hidroxi-2-hidroxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina (Tinuvin<sup>®</sup> 1577, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), así como la benzofenona 2,4-dihidroxibenzofenona (Chimasorb22<sup>®</sup>, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea), ácido 2-propenoico, éster 2-ciano-3,3-difenil- y 2,2-bis[(2-ciano-1-oxo-3,3-difenil-2-propenil)oxi]metil]-1,3-propanodifílico (9CI) (Uvinul<sup>®</sup> 3030, BASF AG, Ludwigshafen). También pueden usarse mezclas de estos absorbentes de radiación ultravioleta.

Además también pueden usarse absorbentes inorgánicos de radiación ultravioleta de escala nanométrica con o sin absorbentes orgánicos de radiación ultravioleta. Se prefieren TiO<sub>2</sub>, ZnO y CeO<sub>2</sub>. El tamaño de estas partículas es menor de 100 nm: su fabricación es conocida.

En cuanto a la cantidad del absorbente de radiación ultravioleta que está presente en el sistema de capas, no existen limitaciones particulares. Según una realización preferida de la invención, la capa (A) contiene el absorbente de radiación ultravioleta en una cantidad de 0,1 a 40% en peso, en particular, de 1 a 10% en peso. Adicionalmente, se ha demostrado que resulta ventajoso que la capa (B) contenga absorbente de radiación ultravioleta en una cantidad de 0,1 a 10% en peso, en particular, de 0,2 a 1% en peso.

En cuanto al material de base para las capas (A), (B) y (C), (D) y (S) no existen limitaciones particulares siempre que el material presente una alta transparencia y una alta estabilidad a la intemperie, y de esta manera, sea apropiado para el uso en el acristalamiento de automóviles. Sin embargo, ha resultado ser especialmente ventajoso que las capas individuales del sistema de capas se basen en polímeros o barnices. Esto significa, que los absorbentes orgánicos de radiación infrarroja y/o los absorbentes de radiación ultravioleta, si están contenidos en las capas individuales, están incluidos en una capa polimérica o de barniz.

Preferentemente, se usan polímeros termoplásticos transparentes.

Polímeros termoplásticos transparentes en el sentido de la invención son, por ejemplo, polímeros de monómeros etilénicamente insaturados y/o policondensados de compuestos reactivos difuncionales. Ejemplos de polímeros termoplásticos transparentes, por ejemplo, son: policarbonatos o copolicarbonatos basados en difenoles, poliácridatos o copoliácridatos y polimetacrilatos o copolimetacrilatos como, por ejemplo, polimetacrilatos de metilo o copolimetacrilatos de metilo, así como copolímeros con estireno como, por ejemplo, poliestirenoacrilonitrilo transparente (PSAN) o polímeros basados en etileno y/o propileno, así como poliésteres aromáticos como PET, PEN o PETG y

poliuretanos termoplásticos transparentes. Además, también pueden mezclarse con polímeros basados en olefinas cíclicas (por ejemplo, TOPAS®, un producto comercial de la empresa Ticona), policondensados o copolicondensados del ácido tereftálico como, por ejemplo, politereftalatos de etileno o copolitereftalatos de etileno (PET o CoPET) o PETG.

También son posibles las mezclas de varios polímeros termoplásticos transparentes.

Se prefieren policarbonatos o copolicarbonatos.

Los policarbonatos especialmente preferidos son: el homopolicarbonato basado en bisfenol A, el homopolicarbonato basado en 1,3-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en los dos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Policarbonatos en el sentido de la presente invención son tanto homopolicarbonatos, como copolicarbonatos; de manera conocida, los policarbonatos pueden ser lineales o ramificados.

La fabricación de los policarbonatos se efectúa de manera conocida, a partir de difenoles, derivados de ácido carbónico, dado el caso, interruptores de cadena, y ramificadores.

Desde hace aproximadamente 40 años, en muchas patentes están expuestos los detalles de la fabricación de policarbonatos. A manera de ejemplo, aquí solamente se remite a Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Polymer Reviews, volumen 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sydney 1964, a D. Freitag, U. Grigo, P. R. Müller, H. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, volumen 11, segunda edición, 1988, páginas 648-718, y finalmente, a Dres. U. Grigo, K. Kirchner y P. R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, Kunststoff-Handbuch, tomo 3/1, Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester, editorial Carl Hanser Verlag, Munich, Viena 1992, páginas 117-299.

