



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
  
ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 311 164**

(51) Int. Cl.:

**C08J 7/04** (2006.01)

**B32B 27/00** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **04763184 .1**

(96) Fecha de presentación : **13.07.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1651711**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **03.05.2006**

(54) Título: **Poliformales como capa protectora de coextrusión sobre policarbonato.**

(30) Prioridad: **25.07.2003 DE 103 33 927**

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

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2009**

(72) Inventor/es: **Heuer, Helmut-Werner;  
Wehrmann, Rolf;  
Braun, Sylvia;  
Rüdiger, Claus;  
Roelofs, Marco;  
Nising, Wolfgang;  
Anders, Siegfried;  
Röhner, Jürgen y  
Gorny, Rüdiger**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2009**

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

**ES 2 311 164 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**

Poliformales como capa protectora de coextrusión sobre policarbonato.

5 La presente invención se refiere a productos multicapa, particularmente a planchas nervadas o planchas macizas, que comprenden al menos una capa que contiene un termoplástico transparente basado en poliformales o copoliformales, así como a composiciones que contienen poliformales o copoliformales y absorbentes de UV.

10 Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de dichos productos multicapa como planchas nervadas o planchas macizas, así como a otros productos que contienen las citadas planchas nervadas o planchas macizas multicapa.

15 Las planchas nervadas están generalmente dotadas, por ejemplo por uno o los dos lados, de capas de coextrusión UV por las caras externas para protegerlas del daño (por ejemplo amarilleamiento) por la luz UV. Pero también otros productos multicapa se protegen así de daños por la luz UV.

A continuación, se resumen los productos multicapa del estado de la técnica:

20 El documento EP-A 0110221 da a conocer planchas de dos capas de policarbonato en las que una capa contiene al menos un 3% en peso de un absorbente de UV. La fabricación de estas planchas puede realizarse mediante coextrusión según el documento EP-A 0110221.

25 El documento EP-A 0320632 da a conocer cuerpos de moldeo de dos capas de plástico termoplástico, preferiblemente policarbonato, en el que una capa contiene benzotriazoles sustituidos como absorbentes de UV. El documento EP-A 0320632 da a conocer también la fabricación de estos cuerpos de moldeo mediante coextrusión.

30 El documento EP-A 0247480 da a conocer planchas multicapa que están dotadas, además de una capa de plástico termoplástico, de una capa de policarbonato ramificado, en las que la capa de policarbonato contiene benzotriazoles especialmente sustituidos como absorbente de UV. Se da a conocer igualmente la fabricación de estas planchas mediante coextrusión.

35 El documento EP-A 0500496 da a conocer composiciones poliméricas que se estabilizan con triazinas especiales frente a la luz UV, así como su uso como capas externas en sistemas multicapas. Se citan como polímeros policarbonato, poliésteres, poliamidas, poliacetales, polí(óxidos de fenileno) y polifenilensulfuros.

El documento US 4.163.833 describe la fabricación de poliformales aromáticos cíclicos.

40 Sin embargo, ninguno de los productos conocidos en el estado de la técnica consigue en cualquier caso resultados satisfactorios, particularmente en lo que se refiere a la estabilidad a largo plazo frente a la luz UV.

A partir del estado de la técnica, surge por tanto el objetivo de proporcionar una plancha multicapa que muestre propiedades mejoradas frente al estado de la técnica, por ejemplo, una estabilidad a largo plazo mejorada frente a la luz UV, una mejora de las propiedades de termoenvejecimiento y de la resistencia a la hidrólisis.

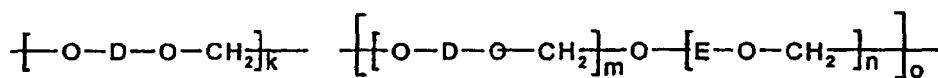
45 Este objetivo es en el que se basa la presente invención.

Este objetivo se consigue sorprendentemente mediante recubrimientos que contienen disueltos determinados poliformales o copoliformales como base polimérica.

50 Los recubrimientos de productos basados en poliformales o copoliformales muestran una sorprendente superioridad frente al estado de la técnica con respecto a la resistencia a UV y particularmente con respecto a una resistencia a la hidrólisis claramente mayor.

55 Esto es particularmente sorprendente, porque los poliformales pueden considerarse como acetales completos que deberían mostrar según la teoría establecida por la experiencia una mayor sensibilidad a la hidrólisis al menos en entorno ácido. Sin embargo, en contraposición a ello, los recubrimientos de poliformales son estables a la hidrólisis también frente a soluciones ácidas y esto incluso a altas temperaturas.

60 Son objeto de la presente solicitud por tanto recubrimientos que contienen poliformales o copoliformales de fórmulas generales (1a) o (1b)



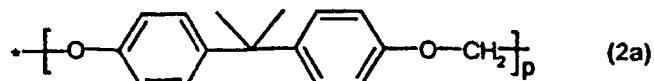
1a

1b

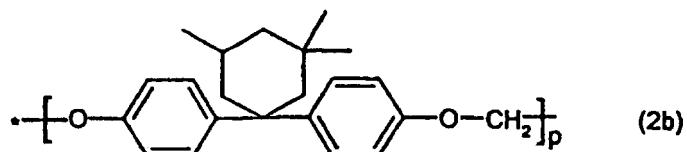
en las que los restos O-D-O y O-E-O representan cualquier resto difenolato, en los que D y E son restos aromáticos de 6 a 40 átomos de C, preferiblemente  $C_6$  a  $C_{21}$  átomos de C, que pueden contener uno o varios núcleos aromáticos o condensados, eventualmente aromáticos que contienen heteroátomos, y eventualmente están sustituidos con restos alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  o halógeno, y pueden contener restos alifáticos, restos cicloalifáticos, núcleos aromáticos o heteroátomos como miembros de puente, y en los que k representa un número entero entre 1 y 1.500, preferiblemente entre 2 y 1.000, con especial preferencia entre 2 y 700 y con muy especial preferencia entre 5 y 500, con particular preferencia entre 5 y 300, o representa números entre 1 y 1.500, preferiblemente entre 1 a 1.000, con especial preferencia entre 1 y 700, y con muy especial preferencia entre 1 y 500, con particular preferencia entre 1 y 300, y m representa un número fraccionario z/o y n un número fraccionario (o-z)/o en los que z representa números entre 0 y o.

10

15

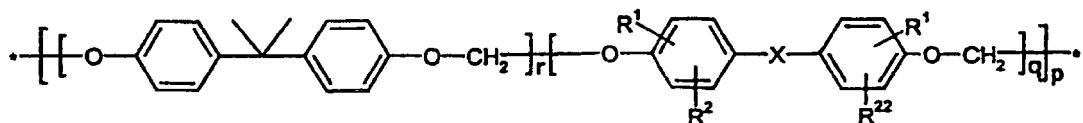


20

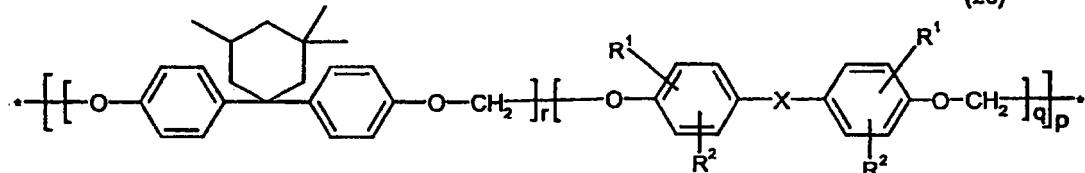


25

30



35



40

45

Las unidades estructurales preferidas de los poliformales y copoliformales según la invención derivan de estructuras generales de fórmulas (2a), (2b), (2c) y (2d), en las que el paréntesis describe los restos difenolato subyacentes en los que  $R^1$  y  $R^2$  representan independientemente entre sí H, restos alquilo o alcoxi  $C_1$ - $C_{18}$  lineares o ramificados, halógenos como Cl o Br o un resto arilo o alquilo eventualmente sustituido, preferiblemente H o restos alquilo  $C_1$ - $C_{12}$  lineales o ramificados, con especial preferencia H o restos alquilo  $C_1$ - $C_8$  y con muy especial preferencia H o metilo,

50

55

X representa un enlace sencillo, un resto alquíleno  $C_1$ - $C_6$ , alquilideno  $C_2$ - $C_5$ , cicloalquilideno  $C_5$ - $C_6$  que puede estar sustituido con alquilo  $C_1$ - $C_6$ , preferiblemente restos metilo o etilo, o un resto arileno  $C_6$ - $C_{12}$  que puede estar eventualmente condensado con otros anillos aromáticos que contienen heteroátomos, en las que p representa un número entero entre 1 y 1.500, preferiblemente entre 2 y 1.000, con especial preferencia entre 2 y 700 y con muy especial preferencia entre 5 y 500, y particularmente entre 5 y 300. p representa números entre 1 y 1.500, preferiblemente entre 1 y 1.000, con especial preferencia entre 1 y 700 y con muy especial preferencia entre 1 y 500, y con particular preferencia entre 1 y 300, y q representa un número fraccionario z/p y r representa un número fraccionario (p-z)/p, en los que z representa números entre 0 y p.

60

Con especial preferencia, los restos bisfenolato de fórmulas (1) y (2) derivan de los bisfenoles adecuados citados a continuación.

65

Por ejemplo, para bisfenoles basados en la fórmula general (1), se citan hidroquinona, resorcina, dihidroxibifenilo, bis(hidroxifenil)alcano, bis(hidroxifenil)cicloalcano, sulfuro de bis(hidroxifenilo), bis(hidroxifenil)éter, bis(hidroxifenil)cetona, bis(hidroxifenil)sulfona, bis(hidroxifenil)sulfóxido,  $\alpha,\alpha'$ -bis-(hidroxifenil)diisopropilbenceno, así como sus compuestos alquilados en el núcleo y halogenados en el núcleo, y también  $\alpha,\omega$ -bis-(hidroxifenil)polisiloxano.

# ES 2 311 164 T3

Son bisfenoles preferidos, por ejemplo, 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC), 1,1-bis-(4-hidroxifenil)ciclohexano, 2,4-bis-(4-hidroxifenil)-2-metilbutano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 1,4-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 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, 2,2-bis-(3,5-dicloro-4-hidroxifenil)propano y 2,2-bis-(3,5-dibromo-4-hidroxifenil)propano.

Son bisfenoles especialmente preferidos, por ejemplo, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 2,2-bis-(3,5-dimetil-4-hidroxifenil)propano, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-1-feniletano, 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 (bisfenol TMC).

Se prefieren muy especialmente 2,2-bis-(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD), 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M) y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol TMC).

Los bisfenoles pueden usarse tanto solos como en mezcla entre sí; se incorporan tanto homopoliformales como copoliformales. Los bisfenoles son conocidos en la bibliografía o fabricables según procedimientos conocidos en la bibliografía (véase, por ejemplo, H. J. Buysch *et al.*, "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", VCH, Nueva York 1991, 5<sup>a</sup> Ed., vol. 19, pág. 348).

Se utilizan preferiblemente como interruptores de cadena para los poliformales utilizados como materiales en el recubrimiento coextrusionado fenoles como fenol, alquilfenoles como cresol y 4-*terc*-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas, en cantidades de 1-20% en moles, preferiblemente 2-10% en moles por mol de bisfenol. Se prefieren fenol, 4-*terc*-butilfenol o cumilfenol.

