



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 268 785**

(51) Int. Cl.:  
**B32B 27/08** (2006.01)  
**B29C 45/12** (2006.01)  
**B29C 41/20** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **98938728 .7**  
(86) Fecha de presentación : **10.07.1998**  
(87) Número de publicación de la solicitud: **0925183**  
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **30.06.1999**

(54) Título: **Procedimiento para la fabricación de un acristalamiento plástico, especialmente para automóviles.**

(30) Prioridad: **15.07.1997 FR 97 08934**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.03.2007**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.03.2007**

(73) Titular/es: **SAINT-GOBAIN GLASS FRANCE**  
**18, avenue d'Alsace**  
**92400 Courbevoie, FR**

(72) Inventor/es: **Bravet, Jean-Louis y**  
**Maurer, Marc**

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

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

Procedimiento para la fabricación de un acristalamiento plástico, especialmente para automóviles.

La presente invención se refiere a la fabricación de los productos al menos en parte transparentes de material plástico, en particular, los productos de alta calidad óptica, equivalente a la de un acristalamiento de vidrio. Para la constitución de los acristalamientos, por ejemplo para el edificio o los vehículos de transporte, se puede prever la sustitución de las hojas de vidrio por hojas de material plástico.

Con respecto al vidrio, los materiales plásticos son más ligeros, lo que constituye una ventaja determinante para los vehículos urbanos de motor eléctrico, en la medida en que un aumento de su autonomía es crucial. En tales vehículos, hasta se podría prever la realización de material plástico de un solo bloque de las puertas enteras, e incluso de los lados completos de la carrocería, incluidas las ventanas, y pintar eventualmente una parte inferior. De una manera general, la ligereza de las superficies transparentes es interesante relativamente en los vehículos de transporte modernos, en la medida en que el progreso técnico se realiza al mismo tiempo que la integración al acristalamiento de funciones cada vez más numerosas (calefacción de lunas traseras, antena de radio, deshielo del parabrisas, coloración para impedir el recalentamiento del habitáculo en caso fuerte insolación, incorporación de compuestos electrocromos, visualización de informaciones sobre el parabrisas, ...), y con superficies vitrificadas cada vez más grandes. Resulta un entorpecimiento general del vehículo perjudicial en cuanto al consumo energético.

Por otra parte, los materiales plásticos son susceptibles de procurar, con respecto al vidrio, mejores condiciones de seguridad, y una protección contra el vuelo superior, debido a su resiliencia superior.

Un activo no menos importante de los materiales plásticos con respecto al vidrio reside en su aptitud superior en ser fácilmente transformados en formas complejas.

Por último, la aptitud de las hojas de material plástico en ser más o menos deformados de manera reversible, permite prever modos de instalación en los huecos de carrocería considerablemente simplificados, con trinquete, tanto por el interior como por el exterior del vehículo.

Según una primera aproximación, se forma por extrusión bandas planas de material plástico, se recorta una pieza con las dimensiones requeridas, se fija sobre un dispositivo de termomoldeo, se procede al termomoldeo por contacto con al menos una superficie sólida de molde y, eventualmente con la ayuda de aire comprimido o con aspiración. Las propiedades ópticas de una hoja así extrudada no son satisfactorias.

Por otra parte, la rayabilidad de los materiales plásticos, mencionado anteriormente, es tal que, en sus aplicaciones ópticas o en elementos transparentes, es necesario revestir las piezas conformadas de un barniz duro. Esta operación se acompaña, de manera bien conocida por los especialistas, de problemas de desconchadura del barniz, más sensible en el caso de las superficies de formas complejas. Además, ha sido considerado únicamente formar el barniz duro a temperatura inferior a la temperatura de deformación o reblandecimiento del material plástico cuya forma así

íntegramente preservada durante esta operación. Tales condiciones de formación del barniz son excesivamente vinculantes y se suscitan importantes esfuerzos para elaborar barnices que se forman a temperaturas suficientemente bajas y, en paralelo, termoplásticos a elevadas temperaturas de reblandecimiento.

Por lo tanto, subsiste la necesidad de un producto de material plástico, transparente o destinado a aplicaciones ópticas, en el cual se evitan la mediocre calidad óptica inherente a la técnica de extrusión así como el problema de desconchadura del barniz, y en el cual numerosos barnices se podrían aplicar en asociación con numerosos materiales plásticos en condiciones de compatibilidades satisfactorias.

Este producto será susceptible de ser obtenido por un procedimiento económico, fiable y simple.