Son difenoles apropiados para la fabricación de policarbonatos, por ejemplo, hidroquinona, resorcina, dihidroxidifenilos, bis-(hidroxifenil)-alcanos, bis(hidroxifenil)-cicloalcanos, sulfuros de bis-(hidroxifenilo), éteres bis-(hidroxifenílicos), bis-(hidroxifenil)-cetonas, bis-(hidroxifenil)-sulfonas, bis-(hidroxifenil)-sulfóxidos,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(hidroxifenil)-diisopropilbencenos, así como sus compuestos alquilados o halogenados en el núcleo.

Son difenoles preferidos 4,4'-dihidroxidifenilo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3-cloro-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-metano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-sulfona, 2,4-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-p-diisopropilbenceno, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Son difenoles particularmente preferidos: 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)-propano, 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)-propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexano y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano.

Éstos y otros difenoles apropiados están descritos, por ejemplo, en los documentos US-A 3028635, US-A 2999825, US-A 3148172, US-A 2991273, US-A 3271367, US-A 4982014 y US-A 2999846, DE-A 1570703, DE-A 2063050, DE-A 2036052, DE-A 2211956 y DE-A 3832306, FR-A 1561518, en la monografía "H. Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Interscience Publishers, Nueva York 1964", así como en los documentos JP-A 62039/1986, JP-A 62040/1986 y JP-A 105550/1986.

En el caso de los homopolicarbonatos, se usa sólo un difenol, en el caso de los copolicarbonatos, se usan varios difenoles.

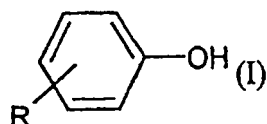
Derivados apropiados de ácido carbónico, por ejemplo, son fosgeno o carbonato de difenilo.

Los interruptores de cadena apropiados que pueden usarse en la fabricación de los policarbonatos, son tanto monofenoles, como ácidos monocarboxílicos. Son monofenoles apropiados el fenol mismo, alquilfenoles como cresoles, p-*tert*-butilfenol, p-n-octilfenol, p-isooctilfenol, p-n-nonilfenol y p-isononilfenol, halógenofenoles como p-clorofenol, 2,4-diclorofenol, p-bromofenol y 2,4,6-tribromofenol, 2,4,6-triodofenol, p-iodofenol, así como sus mezclas.

El p-*tert*-butilfenol y el fenol son interruptores de cadena preferidos.

Además, los ácidos monocarboxílicos apropiados son: ácido benzoico, ácidos alquilbenzoicos y ácidos halógeno-benzoicos.

Además, son interruptores de cadena preferidos los fenoles de fórmula (I)



en la que

R es hidrógeno o un resto alquilo  $C_1$  a  $C_{30}$ , lineal o ramificado, preferentemente, *tert*-butilo, o un resto alquilo  $C_8$  y/o  $C_9$ , ramificado o no ramificado.

La cantidad de interruptores de cadena que se va a usar, preferentemente, asciende a 0,1 hasta 5% en moles respecto a los moles de los difenoles respectivamente usados. La adición de interruptores de cadena puede efectuarse antes, durante o después de la fosgenación.

Son ramificadores apropiados los compuestos trifuncionales o más que trifuncionales, conocidos en la química de los policarbonatos, en particular, aquellos con tres o más de tres grupos OH fenólicos.

Son ramificadores apropiados, por ejemplo, floroglucina, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-2-hepteno, 4,6-dimetil-2,4,6-tri-(4-hidroxifenil)-heptano, 1,3,5-tri-(4-hidroxifenil)-benceno, 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)-etano, tri-(4-hidroxifenil)-fenilmetano, 2,2-bis-[4,4-bis-(4-hidroxifenil)-ciclohexil]-propano, 2,4-bis-(4-hidroxifenilisopropil)-fenol, 2,6-bis-(2-hidroxí-5'-metilbencil)-4-metilfenol, 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)-propano, éster hexa-4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenílico de ácido ortotereftálico, tetra-(4-hidroxifenil)-metano, tetra-(4-(4-hidroxifenilisopropil)-fenoxi)-metano y 1,4-bis-((4',4'')-dihidroxitritenil)-metil)-benceno, así como ácido 2,4-dihidroxibenzoico, ácido trimesínico, cloruro de cianurilo y 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

La cantidad de ramificador que se va a añadir dado el caso asciende preferentemente a 0,05 a 2% en moles, nuevamente respecto a moles de los difenoles respectivamente usados.