La fabricación de poliformales y copoliformales de fórmulas (1a) y (1b) o (2 a-d) se realiza, por ejemplo, mediante un procedimiento en solución, caracterizado porque se llevan a reacción bisfenoles e interruptores de cadena en solución homogénea de cloruro de metileno o  $\alpha,\alpha$ -diclorotolueno y un disolvente de alto punto de ebullición adecuado como, por ejemplo, *N*-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida (DMF), dimetilsulfóxido (DMSO), *N*-metilcaprolactama (NMC), clorobenceno, diclorobenceno, triclorobenceno o tetrahidrofurano (THF) en presencia de una base, preferiblemente hidróxido de sodio o hidróxido de potasio, a temperaturas entre 30 y 160°C con cloruro de metileno o  $\alpha,\alpha$ -diclorotolueno. Son disolventes de alto punto de ebullición preferidos NMP, DMF, DMSO y NMC, con especial preferencia NMP, NMC, DMSO y con muy especial preferencia NMP y NMC. La práctica de la reacción puede realizarse también en varias etapas. La separación eventualmente necesaria de impurezas cíclicas se realiza mediante lavado neutro de la fase orgánica mediante un procedimiento de precipitación o mediante un procedimiento de amasado fraccionado del producto bruto con uno de los disolventes que disuelven los compuestos cíclicos, por ejemplo, acetona. Las impurezas cíclicas se disuelven casi completamente en el disolvente y pueden separarse casi completamente mediante dispersión y cambio del disolvente en porciones. Mediante el uso de, por ejemplo, aprox. 10 litros de acetona, que pueden añadirse por ejemplo en 5 porciones a una cantidad de poliformal de aprox. 6 kg, puede conseguirse un contenido de ciclos después de la amasado claramente inferior a un 1%.

Los poliformales y copoliformales cíclicos pueden separarse también mediante un procedimiento de precipitación en disolventes adecuados que funcionan como no disolventes del polímero deseado y como disolventes de los ciclos indeseados. Preferiblemente, se trata a este respecto de alcoholes o cetonas.

La temperatura de reacción asciende a 30°C a 160°C, preferiblemente de 40°C a 100°C, con especial preferencia de 50°C a 80°C y con muy especial preferencia de 60°C a 80°C.

Es también objeto de la presente invención el uso de los poliformales y copoliformales descritos para la fabricación de productos multicapa, por ejemplo, coextrusionados como planchas multicapa, estas planchas multicapa mismas y además un procedimiento para la fabricación de estas planchas multicapa mediante coextrusión, así como composiciones que contienen estos poliformales o copoliformales y absorbentes de UV.

Es además objeto de la presente invención un producto que contiene las planchas multicapa citadas u otros productos recubiertos basados en poliformal. A este respecto, se selecciona preferiblemente este producto, que contiene por ejemplo las planchas multicapa citadas, del grupo compuesto por acristalamientos, invernaderos, estufas, porches, cocheras, marquesinas de autobús, techados, tabiques, taquillas, señales de tráfico, vallas publicitarias, pantallas, elementos luminosos, módulos fotovoltaicos y placas solares.

El producto multicapa según la invención tiene numerosas ventajas. Particularmente, tiene la ventaja de que se consigue una clara mejora de la resistencia a largo plazo, particularmente de la resistencia a la luz UV y a la hidrólisis, mediante la capa protectora de UV basada en poliformal. Además de que la plancha es fabricable fácil y económicamente, todas las sustancias de partida están disponibles y son económicas. Tampoco se perjudican las propiedades del policarbonato, por ejemplo, sus buenas propiedades ópticas y mecánicas, en el producto multicapa según la invención, o sólo insignificantemente.

# ES 2 311 164 T3

Los productos multicapa según la invención tienen otras ventajas frente al estado de la técnica. Los productos multicapa según la invención son fabricables mediante coextrusión. Por tanto, resultan ventajas frente a un producto fabricado mediante lacado. Así, en la coextrusión no se evapora ningún disolvente, como es el caso en los lacados.

5 Además, la capacidad de almacenamiento de lacas está limitada. Esta desventaja no la tiene la coextrusión.

Además, las lacas requieren una técnica costosa. Por ejemplo, requieren instalaciones protegidas frente a explosiones, el reciclado de disolventes y por tanto fuertes inversiones en equipamientos. Esta desventaja no la tiene la  
10 coextrusión.

Es una forma de realización preferida de la presente invención la citada plancha multicapa, en la que la capa base está compuesta por policarbonato y/o copolicarbonato y/o poliéster y/o copoliéster y/o poliestercarbonatos y/o  
15 polimetilmetacrilato y/o poliacrilatos y/o combinaciones de policarbonato y poliésteres y/o polimetilmetacrilatos y la capa coextrusionada de poliformales o copoliformales o sus combinaciones con (co)policarbonato y/o (co)poliésteres.

Se prefieren según la invención aquellos productos multicapa en los que la capa de coextrusionado contiene adicionalmente 0 a 20% en peso de absorbente de UV y es de 10 a 500 mm de grosor.

20 Las planchas nervadas pueden ser planchas nervadas dobles, planchas nervadas triples, planchas nervadas cuádruples y demás. Las planchas nervadas pueden poseer también distintos perfiles como, por ejemplo, perfiles en X o perfiles en XX. Además, las planchas nervadas pueden ser también planchas nervadas onduladas.

25 Es una forma de realización preferida de la presente invención una plancha de dos capas compuesta por una placa de policarbonato y una capa coextrusionada de poliformal o copoliformal o una combinación de policarbonato-poliformal.

30 Es una forma de realización preferida adicional de la presente invención una plancha de tres capas compuesta por una capa de policarbonato como capa base y dos capas coextrusionadas superpuestas que están compuestas respectivamente de forma igual o distinta por poliformal o copoliformal o una combinación de policarbonato-poliformal.

En una forma de realización especial, los productos multicapa son transparentes.

35 Tanto el material base como la(s) capas coextrusionada(s) en las planchas multicapa según la invención pueden contener aditivos.

La capa coextrusionada puede contener particularmente absorbentes de UV y agentes de desmoldeo.

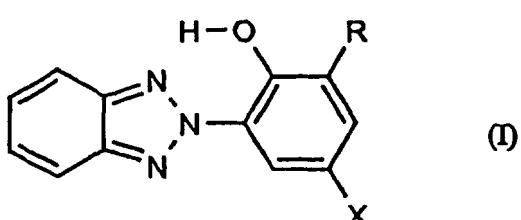
40 El absorbente de UV o sus mezclas se proporcionan a este respecto en general a concentraciones de 0-20% en peso. Se prefieren a este respecto 0,1 a 20% en peso, con especial preferencia 2 a 10% en peso, con muy especial preferencia 3 a 8% en peso. Estas cantidades son válidas en general, sin embargo, según el absorbente de UV, han de precisarse individualmente por el experto mediante poca investigación rutinaria. En caso de estar presentes dos o más capas coextrusionadas, la proporción de absorbente de UV en estas capas puede ser también distinta.

45 Las correspondientes composiciones de poliformales o copoliformales y absorbentes de UV son igualmente objeto de la presente solicitud.

Las concentraciones anteriores de absorbentes de UV citadas en general, así como a continuación para absorbentes de UV individuales, son válidas también para estas composiciones.

50 Se describen a continuación ejemplos de absorbentes de UV que pueden usarse según la invención y sus concentraciones preferidas en el recubrimiento.

55 a) Derivados de benzotriazol de fórmula (I):

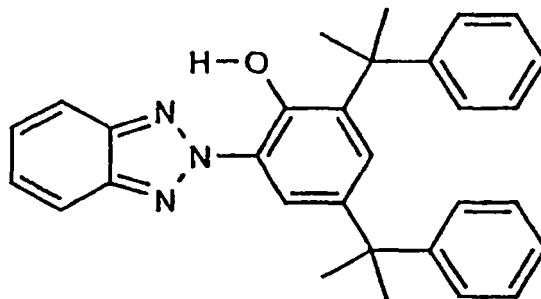


# ES 2 311 164 T3

En la fórmula (I), R y X son iguales o distintos y significan H o alquilo o alquilarilo. Se prefieren a este respecto Tinuvin 329 con X = 1,1,3,3-tetrametilbutilo y R = H, Tinuvin 350 con X = *terc*-butilo y R = 2-butilo, Tinuvin 234 con X = R = 1,1-dimetil-1-fenilo,

5

10



15

20

Tinuvin 234

Intervalo preferido: 0,00001-1,5% en peso y 2-20% en peso, con especial preferencia 0,01-1,0% en peso y 3-10% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 4-8% en peso.

25

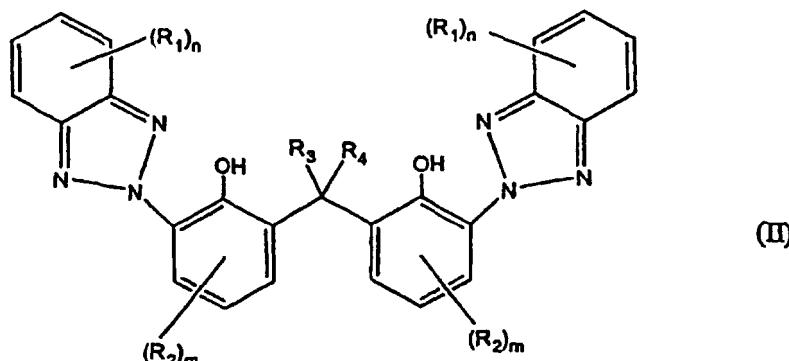
b) Derivados de benzotriazol diméricos de fórmula (II):

30

35

40

45



50

En la fórmula (II), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son iguales o distintos y significan H, halógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, aralquilo C<sub>7</sub>-C<sub>13</sub>, arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>, -OR<sup>5</sup> o -(CO)-O-R<sup>5</sup> con R<sup>5</sup> = H o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

55

Igualmente, en la fórmula (II), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son iguales o diferentes y significan H, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>, bencílo o arilo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>.

En la fórmula (II), m significa 1, 2 ó 3 y n 1, 2, 3 ó 4.

60

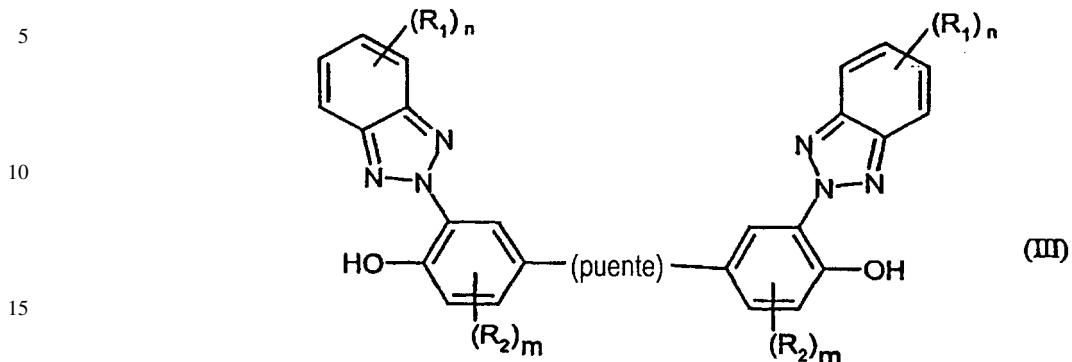
Se prefiere a este respecto Tinuvin 360 con R<sup>1</sup> = R<sup>3</sup> = R<sup>4</sup> = H; n = 4; R<sup>2</sup> = 1,1,3,3-tetrametilbutilo; m = 1.

Intervalo preferido: 0,00001-1,5% en peso y 2-20% en peso, con especial preferencia 0,01-1,0% en peso y 3-10% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 4-8% en peso.

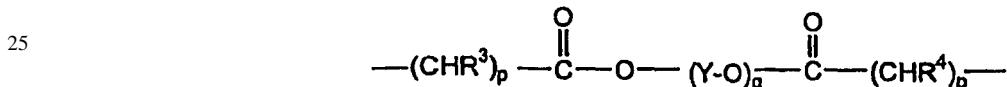
65

ES 2 311 164 T3

b1) Derivados de benzotriazol diméricos de fórmula (III):



20 en la que el puente significa



30  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^3$ , m y n tienen el significado citado para la fórmula (II), y en la que

p es un número entero de 0 a 3,

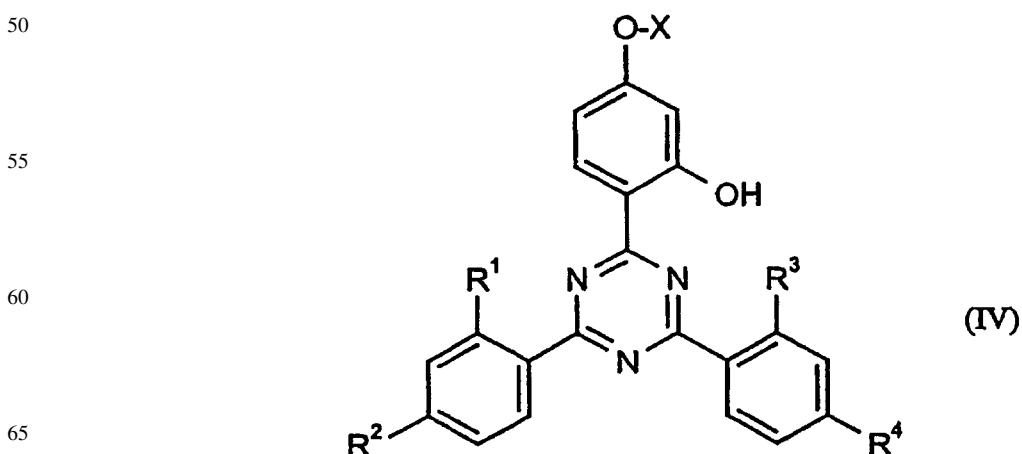
q es un número entero de 1 a 10,

35 Y es igual a  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $-(\text{CH}_2)_3-$ ,  $-(\text{CH}_2)_4-$ ,  $-(\text{CH}_2)_5-$ ,  $-(\text{CH}_2)_6-$  o  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{-CH}_2-$  y  
 $\text{R}^3$  y  $\text{R}^4$  tienen el significado citado para la fórmula (II).