Estos objetivos se realizan en el presente por la invención que tiene por objeto un procedimiento tal como se define en la presente reivindicación 1.

El producto comprende un alma de material plástico solidario de una piel que comprende al menos una película de material plástico que soporta una capa antirayados.

En efecto, la circunstancia que la capa antirayados se soporta sobre una película de material plástico es garante de la obtención fácil y fiable de un producto final de alta calidad óptica duradera, tal como esto aparecerá a continuación en la descripción. Permite fabricar tal producto final a partir de la capa antirayados sobre su película de soporte en un estado físico y químico que no será más que poco o nada modificada más tarde, asociándola al alma, en particular, por inyección del material plástico que le constituye. El empleo de algunos barnices antirayados que se forman a temperaturas relativamente elevadas necesita, eventualmente, la elección de un material de la película de soporte sofisticada pero para una baja cantidad.

Por "alta calidad óptica o equivalente a la de un acristalamiento", en el sentido de la invención, se entiende "calidad óptica equivalente a la de un acristalamiento de vidrio, apto para ser homologado como acristalamiento de automóvil según las distintas normas en vigor, en particular, la norma R 43 en uso en Francia".

Cualquiera que sea el material del alma, las temperaturas de inyección no son de la naturaleza que afecta a los otros constituyentes del producto. Este material se puede elegir entre numerosos materiales plásticos; se puede tratar de un termoplástico clásico a temperatura de reblandecimiento relativamente baja, a buen precio. Según la invención, el material plástico del alma es apto para cooperar con la piel con vista de obtener una elevada calidad óptica, asumiendo al mismo tiempo las propiedades mecánicas buscadas, en particular de resistencia a la flexión y a los impactos.

Preferentemente, la piel tiene un espesor a lo sumo igual a 500  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente comprendido entre 10 y 100  $\mu\text{m}$  e incluye una o varias películas plásticas termomoldeables transparentes, por ejemplo de policarbonato (PC), polipropileno (PP), poli(metacrilato de metilo) (PMMA), copolímero etileno/acetato de vinilo (EVA), poli(tereftalato de etileno) (PET), poliuretano (PU), polivinilbutiral (PVB) o copolímero cicloolefínico (COC), es decir, en particular, copolímero de etileno y de norborneno, o copolímero de etileno y de ciclopentadieno. A algunas de estas películas plásticas termomoldeables, se

pueden asignar una o varias funciones por incorporación de agentes apropiados. Según su espesor y su naturaleza, la piel es susceptible de contribuir más o menos a las propiedades mecánicas del producto.

Por otra parte, se puede depositar una capa funcional sobre una película de material plástico termomoldeable de la piel, lo que es en particular el caso de la capa antirayados. Por último, una capa funcional se puede intercalar, de manera autónoma, entre dos películas plásticas termomoldeables.

Ventajosamente, la capa antirayados tiene un espesor comprendido entre 1 y 10  $\mu\text{m}$ ; forma generalmente la superficie exterior del producto de la invención. Puede ser esencialmente mineral y consistir, en particular, de polisiloxanos y/o de derivados de sílice y/o de alúmina, o mixto, tal como la constituida de redes de cadenas moleculares minerales y orgánicas entremezcladas y unidas unas a las otras por medio de enlaces silicio-carbono. Tal capa mixta presenta excelentes propiedades de transparencia, adherencia y de resistencia a los rayados. Parece que la red mineral confiere al revestimiento su duración y su resistencia a los rayados, la red orgánica su elasticidad y su resiliencia. Tales barnices se conocen bien y se describieron en las solicitudes publicadas de patentes europeas n° 0524417 y 0718348 cuya enseñanza se incorpora aquí a título de referencia; algunos son designados, en particular, por la marca registrada como "Ormocer" que es la abreviatura de la expresión inglesa "Organically Modified Ceramic". Es destacable que la temperatura de cocción de los Ormocers sea fácilmente adaptable por variación de las proporciones relativas entre fracción de polímero orgánico y fracción mineral. En lo que se refiere al material plástico de la película de soporte, puede ser útil, e incluso necesario, adaptar su composición para hacerla compatible con el modo y la temperatura de deposición de la capa antirayados.

Se pueden integrar otras funcionalidades en la piel.

Según un modo de realización particular, la capa exterior de la piel, en contacto con el medio ambiente, contiene un agente hidrófobo/oleófobo que confiere, por lo tanto, esta propiedad a la superficie exterior del producto. Como agente hidrófobo/oleófobo, se conocen bien los polisilanos fluorados, en particular, obtenidos a partir de precursores que incluyen en un extremo una función hidrolizable de tipo alcoxi, o halógeno que sirve para la adhesión química al sustrato y una cadena carbonada perfluorada en el otro extremo, destinada a constituir la superficie exterior del producto.