Los ramificadores, o bien, pueden colocarse con los difenoles y los interruptores de cadena en la fase acuosa alcalina o bien añadirse disueltos en un disolvente orgánico, antes de la fosgenación. En el caso del procedimiento de transesterificación, se usan los ramificadores junto con los difenoles.

Además, las composiciones según la invención pueden contener aditivos usuales para polímeros como, por ejemplo, los antioxidantes y agentes desmoldeadores descritos en los documentos EP-A 0839623, WO 96/15102 y EP-A 0500496, pero también ignífugos, fibras de vidrio, cargas, espumantes, pigmentos, blanqueadores ópticos o colorantes, conocidos de la bibliografía, en las cantidades usuales para los materiales termoplásticos respectivos. Se prefieren cantidades respectivamente de hasta 5% en peso, preferentemente, de 0,01 a 5% en peso respecto a la cantidad de las composiciones, muy preferentemente, de 0,01 a 1% en peso respecto a la cantidad de las composiciones. Las mezclas de varios aditivos también son apropiadas.

Preferentemente, los contenidos de iones presentes como impurezas en los policarbonatos termoplásticos ascienden a menos de 10 ppm, de especial preferencia, a menos de 5 ppm.

Las medidas para la fabricación de los policarbonatos termoplásticos le son familiares al experto.

En el caso de varias capas termoplásticas, los materiales termoplásticos pueden ser de diferentes tipos o del mismo tipo.

Por ejemplo, en el documento EP 0320632 A están expuestas combinaciones apropiadas de cuerpos moldeados/capas protectoras. Preferentemente, son apropiados plásticos del mismo tipo.

Los sistemas de barnices apropiados para el uso en el sistema de capas según la invención son aquellos cuyos componentes reticulantes presentan funciones acrilato, alilo, epoxi, siloxano, isocianato, anhídrido y/o melaminformaldehído. En el "Lehrbuch der Lacke und Beschichtungen", editor: Dr Hans Kittel, editorial Hirzel, Stuttgart, 1998; en "Lackkunstharze", de Hans Wagner, Hans Friedrich Sarx, Editorial Carl Hanser, Munich, 1971; especialmente para resinas epoxi en "Epoxi Resins, Chemistry and Technology"; editado por Clayton A. May y Yoshio Tanaka en Marcel Dekker, Inc. Nueva York, 1973, capítulo 7, páginas 451 y siguientes, se encuentran descripciones detalladas de tales sistemas de barnices.

Se prefieren especialmente los barnices de siloxano, como los que están descritos, por ejemplo, en el documento DE 4020316 A.

El grosor de las capas de barniz es de 1 a 200  $\mu\text{m}$ , preferentemente, de 2 a 50  $\mu\text{m}$  y con muy especial preferencia, de 2 a 10  $\mu\text{m}$ . La viscosidad del barniz preferentemente asciende a 5 hasta 10000 mPa · s.

Opcionalmente, los polímeros o barnices usados para las capas (A), (B), (C), (D) y/o (S) pueden contener otros aditivos como, por ejemplo, los antioxidantes, agentes ignífugos, cargas, espumantes, colorantes y pigmentos conven-

cionales, blanqueadores ópticos y agentes nucleantes, descritos en los documentos EP 0839623 A1 y EP 0500496 A1, o similares, preferentemente, en cantidades de respectivamente hasta 5% en peso, preferentemente de 0,01 a 5% en peso respecto a la mezcla total, muy preferentemente, de 0,01 a 1% en peso respecto a la cantidad de plástico. Las mezclas de estos aditivos también son apropiadas.