40 Se prefiere a este respecto Tinuvin 840 con  $\text{R}^1 = \text{H}$ ;  $n = 4$ ;  $\text{R}^2 = \text{terc-butilo}$ ;  $m = 1$ ;  $\text{R}^2$  está fijado en posición orto al grupo OH;  $\text{R}^3 = \text{R}^4 = \text{H}$ ;  $p = 2$ ;  $\text{Y} = -(\text{CH}_2)_5-$ ;  $q = 1$ .

Intervalo preferido: 0,00001-1,5% en peso y 2-20% en peso, con especial preferencia 0,01-1,0% en peso y 3-10% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 4-8% en peso.

45 c) Derivados de triazina de fórmula (IV):



ES 2 311 164 T3

en la que

$R^1, R^2, R^3, R^4$  en la fórmula (IV) son iguales o distintos y son H o alquilo o CN o halógeno y X es igual a alquilo.

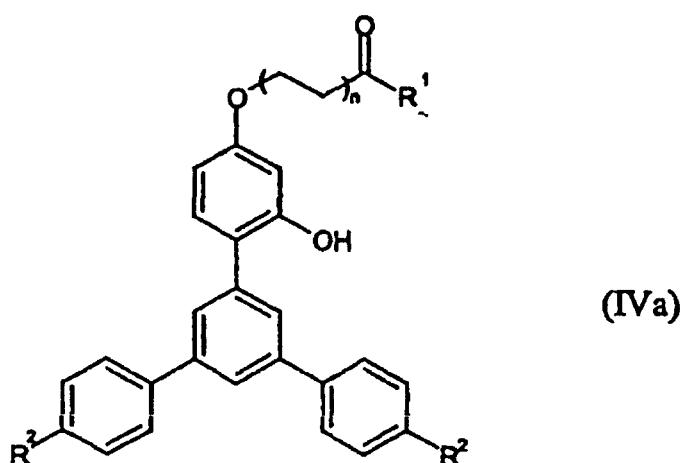
5 Se prefieren a este respecto Tinuvin 1577 con  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = H$ ; X = hexilo, Cyasorb UV-1164 con  $R^1 = R^2 = R^3 = R^4 = \text{metilo}$ ; X = octilo

Intervalo preferido: 0,00001-1,0% en peso y 1,5-10% en peso, con especial preferencia 0,01-0,8% en peso y 2-8% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 3-7% en peso.

10

d) Derivados de triazina de la siguiente fórmula (IVa)

15



20

25

30

35 en la que

$R^1$  significa alquilo C<sub>1</sub> a alquilo C<sub>17</sub>,

$R^2$  significa H o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>4</sub> y

40

n es igual a 0 a 20.

Intervalo preferido: 0,00001-1,0% en peso y 1,5-10% en peso, con especial preferencia 0,01-0,8% en peso y 2-8% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 3-7% en peso.

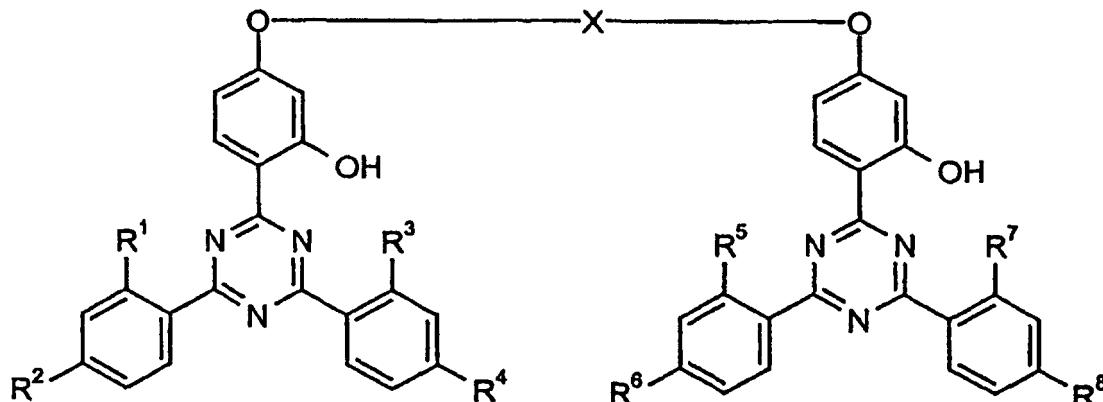
45

e) Derivados de triazina diméricos de fórmula (V):

50

55

60



(V)

# ES 2 311 164 T3

en la que

R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> en la fórmula (V) pueden ser iguales o distintos y H o alquilo significan o CN o halógeno y

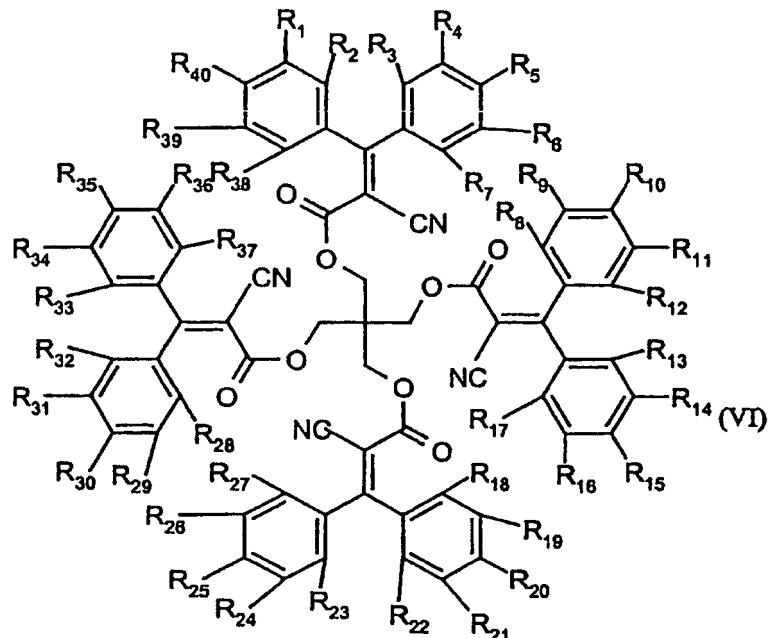
5

X es igual a alquilo o -(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-O-)<sub>n</sub>-C(=O)-.

Intervalo preferido: 0,00001-1,0% en peso y 1,5-10% en peso, con especial preferencia 0,01-0,8% en peso y 2-8% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 3-7% en peso.

10

f) Diarilcianoacrilatos de fórmula (VI):



en la que

40

R<sup>1</sup> a R<sup>40</sup> pueden ser iguales o distintos y significan H, alquilo, CN o halógeno.

Se prefiere a este respecto Uvinul 3030 con R<sup>1</sup> a R<sup>40</sup> = H

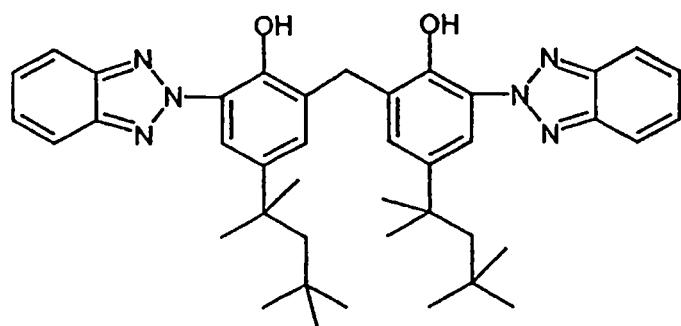
45

Intervalo preferido: 0,00001-1,5% en peso y 2-20% en peso, con especial preferencia 0,01-1,0% en peso y 3-10% en peso, con muy especial preferencia 0,1-0,5% en peso y 4-8% en peso.

50

Se prefieren con muy especial preferencia los absorbentes de UV seleccionados del grupo compuesto por Tinuvin 360, Tinuvin 1577 y Uvinul 3030

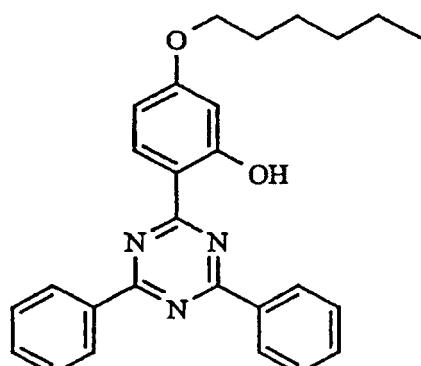
**Tinuvin 360:**



65

## Tinuvin 1577

5



10

15

20

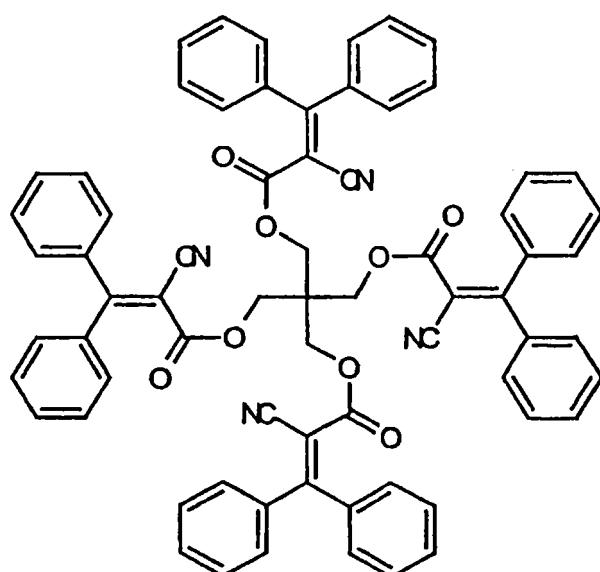
25

30

35

40

## Uvinul 3030



Los absorbentes de UV citados con comercialmente obtenibles.

Adicionalmente, las capas pueden contener además de los estabilizantes de UV otros coadyuvantes de procesamiento habituales, particularmente agentes de desmoldeo y fluidificantes así como los estabilizantes habituales en los policarbonatos, particularmente termoestabilizantes, así como colorantes y blanqueantes ópticos y pigmentos inorgánicos.

Son adecuadas como otras capas, además de las capas de poliformal y copoliformal, particularmente como capa base de los productos multicapa según la invención, capas de todos los policarbonatos conocidos.

Son policarbonatos adecuados, por ejemplo, homopolícarbonatos, copolícarbonatos y polietercarbonatos termoplásticos.

Tienen preferiblemente pesos moleculares medios Mw de 18.000 a 40.000, preferiblemente de 26.000 a 36.000 y particularmente de 28.000 a 35.000, determinados mediante medida de la viscosidad relativa en solución en diclorometano o en mezclas de cantidades en peso iguales de fenol/o-diclorobenceno calibradas mediante dispersión de luz.

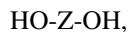
Para la fabricación de policarbonatos, se remite, por ejemplo, a "Schnell, Chemistry and Physics of Polycarbonates, Polymer Reviews", vol. 9, Interscience Publishers, Nueva York, Londres, Sydney 1964, y a D.C. PREVORSEK, B.T. DEBONA e Y. KESTEN, Corporate Research Center, Allied Chemical Corporation, Morristown, Nueva Jersey 07960, "Synthesis of Poly(ester)carbonate Copolymers" en Journal of Polymer Science, Polymer Chemistry Edition, vol. 19, 75-90 (1980), y a D. Freitag, U. Grigo, P.R. Müller, N. Nouvertne, BAYER AG, "Polycarbonates" en "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering", vol. 11, 2<sup>a</sup> edición, 1988, páginas 648-718 y finalmente a Dres. U. Grigo, K. Kircher y P.R. Müller "Polycarbonate" en Becker/Braun, "Kunststoff-Handbuch", vol 3/1, "Polycarbonate, Polyacetale, Polyester, Celluloseester", Carl Hanser Verlag Múnich, Viena 1992, páginas 117-299.

# ES 2 311 164 T3

La fabricación de policarbonatos se realiza preferiblemente según el procedimiento de interfase o el procedimiento de transesterificación en estado fundido, y se describe a continuación por ejemplo en el procedimiento de interfases.

Son compuestos utilizados preferiblemente como compuestos de partida bisfenoles de fórmula general

5



en la que

10

Z es un resto orgánico divalente de 6 a 30 átomos de carbono que contiene uno o varios grupos aromáticos.

15

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

20

Son bisfenoles especialmente preferidos que pertenecen a los grupos de compuestos anteriormente citados bisfenol A, tetraalquilbisfenol A, 1,3-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno (bisfenol M), 1,1-bis-[2-(4-hidroxifenil)-2-propil]benceno, 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (BP-TMC), así como eventualmente sus mezclas.

25

Preferiblemente, se hacen reaccionar los compuestos de bisfenol utilizados según la invención con compuestos de ácido carbónico, particularmente fosgeno, o en procedimientos de transesterificación en estado fundido con carbonato de difenilo o carbonato de dimetilo.

30

Los poliestercarbonatos se obtienen preferiblemente mediante reacción de los bisfenoles ya citados, al menos un ácido dicarboxílico aromático y eventualmente equivalentes de ácido carbónico. Son ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados, por ejemplo, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido 3,3'- o 4,4'-difenildicarboxílico y ácidos benzofenondicarboxílicos. Una parte, hasta un 80% en moles, preferiblemente de 20 a 50% en moles, de los grupos carbonato en los policarbonatos puede estar sustituida por grupos éster de ácido dicarboxílico aromático.

35

En el procedimiento de interfase, son disolventes orgánicos inertes usados, por ejemplo, diclorometano y compuestos de cloropropano, tetraclorometano, triclorometano, clorobenceno y clorotolueno, preferiblemente se utilizan clorobenceno o diclorometano o mezclas de diclorometano y clorobenceno.

40

La reacción en interfase puede acelerarse mediante catalizadores como aminas terciarias, particularmente N-alquilpiperidinas o sales de onio. Preferiblemente, se usan tributilamina, trietilamina y N-etilpiperidina. En caso de procedimientos de transesterificación en estado fundido, se usan preferiblemente los catalizadores citados en el documento DE-A 4238123.

45

Los policarbonatos pueden ramificarse de modo conocido y controlado mediante el uso de cantidades pequeñas de ramificadores. Son algunos ramificadores adecuados: 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-hidroxi-5'-metilbencil)metilfenol; 2-(4-hidroxifenil)-2-(2,4-dihidroxifenil)propano; éster del ácido hexa-(4-(4-hidroxifenilisopropil)fenil)ortotereftálico; tetra-(4-hidroxifenil)metano; tetra-(4-(4-hidroxifenilisopropil)fenoxi)metano;  $\alpha,\alpha',\alpha''$ -tris-(4-hidroxifenil)-1,3,5-triisopropilbenceno; ácido 2,4-dihidroxibenzoico; ácido trimésíntico; cloruro de cianuro; 3,3-bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol; 1,4-bis-(4',4"-dihidroxitrifénil)metil)benceno y particularmente 1,1,1-tri-(4-hidroxifenil)etano y bis-(3-metil-4-hidroxifenil)-2-oxo-2,3-dihidroindol.

50

Los 0,05 a 2% en moles a coutilar eventualmente, referidos a los difenoles utilizados, de ramificadores o mezclas de ramificadores, pueden utilizarse junto con los difenoles, pero también añadirse en un estado posterior de la síntesis.

55

Se usan preferiblemente como interruptores de cadena fenoles como fenol, alquilfenoles como cresol y 4-terc-butilfenol, clorofenol, bromofenol, cumilfenol o sus mezclas, en cantidades de 1-20% en moles, preferiblemente 2-10% en moles por mol de bisfenol. Se prefieren fenol, 4-terc-butilfenol o cumilfenol.

Los interruptores de cadena y ramificadores pueden añadirse separadamente o también junto con el bisfenol a las síntesis.

60

La fabricación de policarbonatos según el procedimiento de transesterificación en estado fundido se describe, por ejemplo, en el documento DE-A 4238123.

65

Son policarbonatos preferidos los homopolícarbonatos basados en bisfenol A, los homopolícarbonatos basados en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, y los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 4,4'-dihidroxidifenilo (DOD).

Se prefiere especialmente el homopolícarbonato basado en bisfenol A.

# ES 2 311 164 T3

Todos los termoplásticos usados en los productos según la invención pueden contener estabilizantes. Son estabilizantes adecuados, por ejemplo, fosfinas, fosfitos o estabilizantes que contienen Si y otros compuestos descritos en el documento EP-A 0.500.496. Se citan como ejemplos fosfitos de trifenilo, fosfitos de difenilalquilo, fosfitos de fenildialquilo, fosfito de tris(nonilfenilo), difosfonito de tetraquis-(2,4-di-*terc*-butilfenil)-4,4'-bifenileno y fosfito de triarilo. Son especialmente preferidos trifenilfosfina y fosfito de tris-(2,4-di-*terc*-butilfenilo).

Estos estabilizantes pueden estar presentes en todas las capas de la plancha multicapa según la invención. A saber, tanto en la denominada base como en la o las capa(s) coextrusionada(s). En cada capa, pueden estar presentes distintos aditivos o concentraciones de aditivos.

Además, la plancha multicapa según la invención puede contener 0,01 a 0,5% en peso del éster o éster parcial de alcoholes mono- a hexahidroxílicos, particularmente de glicerina, de pentaeritrita o de alcoholes de Guerbet.

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

Es un alcohol dihidroxílico, por ejemplo, glicol.

Es un alcohol trihidroxílico, por ejemplo, glicerina.

Son alcoholes tetrahidroxílicos, por ejemplo, pentaeritrita y mesoeritrita.

Son alcoholes pentahidroxílicos, por ejemplo, arabita, ribita y xilita.

Son alcoholes hexahidroxílicos, por ejemplo, manita, glucita (sorbita) y dulcita.

Son ésteres, preferiblemente, los monoésteres, diésteres, triésteres, tetraésteres, pentaésteres y hexaésteres o sus mezclas, particularmente mezclas estadísticas, de ácidos monocarboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub> alifáticos saturados y eventualmente ácidos hidroximonocarboxílicos, preferiblemente con ácidos monocarboxílicos C<sub>14</sub>-C<sub>32</sub> alifáticos saturados y eventualmente ácidos hidroximonocarboxílicos.

Los ésteres de ácidos grasos obtenibles comercialmente, particularmente de pentaeritrita y glicerina, pueden contener según la fabricación <60% de distintos ésteres parciales.

Son ácidos monocarboxílicos saturados alifáticos de 10 a 36 átomos de carbono, por ejemplo, ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquídico, ácido behénico, ácido lignocérico, ácido cerotínico y ácidos montánicos.

Son ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados preferidos de 14 a 22 átomos de C, por ejemplo, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido hidroxiesteárico, ácido araquídico y ácido behénico.

Son especialmente preferidos ácidos monocarboxílicos alifáticos saturados como ácido palmítico, ácido esteárico y ácido hidroxiesteárico.

Los ácidos carboxílicos C<sub>10</sub>-C<sub>36</sub> alifáticos saturados y los ésteres de ácidos grasos son conocidos como tales en la bibliografía o son fabricables según procedimientos conocidos en la bibliografía. Son ejemplos de ésteres de ácido graso de pentaeritrita los ácidos monocarboxílicos anteriormente citados especialmente preferidos.

Se prefieren especialmente ésteres de pentaeritrita y glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico.

Se prefieren especialmente también ésteres de alcoholes de Guerbet y glicerina con ácido esteárico y ácido palmítico, y eventualmente ácido hidroxiesteárico.

Estos ésteres pueden estar presentes tanto en la base como en la o las capas coextrusionadas. En cada capa, pueden estar presentes distintos aditivos o concentraciones.

Las planchas multicapa según la invención pueden contener antiestáticos.

Son ejemplos de antiestáticos compuestos de catión activo, por ejemplo, sales de amonio cuaternario, fosfonio o sulfonio, compuestos de anión activo, por ejemplo, sulfonatos de alquilo, sulfatos de alquilo, fosfatos de alquilo, carboxilotos en forma de sales de metales alcalinos o alcalinotréreos, compuestos no ionogénicos, por ejemplo, polietilenglicolésteres, polielenglicolésteres, ésteres de ácidos grasos y aminas grasas etoxiladas. Son antiestáticos preferidos compuestos no ionogénicos.

Estos antiestáticos pueden estar presentes tanto en la base como en la o las capas coextrusionadas. En cada capa, pueden estar presentes distintos aditivos o concentraciones. Se usan preferiblemente en la o las capas coextrusionadas.

Las planchas multicapa según la invención pueden contener colorantes orgánicos o pigmentos coloreados orgánicos, colorantes fluorescentes y con especial preferencia blanqueantes ópticos.

## ES 2 311 164 T3

Estos colorantes pueden estar presentes tanto en la base como en la o las capas coextrusionadas. En cada capa, pueden estar presentes distintos aditivos o concentraciones.

5 Todas las masas de moldeo usadas para la fabricación de las planchas multicapa según la invención, sus ingredientes y disolventes, pueden estar contaminados por su fabricación y almacenamiento con las correspondientes impurezas, siendo el objetivo trabajar con sustancias de partida tan puras como sea posible.

10 El mezclado de los componentes individuales en las masas de moldeo puede realizarse de modo conocido tanto sucesiva como simultáneamente, y tanto a temperatura ambiente como a temperatura elevada.

15 La incorporación de aditivos a las masas de moldeo para las planchas según la invención, particularmente el absorbente de UV y otros aditivos anteriormente citados, se realiza preferiblemente de modo conocido mediante mezclado del gránulo polimérico con los aditivos a temperaturas de aproximadamente 200 a 330°C en instalaciones habituales como amasadoras internas, extrusoras de un husillo y extrusoras de doble husillo, por ejemplo, mediante combinación en estado fundido o extrusión en estado fundido o mediante mezclado de las soluciones del polímero con soluciones de aditivos y posterior evaporación del disolvente de modo conocido. La proporción de aditivo en la masa de moldeo puede variar en amplios límites y se ajusta a las propiedades deseadas de la masa de moldeo. La proporción total de aditivo en la masa de moldeo asciende preferiblemente a aproximadamente 20% en peso, preferiblemente a 0,2 a 12% en peso, referido al peso de la masa de moldeo.

20 La incorporación del absorbente de UV a las masas de moldeo puede efectuarse también, por ejemplo, mediante mezclado de soluciones de absorbente de UV y eventualmente otros aditivos anteriormente citados con soluciones de plásticos en disolventes orgánicos adecuados como  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , halogenoalcanos, halogenoaromáticos, clorobenceno y xilolenos. Las mezclas de sustancias se homogeneizan entonces preferiblemente de modo conocido mediante extrusión; las mezclas en solución se separan preferiblemente de modo conocido mediante evaporación del disolvente y posterior extrusión, por ejemplo se combinan.

25 Es posible el procesamiento de las planchas multicapa según la invención, por ejemplo, mediante embutición profunda o mediante procesamiento superficial como, por ejemplo, acabado con lacas resistentes a arañazos, capas dipersoras de agua y similares, y los productos fabricados mediante este procedimiento son igualmente objeto de la presente invención.