Además, los materiales termoplásticos también pueden contener termoestabilizantes usuales. Como termoestabilizantes, según la invención, son especialmente apropiados: fenoles impedidos, por ejemplo, propionato de octadecil-3-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxifenilo) (Irganox® 1076, Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza). Además, según la invención, son termoestabilizantes especialmente apropiados: fosfitos, en particular, fosfito de tris(2,4-di-terc-butilfenilo) (Irgafos® 168, Ciba Specialty Chemicals, Basilea, Suiza) o fosfinas como, por ejemplo, trifenilfosfina.

Además, los materiales termoplásticos del sistema de capas según la invención pueden contener agentes desmoldeadores usuales. Tetraestearato de pentaeritritol (PETS) o monoestearato de glicerina (GMS) son agentes desmoldeadores especialmente apropiados.

Los absorbentes orgánicos de radiación infrarroja, los absorbentes de radiación ultravioleta y otros aditivos pueden introducirse en las capas individuales del sistema de capas según la invención mediante procedimientos conocidos, como fabricación de materiales compuestos, mezclado en solución, coextrusión, amasado, mezclado en la fundición inyectada, o como mezcla madre.

El sistema de capas según la invención puede fabricarse mediante procedimientos conocidos, como barnizado, coextrusión, prensado en caliente, inmersión, adhesión, aplicación por presión, curado por radiación ultravioleta o por calor, forrado, laminado, fundición inyectada de componentes múltiples, aplicación mediante solución, retroinyección, o similares, en uno o varios pasos, opcionalmente, también diferentes.

A los cuerpos moleados así obtenidos también puede darse la forma deseada mediante procedimientos conocidos, como embutición profunda, antes o después del barnizado.

Las medidas para la fabricación de los materiales termoplásticos transparentes le son familiares al experto.

La aplicación de las capas individuales unas sobre otras puede efectuarse simultáneamente o inmediatamente después de darle la forma al cuerpo básico, por ejemplo, por coextrusión o por fundición inyectada de componentes múltiples. Pero la aplicación también puede efectuarse sobre el cuerpo básico con la forma definitiva, por ejemplo, por laminado con una película o por revestimiento mediante una solución.

Preferentemente, se fabrica la capa (A) por barnizado, la capa (B) por fundición inyectada y la capa (C) por laminado en caliente o por retroinyección con la capa (B). Según otra realización preferida de la invención, las capas (A) y (B) se fabrican mediante coextrusión.

Alternativamente, la capa (C) también puede adherirse. Como adhesivo para la capa (C), pueden usarse adhesivos discrecionales conocidos por el experto para la adhesión de plásticos; por ejemplo, aquellos basados en poliuretano y/o acrilato. Preferentemente, se usan adhesivos exentos de disolventes y altamente transparentes.

Los sistemas de capas según la invención pueden usarse de forma universal, donde sea indeseada la permeabilidad al calor. Su uso es especialmente apropiado en componentes de automóviles como, por ejemplo, elementos de acristalamiento, claraboyas de automóviles, cristales de plástico dispersantes y en aplicaciones arquitectónicas como acristalamientos de edificios, componentes de invernaderos, jardines de invierno, paradas de autobuses o en aplicaciones similares. También pueden usarse losadas nervadas dobles o múltiples. Además, es posible el uso en piezas de fundición inyectada, como recipientes para alimentos, componentes de aparatos eléctricos y en cristales para gafas, por ejemplo, también para gafas de protección como gafas de protección para soldadores.

El sistema de capas según la invención es apropiado para la fabricación de cuerpos moldeados, en particular, para la fabricación de elementos de acristalamiento transparentes de plástico como, por ejemplo, elementos de acristalamiento de plástico basados en policarbonato y/o copolicarbonato. Por ello, los cuerpos moldeados fabricados con el sistema de capas según la invención también son objeto de la invención.

## Ejemplos

A continuación, la invención se describe más detalladamente mediante ejemplos de realización.

### *Fabricación de probetas*

Para la fabricación de las probetas, se produjo un material compuesto de forma aditiva con un policarbonato exento de aditivos no estabilizado (Makrolon® 2808 ó Makrolon® 3108 de Bayer AG, Leverkusen), con un peso molecular medio de aproximadamente 28000 ó, en su caso, 30000 ( $M_w$ , según GPC) a 300°C, en un extrusor de dos cilindros, con la cantidad de aditivo indicada en la tabla 1 y, a continuación, se granuló. A continuación se inyectaron a partir de este granulado placas modelo de color (76 mm x 50 mm x 2,5 mm (capa B)).