30 La coextrusión como tal es conocida en la bibliografía (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0.110.221 y EP-A 0.110.238). En el presente caso, se procede preferiblemente como a continuación. Se acoplan a un adaptador 35 de coextrusión extrusoras para la producción de la capa de núcleo y capa(s) de acabado. El adaptador se construye de modo que la mezcla fundida formadora de la(s) capa(s) de acabado se aplique en forma de capa fina adhesiva a la mezcla fundida de capa de núcleo. La barra fundida multicapa así producida se lleva entonces a la forma deseada en la tobera acoplada a continuación (plancha nervada o maciza). A continuación, se enfriá de modo conocido mediante calandrado (plancha maciza) o calibrado a vacío (plancha nervada) la mezcla fundida en condiciones controladas y 40 a continuación se corta. Eventualmente, puede aplicarse después de la calibración una estufa de templado para la eliminación de tensiones. En lugar del adaptador aplicado antes de la tobera, puede configurarse también la tobera misma de modo que se realice allí la combinación de la mezcla fundida.

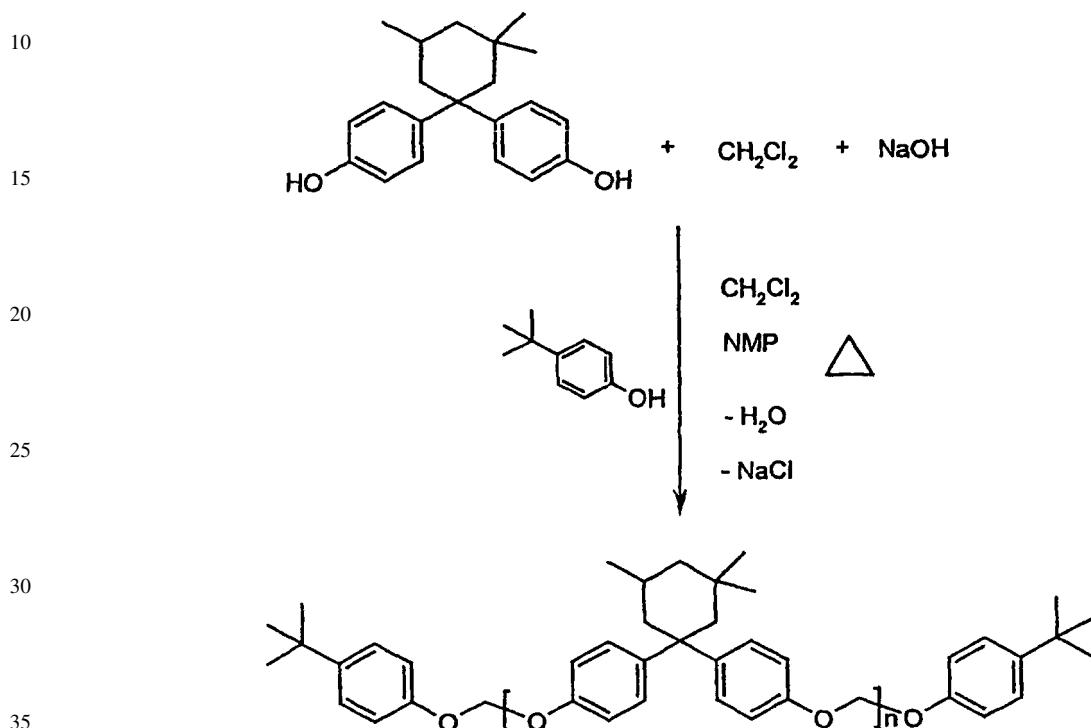
45 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos, sin que esté limitada a ellos. Los ejemplos según la invención reproducen únicamente formas de realización preferidas de la presente invención.

50 (Esquema pasa a página siguiente)

55

60

65

**Ejemplos****Ejemplo 1****5 Síntesis de homopoliformal a partir de bisfenol TMC**

Se añaden 7 kg (22,55 mol) de bisfenol TMC, 2,255 kg (56,38 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 51,07 g (0,34 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) en 500 ml de cloruro de metileno a una mezcla de disolventes de 28,7 kg de cloruro de metileno y 40,18 kg de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y atmósfera protectora de gas nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo (78°C) y se agita durante 1 hora a esta temperatura. Después de enfriar a 25°C, se diluye la preparación de reacción con 35 l de cloruro de metileno y 20 l de agua desmineralizada. Se lava en un separador la preparación con agua neutra y exenta de sal (conductividad < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica del separador y se somete en un tanque de evaporación a intercambio de disolvente de cloruro de metileno frente a clorobenceno. A continuación, se realiza la extrusión del material mediante una extrusora de evaporación ZSK 32 a una temperatura de 270°C con posterior granulación. Se lleva a cabo este procedimiento de síntesis 2 veces. Se obtienen a este respecto, después de desechar el material inicial, en total 9,85 kg de poliformal en forma de gránulos transparentes. Estos contienen otros formales cíclicos de bajo peso molecular como impurezas. El material se reparte en dos partes y se hincha respectivamente con 5 l de acetona durante una noche. Las masas obtenidas se dispersan con varias porciones de acetona fresca hasta que ya no pueden detectarse ciclos. Después de combinar el material purificado y disolver en clorobenceno, se extrusiona de nuevo a 280°C por una extrusora de evaporación. A este respecto, se obtienen después del desecho del material inicial en total 7,31 kg de poliformal en forma de gránulos transparentes.

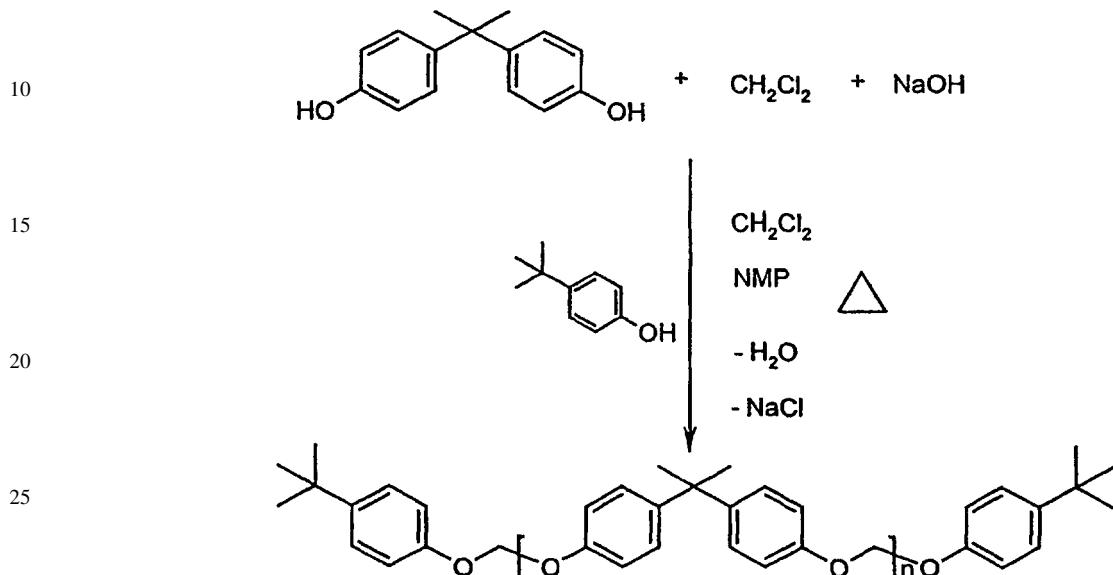
Analítica:

- Peso molecular Mw = 38.345, Mn = 20.138, D = 1,90 según GPC (calibración frente a policarbonato).
- Temperatura de transición vítrea Tg = 170,8°C
- Viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución) = 1,234
- Detección de la ausencia de ciclos del polímero mediante GPC (oligómeros en el campo de bajo peso molecular), así como MALDITOF (masas moleculares de los ciclos en comparación de masas moleculares de los análogos de cadena abierta).

## Ejemplo 2

*Homopoliformal de bisfenol A*

5



35 Se añaden 7 kg (30,66 mol) de bisfenol A (Bayer AG), 3,066 kg (76,65 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y  
 69,4 g (0,462 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) en 500 ml de cloruro de metileno a una mezcla de  
 disolventes de 28,7 kg de cloruro de metileno y 40,18 kg de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y atmósfera  
 protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a refluo (78°C) y se agita durante 1 hora a esta  
 temperatura. Después de enfriar a 25°C, se diluye la preparación de reacción con 20 l de cloruro de metileno y 20  
 40 l de agua desmineralizada. Se lava en un separador la preparación con agua neutra y exenta de sal (conductividad  
 < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica del separador y se somete en un tanque de evaporación a intercambio de  
 disolvente de cloruro de metileno frente a clorobenceno. A continuación, se realiza la extrusión del material por una  
 extrusora de evaporación ZSK 32 a una temperatura de 200°C con posterior granulación. Se repite este procedimiento  
 de síntesis 2 veces. Se obtienen a este respecto, después de desechar el material inicial, en total 11,99 kg de poliformal  
 en forma de gránulos transparentes.

45 Analítica:

- Peso molecular Mw = 31.732, Mn = 3.465 según GPC (calibración frente a policarbonato). A este respecto, no se separaron los ciclos. No es posible un hinchamiento del material con acetona, con lo que igualmente no es posible la separación de los ciclos.
  - Temperatura de transición vítrea Tg = 89°C
  - Viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución) = 1,237/1,239 (doble determinación).

55

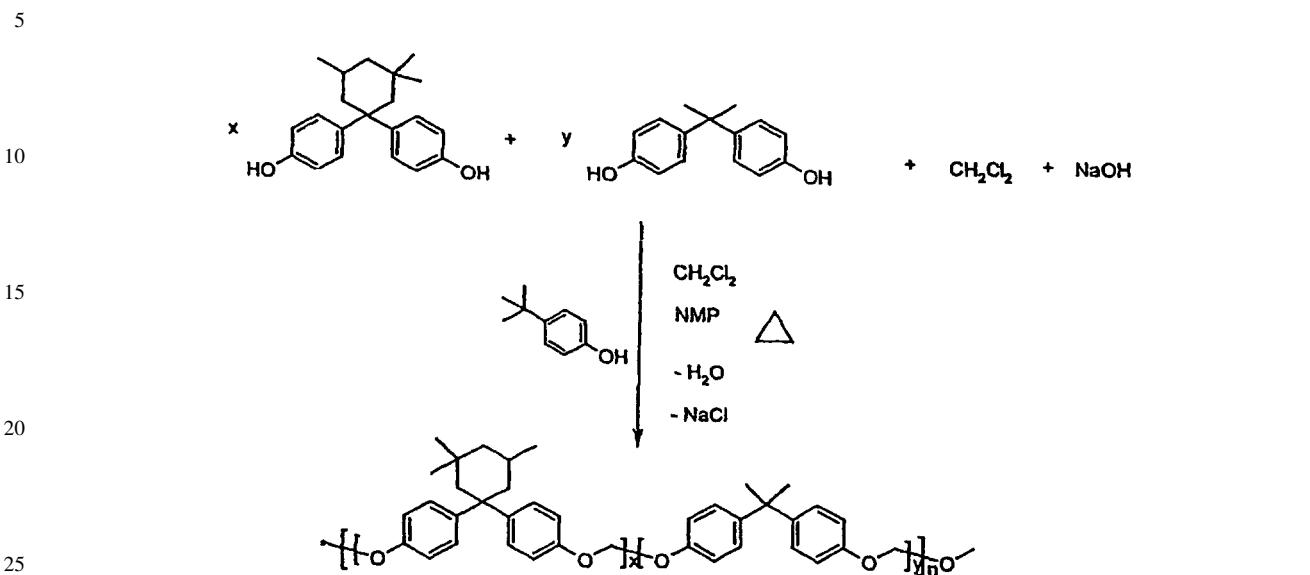
60

65

# ES 2 311 164 T3

## Ejemplo 3

### *Síntesis de copoliformal a partir de bisfenol TMC y bisfenol A*



30 Se añaden 5,432 kg (17,5 mol) de bisfenol TMC ( $x=70\%$  en moles), 1,712 kg (7,5 mol) de bisfenol A ( $y=30\%$  en moles), 2,5 kg (62,5 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 56,33 g (0,375 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) en 500 ml de cloruro de metileno a una mezcla de disolventes de 28,7 kg de cloruro de metileno y 40,18 kg de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo ( $78^{\circ}\text{C}$ ) y se agita durante una hora a esta temperatura. Después de enfriar a  $25^{\circ}\text{C}$ , se diluye la preparación de reacción con 35 l de cloruro de metileno y 20 l de agua desmineralizada. Se lava en un separador la preparación con agua neutra y exenta de sales (conductividad  $< 15 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). Se separa la fase orgánica del separador y se somete en un tanque de evaporación a intercambio de disolvente de cloruro de metileno frente a clorobenceno. A continuación, se realiza la extrusión del material por una extrusora de evaporación ZSK 32 a una temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$  con granulación posterior. Se obtienen a este respecto, después de desechar el material inicial, en total 5,14 kg de copoliformal en forma de gránulos transparentes. Estos contienen ciclos de bajo peso molecular como impurezas.

35 40 El material se hincha con aprox. 5 l de acetona durante una noche. Se dispersa la masa obtenida con varias porciones de acetona fresca hasta que no pueden detectarse más ciclos. Se disuelve el material purificado en clorobenceno y se extrusiona otra vez a  $270^{\circ}\text{C}$  por una extrusora de evaporación. Se obtienen a este respecto, después de desechar el material inicial, 3,11 kg de poliformal en forma de gránulos transparentes.

45 Analítica:

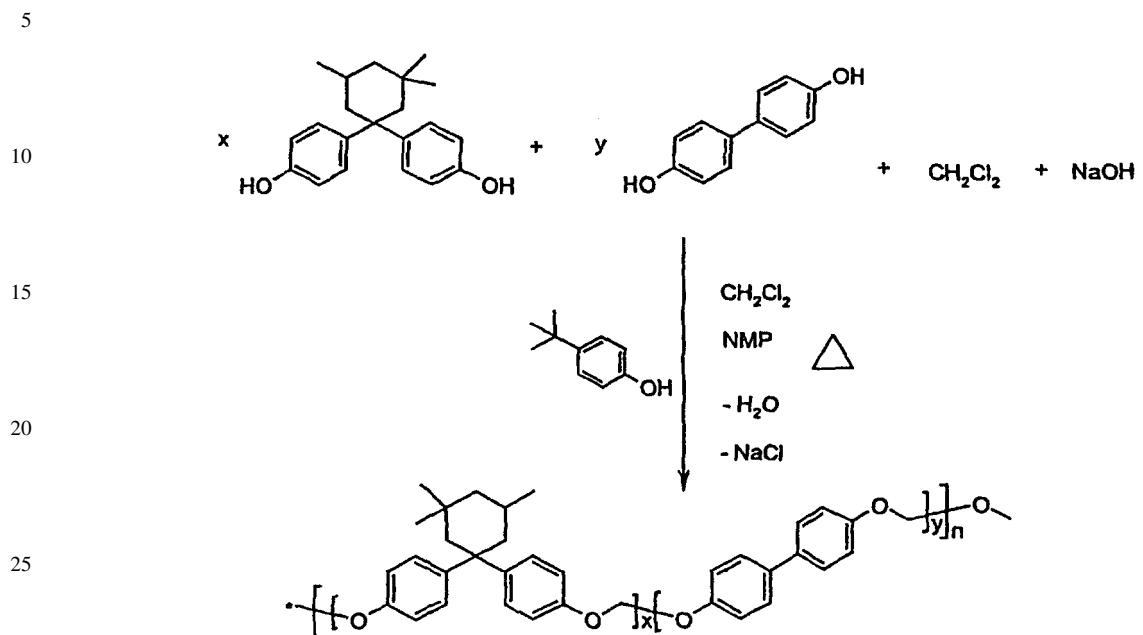
- Peso molecular  $M_w = 39.901$ ,  $M_n = 19.538$ ,  $D = 2,04$  según GPC (calibración frente a policarbonato).
- Temperatura de transición vítrea  $T_g = 148,2^{\circ}\text{C}$
- Viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución) = 1,244/1,244 (gránulo)
- La  $^1\text{H-RMN}$  en  $\text{CDCl}_3$  muestra la relación de integración esperada = 0,7/0,3 de monómeros TMC/BPA (integral de los desplazamientos químicos de grupos alifáticos cíclicos (TMC) a grupos metilo (BPA))

50 55

60

## Ejemplo 4

Síntesis de copoliformal a partir de bisfenol TMC y 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD)



Se añaden 3,749 kg (12,07 mol) de bisfenol TMC ( $x = 90\%$  en moles), 0,2497 kg (1,34 mol) de 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD) ( $y = 10\%$  en moles), 1,339 kg (33,48 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 20,12 g (0,134 mol) de p-tert-butilfenol finamente molido (Aldrich) en 200 ml de cloruro de metileno a una mezcla de disolventes de 12,0 1 de cloruro de metileno y 22,25 kg de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo ( $78^{\circ}\text{C}$ ) y se agita durante 1 hora a esta temperatura. Después de enfriar a  $25^{\circ}\text{C}$ , se diluye la preparación de reacción con 35 l de cloruro de metileno y 20 l de agua desmineralizada. Se lava en un separador la preparación con agua neutra y exenta de sal (conductividad  $< 15 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). Se separa la fase orgánica del separador y se somete en un tanque de evaporación a intercambio de disolvente de cloruro de metileno frente a clorobenceno. A continuación, se realiza la extrusión del material por una extrusora de evaporación ZSK 32 a una temperatura de  $280^{\circ}\text{C}$  con posterior granulación. Se obtienen a este respecto, después de desechar el material inicial, en total 2,62 kg de copoliformal en forma de gránulos transparentes. Estos contienen ciclos de bajo peso molecular como impurezas. Se hincha el material con aprox. 5 l de acetona durante una noche. Se dispersan las masas obtenidas con varias porciones de acetona fresca hasta que no pueden detectarse más ciclos. Se disuelve el material purificado en clorobenceno y se extrusiona de nuevo a  $240^{\circ}\text{C}$  por la extrusora de evaporación. Se obtiene a este respecto, despues de desechar el material inicial, el poliformal en forma de gránulos transparentes.

Analítica:

- 50
- Peso molecular Mw = 44.287, Mn = 17.877, D = 2,48 según GPC (calibración frente a policarbonato).
  - Temperatura de transición vítrea Tg =  $167^{\circ}\text{C}$

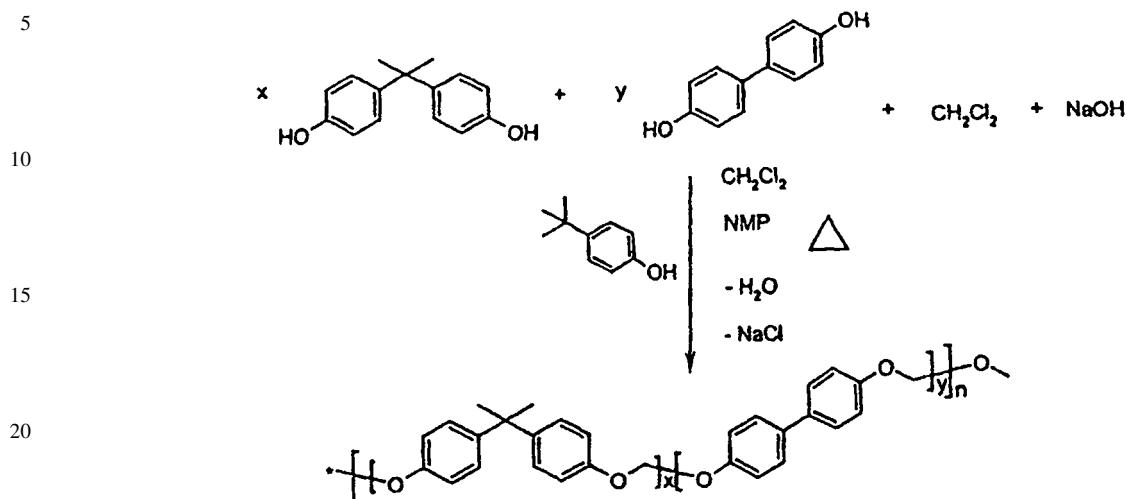
55

60

65

## Ejemplo 5

Síntesis de copoliformal a partir de bisfenol A y 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD)



Se añaden 22,37 g (0,0098 mol) de bisfenol A ( $x = 70\%$  en moles), 7,82 g (0,0042 mol) de 4,4'-dihidroxibifenilo (DOD) ( $y = 30\%$  en moles), 14,0 g (0,35 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 0,21 g (0,0014 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) a una mezcla de disolventes de 125 ml de cloruro de metileno y 225 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y en atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo ( $78^\circ\text{C}$ ) y se agita durante una hora a esta temperatura. Después de enfriar a  $25^\circ\text{C}$ , se diluye la preparación de reacción con cloruro de metileno y agua desmineralizada. Y posteriormente, se lava con agua neutra y sin sales (conductividad  $< 15 \text{ mS.cm}^{-1}$ ). Se separa la fase orgánica. Se realiza el aislamiento del polímero mediante precipitación en metanol. Despues del lavado de producto con agua y metanol y secado a  $80^\circ\text{C}$ , se obtiene el poliformal en forma de filamentos poliméricos blancos.

Analítica:

- Peso molecular  $M_w = 19.057$ ,  $M_n = 4.839$ ,  $D = 3,94$  según GPC (calibración frente a policarbonato).

## Ejemplo 6

Ensayo de hidrólisis del poliformal de BPA del ejemplo 2

Se realiza el ensayo de hidrólisis mediante exposición a los siguientes medios de hidrólisis/condiciones térmicas y determinación dependiente del tiempo del cambio del peso molecular mediante la medida de la viscosidad relativa en solución de cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución):

Medio de hidrólisis:  $\text{HCl } 1 \text{ N}/80^\circ\text{C}$

$\text{NaOH } 1 \text{ N}/80^\circ\text{C}$

agua dest./100°C

Se obtuvieron los siguientes resultados hasta un periodo de exposición total de 21 días (respectivamente, determinaciones múltiples):

a) Medio de hidrólisis:  $\text{HCl } 0,1 \text{ N}/80^\circ\text{C}$

	Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{\text{rel}}$
0		1,237 / 1,239 (muestra cero)
7		1,237 / 1,238 / 1,236 / 1,237 / 1,237 / 1,238
14		1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,237 / 1,237 / 1,237
21		1,236 / 1,239 / 1,235 / 1,236 / 1,235 / 1,235

## ES 2 311 164 T3

a) Medio de hidrólisis: NaOH 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{\text{rel}}$
0	1,237 / 1,239 (muestra cero)
7	1,237 / 1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,237
14	1,237 / 1,237 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236
21	1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,236 / 1,235

a) Medio de hidrólisis: agua destilada/aprox. 100°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{\text{rel}}$
0	1,237 / 1,239 (muestra cero)
7	1,238 / 1,237 / 1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,237
14	No medida
21	1,238 / 1,237 / 1,237 / 1,237 / 1,237 / 1,235

### Ejemplo 7

#### *Ensayo de hidrólisis del copolímero de TMC/BPA (70/30) del ejemplo 3*

Se realiza el ensayo de hidrólisis mediante exposición a los siguientes medios de hidrólisis/condiciones térmicas y detección dependiente del tiempo del cambio de peso molecular mediante la medida de la viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución):

Medio de hidrólisis: HCl 0,1 N/80°C  
 NaCl 0,1 N/80°C  
 agua dest./aprox. 100°C

Se obtuvieron los siguientes resultados hasta un periodo de exposición total de 21 días (respectivamente, determinaciones múltiples):

a) Medio de hidrólisis: HCl 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{\text{rel}}$
0	1,242 / 1,242 (muestra cero; después de pulverización en barra de 80x10x4)
7	1,242 / 1,242 / 1,243 / 1,243 / 1,242 / 1,243
14	1,240 / 1,241 / 1,240 / 1,242 / 1,241 / 1,241
21	1,243 / 1,243 / 1,243 / 1,242 / 1,243 / 1,243