## ES 2 274 082 T3

Como absorbentes de IR, se usaron los siguientes compuestos:

Absorbente de IR (A): 5,14,23,32-Tetrafenil-2,3-naftalocianina de vanadilo (Aldrich, Steinheim, Alemania)

Absorbente de IR (B): 1,4,8,11,15,18,22,25-Octabutoxi-29H,31H-ftalocianina de cobre (II) (Aldrich, Steinheim, Alemania) y

como absorbentes de UV, se usaron 2-(2'-hidroxi-3'-(2-butil)-5'-(terc-butil)-fenil)-benzotriazol (Tinuvin® 350) y bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano (Tinuvin® 360) de Ciba Spezialitätenchemie, Basilea, Suiza).

TABLA 1

*Composición de las muestras*

| Muestra |  |
|---------|--|
| 1       | <p>Capa (A): absorbente de UV al 7% en Makrolon® 3108</p> <p>Capa (B): 70 ppm de absorbente de IR (A) + absorbente de UV al 0,3% en Makrolon® 2808</p> <p>Capa (C): 3M® Solar Reflecting Film N-NPE 1458LP</p> |
| 2       | <p>Capa (A): absorbente de UV al 7% en Makrolon® 3108</p> <p>Capa (B): 70 ppm de absorbente de IR (B) + absorbente de UV al 0,3% en Makrolon® 2808</p> <p>Capa (C): 3M® Solar Reflecting Film N-NPE 1458LP</p> |

A continuación, a las plaquitas de muestra de color se adhirió una lámina de policarbonato de 50 a 70  $\mu\text{m}$  de grosor, constituida por bis-(3-(2H-benzotriazolil)-2-hidroxi-5-terc-octil)metano (Tinuvin® 360, Ciba Spezialitätenchemie, Basilea) al 7% en Makrolon® 3108 (material termoplástico).

A continuación, a las plaquitas de muestra de color así revestidas se adhirió una lámina reflectante del tipo de "Solar Reflecting Film, N-NPE 1458LP" (3M®, St. Paul, EE.UU.) por el lado de la capa (B) de manera que se obtuvo un sistema de capas con la siguiente estructura de capas:

Capa (A) - capa (B) - capa (C).

Como adhesivo se usó un adhesivo del tipo Helmitin 35050 (empresa Forbo Helmitin, Pirmasens, DE).

### *Propiedades de transmisión*

Se midieron los espectros de transmisión de las muestras 1 y 2, con un espectrofotómetro UV-VIS-NIR "lamda 9", de la empresa Perkin Elmer, en el intervalo de entre 300 y 2500 nm. A partir de éstos, según SAE J 1796 (edición de mayo de 1995), se determinaron los valores LTA y TSD.

TABLA 2

| Muestra | LTA [%] | TSD [%] |
|---------|---------|---------|
| 1       | 75,8    | 44,1    |
| 2       | 70,7    | 40,0    |

Los resultados de los ensayos muestran que los sistemas de capas según la invención, con una estructura sencilla, presentan una alta transparencia (valor LTA > 70) y al mismo tiempo, una protección eficiente contra el calor (valor TSD < 50). Con el uso del absorbente de radiación infrarroja 5,14,23,32-tetrafenil-2,3-naftalocianina de vanadilo en la estructura de capas según la invención (muestra 1), se logra una relación particularmente equilibrada de los valores LTA y TSD. Además, los sistemas de capas según la invención presentan una excelente estabilidad en la exposición prolongada a la intemperie. Aún después de una exposición a la intemperie Xe-WOM de 3000 horas, los sistemas de capas según la invención se caracterizan por un excelente comportamiento de transparencia, así como por valores sobresalientes de brillo.