# ES 2 311 164 T3

a) Medio de hidrólisis: NaOH 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,242 / 1,242 (muestra cero)
7	1,243/1,242/1,243/1,243/1,243/1,243
14	1,240/1,241/1,241/1,241/1,242/1,242
21	1,242/1,242/1,243/1,242/1,243/1,242

a) Medio de hidrólisis: agua destilada/aprox. 100°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,242 / 1,242 (muestra cero)
7	1,242 / 1,243 / 1,242 / 1,243 /1,243 /1,242
14	1,241 / 1,241 /1,241 /1,242 /1,241 /1,241
21	1,242 / 1,243 /1,242 / 1,241 / 1,244 /1,243

## Ejemplo 8

*Ensayo de hidrólisis de un poliformal de TMC (análogo al ejemplo 1, pero con mayor peso molecular)*

- Peso molecular Mw = 50.311, Mn = 21.637, D = 2,32 según GPC (calibración frente a policarbonato).
- Temperatura de transición vítrea Tg = 172°C
- Viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución) = 1,288/1,290

Se realiza el ensayo de hidrólisis mediante exposición a los siguientes medios de hidrólisis/condiciones térmicas y detección dependiente del tiempo del cambio de peso molecular mediante medida de la viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución):

Medio de hidrólisis: HCl 0,1 N/80°C

NaOH 0,1 N/80°C

Agua destilada/aprox. 100°C

Se obtuvieron los siguientes resultados hasta un periodo de exposición total de 21 días (respectivamente determinaciones múltiples):

a) medio de hidrólisis: NaOH 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,288 /1,290 (muestra cero, después de pulverizar en barra de 80x10x4)
7	1,291 /1,290 / 1,289 / 1,288 / 1,288 /1,290
14	1,288 / 1,288 / 1,289 / 1,289 / 1,288 / 1,288
21	1,288 /1,288 / 1,289 / 1,289 /1,289 /1,289

# ES 2 311 164 T3

a) Medio de hidrólisis: NaOH 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,288 /1,290 (muestra cero)
7	1,289 /1,289 /1,290 /1,290 /1,289 /1,289
14	1,287 / 1,289 /1,288 / 1,289 /1,286 /1,287
21	1,287 / 1,288 / 1,294 / 1,294 / 1,288 / 1,288

a) Medio de hidrólisis: agua destilada/aprox. 100°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,288 /1,290 (muestra cero)
7	1,285
14	1,281
21	1,284

## Ejemplo 9

### *Ensayo de hidrólisis del policarbonato Makrolon® 2808, Bayer AG (experimento comparativo)*

El ensayo de hidrólisis se realiza mediante exposición a los siguientes medios de hidrólisis/condiciones térmicas y detección dependiente del tiempo del cambio de peso molecular mediante medida de la viscosidad relativa en solución en cloruro de metileno (0,5 g/100 ml de solución):

Medio de hidrólisis: HCl 0,1 N/80°C

NaOH 0,1 N/80°C

agua dest./aprox. 100°C

Se obtuvieron los siguientes resultados hasta un periodo de exposición total de 21 días (respectivamente determinaciones múltiples):

a) Medio de hidrólisis: HCl 0,1 N/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,284 /1,289 (muestra cero, después de pulverización en barra de 80x10x4)
7	1,282/1,280/1,281/1,283/1,278/1,280
14	1,280/1,281/1,278/1,279/1,280/1,280
21	1,275 /1,276 /1,276 /1,276 /1,277 /1,277

# ES 2 311 164 T3

a) Medio de hidrólisis: NaOH 0,1 N NaOH/80°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,284 / 1,289 (muestra cero)
7	1,279 / 1,280 / 1,279 / 1,279 / 1,280 / 1,280
14	1,277 / 1,277 / 1,277 / 1,277 / 1,279 / 1,279
21	1,277 / 1,277 / 1,274 / 1,274 / 1,279 / 1,282

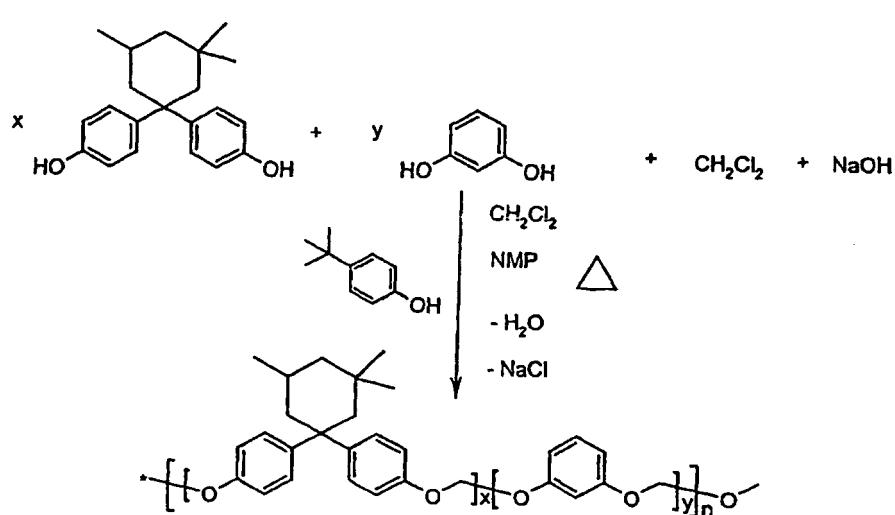
a) Medio de hidrólisis: agua destilada/aprox. 100°C

Tiempo (días)	Viscosidad relativa en solución $\eta_{rel}$
0	1,284 / 1,289 (muestra cero)
7	1,272
14	1,273
21	1,273

Se observa claramente que la viscosidad en solución del policarbonato se reduce más después de exposición a hidrólisis que en el caso de poliformales. Esto significa que el policarbonato puede degradarse más fácilmente, y por tanto es menos estable, que el poliformal. Una capa de coextrusión de poliformal funciona entonces como capa protectora frente a daños prematuros de la plancha.

## Ejemplo 10

*Síntesis de copoliformal a partir de bisfenol TMC y resorcina*



Se añaden 39,1 g (0,126 mol) de bisfenol TMC ( $x=90\%$  en moles), 1,542 g (0,014 mol) de resorcina ( $y=10\%$  en moles), 14,0 g (0,35 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 0,21 g (0,0014 mol) de *p*-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) a una mezcla de disolventes de 125 ml de cloruro de metileno y 225 ml de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación en atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a refluo ( $78^{\circ}\text{C}$ ) y se agita durante una hora a esta temperatura. Después de enfriar a  $25^{\circ}\text{C}$ , se diluye la preparación con cloruro de metileno

## ES 2 311 164 T3

y agua desmineralizada y a continuación se lava con agua neutra y exenta de sal (conductividad < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica. Se realiza el aislamiento mediante precipitación en metanol. Después del lavado del producto con agua y metanol y la separación de los ciclos con acetona, así como secado a 80°C, se obtiene el poliformal en forma de filamentos poliméricos blancos.

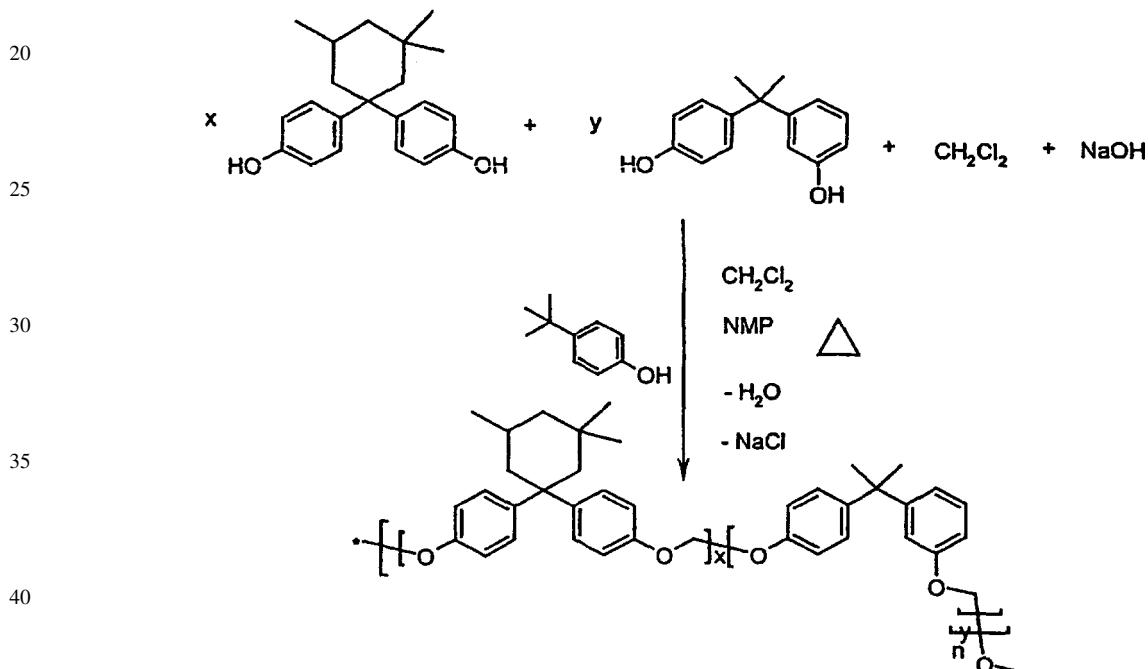
5

Analítica:

- Peso molecular Mw = 32.008, Mn = 12.251, D = 2,6 según GPC (calibración frente a policarbonato).
- 10 • Temperatura de transición vítrea Tg = 163°C

Ejemplo 11

15 Síntesis de copoliformal a partir de bisfenol TMC y m-p-bisfenol A



45

Se añaden 14,84 g (0,065 mol) de bisfenol TMC (x= 50% en moles), 20,18 g (0,065 mol) de m,p-bisfenol A (3,4-isopropilidendifenol) (y= 50% en moles), 14,0 g (0,35 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 0,21 g (0,0014 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) a una mezcla de disolventes de 125 ml de cloruro de metileno y 225 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y en atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo (78°C) y se agita durante una hora a esta temperatura. Después de enfriar a 25°C, se diluye la preparación de reacción con cloruro de metileno y agua desmineralizada y a continuación se lava con agua neutra y exenta de sal (conductividad < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica. Se realiza el aislamiento del polímero mediante precipitación con metanol. Después del lavado del producto con agua y metanol y la separación de los ciclos con acetona, así como secado a 80°C, se obtiene el poliformal en forma de filamentos poliméricos blancos.

50

55

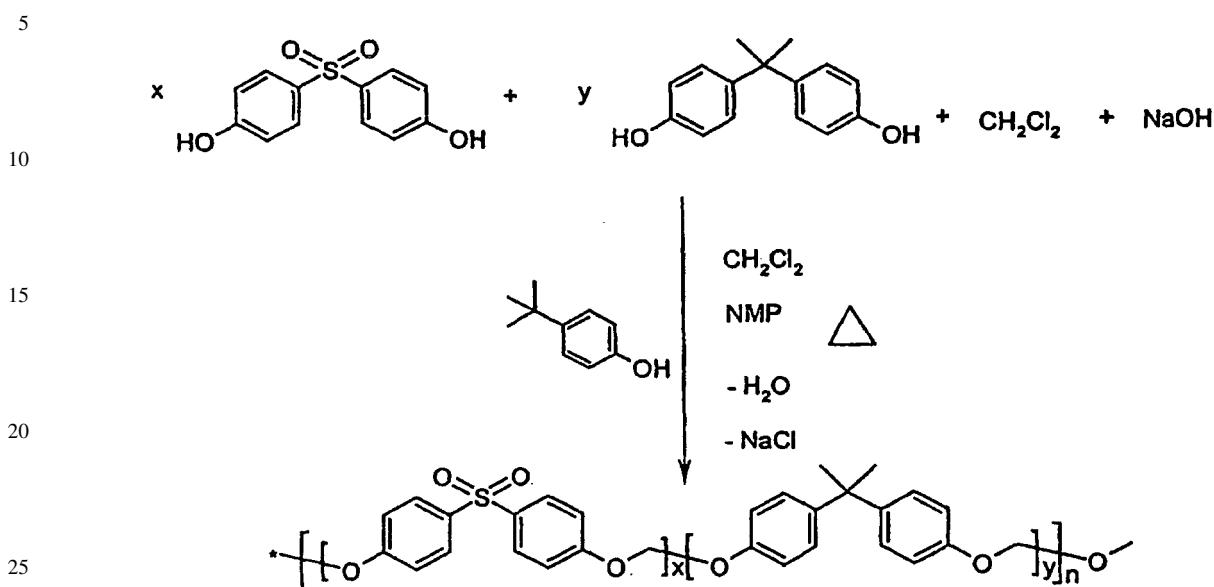
Analítica

- Peso molecular Mw = 28.254, Mn = 16.312, D = 1,73 según GPC (calibración frente a policarbonato).
- 60 • Temperatura de transición vítrea Tg = 92°C

65

### Ejemplo 12

## Síntesis de copolímero a partir de bisfenol A y 4,4'-sulfonadifenol



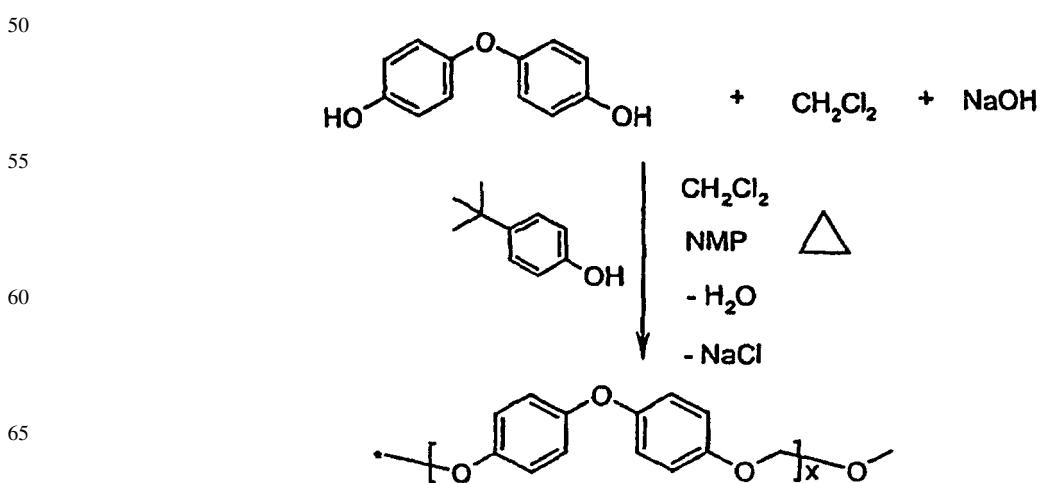
Se añaden 36,29 g (0,145 mol) de 4,4'-sulfonadifenol ( $x=50\%$  en moles), 33,46 g (0,145 mol) de bisfenol A ( $y=50\%$  en moles), 28,8 g (0,72 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 0,436 g (0,0029 mol) de *p*-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) a una mezcla de disolventes de 300 ml de cloruro de metileno y 570 ml de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y en atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a refluo (78°C) y se agita durante una hora a esta temperatura. Después de enfriar a 25°C, se diluye la preparación de reacción con cloruro de metileno y agua desmineralizada y a continuación se lava con agua neutra y exenta de sal (conductividad < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica. Se realiza el aislamiento del polímero mediante precipitación en metanol. Después del lavado del producto con agua y metanol y la separación de los ciclos con acetona, así como secado a 80°C, se obtiene el poliformal en forma de filamentos poliméricos blancos.

Analítica

- Peso molecular Mw = 21.546, Mn = 7.786, D = 2,76 según GPC (calibración frente a policarbonato).
  - Temperatura de transición vítrea Tg = 131°C

45 Ejemplo 13

## Síntesis de poliformal a partir de 4,4'-dihidroxifeniléter



## ES 2 311 164 T3

Se añaden 28,30 g (0,14 mol) de 4,4'-dihidroxifeniléter (Bayer AG), 14,0 g (0,35 mol) de lentejas de hidróxido de sodio y 0,21 g (0,0014 mol) de p-terc-butilfenol finamente molido (Aldrich) a una mezcla de disolventes de 125 ml de cloruro de metileno y 225 ml de N-metil-2-pirrolidona (NMP) con agitación y atmósfera protectora de nitrógeno. Después de la homogeneización, se calienta a reflujo (78°C) y se agita durante 1 hora a esta temperatura. Despues de enfriar a 25°C, se diluye con cloruro de metileno y agua desmineralizada y a continuación se lava con agua neutra y exenta de sal (conductividad < 15 mS.cm<sup>-1</sup>). Se separa la fase orgánica. Se realiza el aislamiento del polímero mediante precipitación en metanol. Despues del lavado del producto con agua y metanol y la separación de los ciclos con acetona, así como secado a 80°C, se obtiene el poliformal en forma de filamentos poliméricos blancos.

10

Analítica:

15

- Peso molecular Mw = 24.034, Mn = 9.769, D = 2,46 según GPC (calibración frente a policarbonato).
- Temperatura de transición vítrea Tg = 57°C

### Ejemplo 14

#### 20 *Planchas macizas*

Se obtuvieron planchas macizas coextrusionadas de 3 mm de grosor, A a D, de las siguientes composiciones (masas de moldeo):

25

Como material base para las planchas A a D, se usó Makrolon® 3103 (homopolícarbonato de bisfenol A de la compañía Bayer AG, Leverkusen, Alemania con un índice de fusión (MFR) de 6,5 g/10 min a 300°C y 1,2 kg de carga (medido según la norma ISO 1133)). El Makrolon® 3103 contiene absorbente de UV.

30

Como capa de coextrusión, se usaron los poliformales A a D con las composiciones dadas en la tabla basadas en poliformal de TMC o poliformal de BPA, con una viscosidad en solución de 1,234 o 1,237.

El grosor de la capa de coextrusión ascendía respectivamente a 50 mm.

35

La siguiente tabla resume la construcción de las planchas:

Plancha	Capa de coextrusión
A	Poliformal de TMC con 5% en peso de Tinuvin 360*)
B	Poliformal de TMC
C	Poliformal de BPA con 5% en peso de Tinuvin 360
D	Poliformal de BPA

\*) Tinuvin® 360 es 2,2'-metilenbis-[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazolilfenol] y es obtenible comercialmente como Tinuvin® 360 de la compañía Ciba Spezialitätenchemie, Lampertheim, Alemania

55

### Ejemplo 15

56

Se mezcla el poliformal del ejemplo 2 con un 7% en peso de Tinuvin 360. Se fabrica a partir de esta mezcla una lámina de 50 µm de grosor (película colada). Análogamente, se fabrica una lámina a partir de Makrolon 3108 con un 7% en peso de Tinuvin 360 (ejemplo comparativo 1).

60

Se aplican estas láminas como capa protectora a planchas de policarbonato de 4 mm de grosor de Makrolon 2600 mediante recubrimiento. Como muestra comparativa adicional 2, sirve una plancha de policarbonato de Makrolon 2600 sin capa protectora adicional.

65

Se exponen las muestras de poliformal que contienen absorbente de UV, así como las muestras comparativas 1 y 2, a intemperie con Xenon WOM (compañía Atlas) en las siguientes condiciones:

## ES 2 311 164 T3

Intemperie con irrigación de Zyklus 102:18

Potencia de irradiación: 1400 W/m<sup>2</sup> (a 300-800 nm)

5                   3,3 W/m<sup>2</sup> (a 420 nm)  
0,9 W/m<sup>2</sup> (a 340 nm)

10 Temperatura de panel negro: 85°C

10 Temperatura del espacio interno: 67°C

Se obtienen los siguientes resultados después de 2.000 horas de intemperie:

Muestra	T (%) 0 horas	T (%) 2000 horas	IA 0 horas	IA 2000 horas	Tu (%) 0 horas	Tu (%) 2000 horas
Poliformal con absorbente de UV	87 86,5	86,5 86,5	7 7	7 7	3 1	12 12
Policarbonato sin absorbente de UV	87,5 64	54 64	7 7	33,5 34,5	1 1	69 80
Policarbonato con absorbente de UV	87 86,5	86 86,5	7 7	7 9,5	5,3 20	19,5 20

35                   T= Transmisión  
                      IA = Índice de amarillez  
                      Tu = Turbidez

Mediante observación microscópica, se evalúa en las muestras de blanco además una formación de fisuras muy alta. En comparación con ello, no se observan fisuras en la muestra de poliformal.

40 Las máquinas y aparatos usados para la fabricación de planchas macizas multicapa se describen a continuación:

El dispositivo estaba compuesto por:

- 45                   • la extrusora principal con un tornillo de 33 D de longitud y un diámetro de 60 mm con desgasificación  
                      • el adaptador de coextrusión (sistema de bloqueo de alimentación)  
                      • una coextrusora para aplicar la capa de acabado con un tornillo de 25 D de longitud y un diámetro de 30 mm.  
50                   • una tobera de abertura ancha especial de 350 mm de anchura  
                      • la calandria acabadora  
55                   • la cinta continua  
                      • el dispositivo de descarga  
                      • el dispositivo de corte (sierra)  
60                   • el tablero de recogida

65 Se añadió el policarbonato de material base al embudo de alimentación de la extrusora principal y el material de coextrusión a la coextrusora. En sistemas plastificantes respectivos (cilindro/tornillo) se realizó la fusión y transporte del material respectivo. Ambas mezclas fundidas de material se combinaron en el adaptador de coextrusión y se formó una combinación después de dejar la tobera y enfriar en calandria. Los dispositivos adicionales sirvieron para el transporte, corte y recogida de las planchas coextrusionadas.

## ES 2 311 164 T3

Las planchas obtenidas se examinaron visualmente a continuación. Se obtienen planchas transparentes adecuadas para uso como se describe anteriormente.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

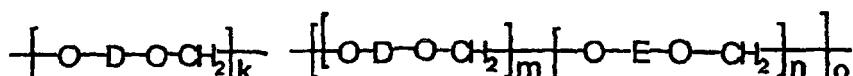
60

65

## REIVINDICACIONES

5 1. Producto multicapa coextrusionado que comprende una capa que contiene al menos un termoplástico discrecional y una capa que contiene como termoplástico un poliformal o copoliformal.

10 2. Producto multicapa coextrusionado según la reivindicación 1, **caracterizado** porque contiene en al menos una capa de coextrusión poliformales o copoliformales de fórmulas generales (1a) o (1b),



1a

1b

15 20 en las que los restos O-D-O y O-E-O representan cualquier resto difenolato en el que D y E son restos aromáticos de 6 a 40 átomos de C que pueden contener uno o varios núcleos aromáticos o condensados, eventualmente aromáticos que contienen heteroátomos, y eventualmente están sustituidos con restos alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o halógeno, y pueden contener restos alifáticos, restos cicloalifáticos, núcleos aromáticos o heteroátomos como miembros de puente, y en las que k representa un número entero entre 1 y 1.500, y m representa un número fraccionario z/o y n un número fraccionario (o-z)/o en los que z representa números entre 0 y o.

25 3. Producto multicapa coextrusionado según la reivindicación 1, en el que el termoplástico discrecional es policarbonato, copolicarbonato, poliéster, copoliéster, poliestercarbonato, combinación de policarbonato-poliéster o polimetilmetacrilato.

30 4. Producto multicapa coextrusionado según la reivindicación 3, en el que el termoplástico discrecional se selecciona del grupo compuesto por el homopolicarbonato basado en bisfenol A, el homopolicarbonato basado en 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano, los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 1,1-bis-(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano y los copolicarbonatos basados en ambos monómeros bisfenol A y 4,4'-dihidroxidifenilo.

35 5. Producto multicapa coextrusionado según la reivindicación 1, en el que la capa que contiene como termoplástico un poliformal o copoliformal contiene adicionalmente 1 a 20% en peso de absorbente de UV.

40 6. Producto multicapa coextrusionado según la reivindicación 1, en el que el recubrimiento es de 10 a 500 mm de grosor.

45 7. Procedimiento para la fabricación del producto multicapa coextrusionado según una de las reivindicaciones 1 a 9 mediante coextrusión.

8. Producto multicapa coextrusionado que contiene un producto multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Composición que contiene un poliformal o copoliformal según la reivindicación 1 y un absorbente de UV.

50 10. Uso de la composición según la reivindicación 9 como material de coextrusión.

55

60

65