## REIVINDICACIONES

1. Sistema de capas absorbente de calor, que contiene al menos una primera capa (A), una segunda capa (B) y una tercera capa (C), en el que la capa (A) contiene absorbente de radiación ultravioleta pero no contiene ningún absorbente de radiación infrarroja, la capa (B) contiene absorbente orgánico de radiación infrarroja y absorbente de radiación ultravioleta y la capa (C) es una capa interferente reflectante en el intervalo del infrarrojo.
2. Sistema de capas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa interferente (C) es un sistema de capas alternantes selectivamente reflectante, que contiene al menos dos capas transparentes (C1) y (C2) con diferentes índices de refracción.
3. Sistema de capas según la reivindicación 2, **caracterizado** porque la capa (C) comprende un gran número, en particular, hasta 2000, de capas alternantes (C1) y (C2), dispuestas unas sobre otras.
4. Sistema de capas según las reivindicaciones 2 ó 3, **caracterizado** porque las capas (C1) y (C2) contienen diferentes materiales termoplásticos.
5. Sistema de capas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa (C) es un sistema de capas alterantes selectivamente reflectante de capas de metal, óxido, nitruro y/u oxinitruro.
6. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las capas (A) y (B) presentan respectivamente un grosor de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .
7. Sistema de capas según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la capa (C) presenta un grosor de 0,1 a 200  $\mu\text{m}$ .
8. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el absorbente de radiación infrarroja está seleccionado entre el grupo de ftalocianinas, naftalocianinas y perilenos.
9. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el absorbente de radiación ultravioleta está seleccionado entre el grupo de hidroxibenzotriazoles, hidroxitriazinas, hidroxibenzofenonas y cianoacrilatos arilados.
10. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las capas (A) y (B) son capas basadas en polímeros y/o barnices.
11. Sistema de capas según la reivindicación 10, **caracterizado** porque como polímero se usa un material termoplástico transparente, en particular, un policarbonato o un copolicarbonato.
12. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque las capas individuales están dispuestas en el siguiente orden, comenzando por el lado en el que incide la luz: capa (A) - capa (B) - capa (C), o capa (A) - capa (C) - capa (B).
13. Sistema de capas según la reivindicación 12, **caracterizado** porque la capa (A) está formada como barniz o como capa polimérica y la capa (B) como capa polimérica.
14. Sistema de capas según una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado** porque el sistema de capas comprende un sustrato (S) basado en vidrio o en un polímero termoplástico transparente, en particular, en policarbonato o poliéstercarbonato.
15. Sistema de capas según la reivindicación 14, **caracterizado** por la siguiente estructura de capas, comenzando por el lado en el que incide la luz: capa (A) - capa (B) - sustrato (S) - capa (C) o capa (A) - sustrato (S) - capa (B) - capa (C) o capa (A) - sustrato (S) - capa (C) - capa (B).
16. Sistema de capas según las reivindicaciones 14 ó 15, **caracterizado** porque la capa (B) está configurada como sustrato (S).
17. Sistema de capas según una de las reivindicaciones 14 a 16, **caracterizado** porque el sustrato (S) presenta un grosor de 1 a 30 mm, en particular, de 3 a 5 mm.
18. Procedimiento para la fabricación de un sistema de capas según las reivindicaciones 1 a 17, **caracterizado** porque el sistema de capas se fabrica mediante coextrusión, fundición inyectada de componentes múltiples, fundición inyectada, retroinyección, aplicación por pulverización, por adhesión y/o por laminado de las capas individuales (A), (B) y (C), así como, dado el caso, de otras capas, como el sustrato (S).
19. Procedimiento según la reivindicación 18, **caracterizado** porque la capa (A) se fabrica mediante barnizado, la capa (B) se fabrica mediante fundición inyectada y la capa (C) se fabrica mediante laminado en caliente o por retroinyección con la capa (B).

## ES 2 274 082 T3

20. Procedimiento según las reivindicaciones 18 a 19, **caracterizado** porque las capas (A) y (B) se fabrican mediante coextrusión.

21. Cuerpo moldeado que contiene un sistema de capas según una de las reivindicaciones 1 a 17.

22. Cuerpo moldeado según la reivindicación 21, **caracterizado** porque el cuerpo moldeado es un elemento de acristalamiento transparente de plástico, en particular, un elemento de acristalamiento transparente de plástico basado en policarbonato y/o copolicarbonato.

23. Uso de un sistema de capas según una de las reivindicaciones 1 a 17 para la protección contra la radiación térmica de elementos de acristalamiento de plástico.