Al agente hidrófobo/oleófobo, por orden de preferencia decreciente, se incorpora en la capa antirayados, que tiene una estructura química próxima a la suya, o con la aquella que es por lo menos químicamente compatible, o se injerta conjuntamente bajo la forma de una capa fina de espesor comprendido entre 2 y 50 nm, preferentemente sobre la capa antirayados o bien también se autosoporta sobre una película de material plástico, tal como un poli(fluoruro de vinilo) (PVF) o poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), a aplicar directamente de manera ventajosa sobre la capa antirayados.

Según una variante, al menos una capa de decorado y/o de enmascaramiento, que cubre la totalidad o parte de la superficie del producto, se posiciona en la piel, preferentemente directamente bajo la película de

soporte de la capa antirayados.

Esta capa puede, por ejemplo, sustituir al decorado en serigrafía depositado frecuentemente en la periferia de la cara interior de acristalamientos, en particular, para vehículos automóviles, con el fin de enmascarar, para un observador situado en el exterior del vehículo, los elementos de carrocería que forman el marco del hueco y el cordón de pegamento que así se protege de la degradación por radiación ultravioleta. Puede incluir elementos de decorado coloreado opaco o transparente, que permite realizar elementos de color que combinan con la carrocería o con el equipamiento interior, logotipos, etc.

La piel puede estar provista de una capa de adhesión, en particular sobre su cara interior para asegurar la fijación con el alma, y también entre dos películas o capas de la piel. Los pegamentos corrientes son el polivinilbutiral o el poliuretano.

Entre los constituyentes principales de la piel figuran, en último lugar, las capas ópticamente selectivas que se apilan, por ejemplo bajo la capa de decorado y/o de enmascaramiento. Estas capas se distinguen por una elevada transmisión en la zona visible (longitudes de onda de 400 a 800 nm) y una absorción y/o una elevada reflexión en la zona ultravioleta (< 400 nm) e infrarrojo (> 800 nm). Estas capas pueden consistir en capas metálicas finas, por ejemplo a base de poca plata, de espesores comprendidos entre 2 y 35 nm, separados entre sí así como de las otras capas o películas adyacentes por capas dieléctricas de óxidos o de nitruros de indio, estaño, silicio, zinc, titanio, tungsteno, tantalio, niobio, aluminio, circonio, ... de espesores generalmente comprendidos entre 10 y 150 nm. Estas capas pueden incluir al menos una capa coloreada en la masa.

El conjunto de estas capas puede ser conductor de electricidad; puede pertenecer a la familia de los apilamientos antisolares, utilizados para limitar la aportación de calor por radiación solar en espacios cerrados o a la de los apilamientos bajo-emisivos, utilizados por el contrario para limitar el desperdicio de calor en espacios cerrados, debido principalmente a una transmisión de radiación infrarroja a través del acristalamiento. Se describen tales apilamientos en la solicitudes de patentes francesa n° 2.708.926 y europea n° 0678484.

El alma del producto de la invención está constituido por un material termoplástico tal como policarbonato, poli(metacrilato de metilo), copolímero etileno/acetato de vinilo, poli(tereftalato de etileno), poliuretano, copolímero ciclo-olefínico (por ejemplo etileno/norborneno o etileno/ciclopentadieno), o de una resina de material ionomérico (copolímero etileno/ácido metacrílico o copolímero etileno/ácido de acrílico neutralizado por una poliamina, ...), o de un material termoendurecible o termorreticulable (poliuretano, poliéster insaturado, copolímero etileno/acetato de vinilo), o también de una asociación de varios espesores un mismo o de varios de estos materiales plásticos, a condición de que el alma sea compatible químicamente con la piel del producto según la invención y confiere al conjunto las propiedades mecánicas requeridas.

En una primera fase del procedimiento de la invención, se ensamblan los constituyentes de la piel en forma de una capa de refuerzo o desarrollada, eventualmente plana.

La capa antirayados, cuando es de polisiloxanos,

se forma ventajosamente sobre su película de soporte en frío y/o según una cualquiera deposición asistida por plasma tal como CVD (Chemical Vapor Deposition) plasma. En la medida en que los polisiloxanos formados de esta manera ya no sean reactivos, estando ya completamente reaccionados, conviene elegir la composición de la capa antirayados de tal manera que sea abombeado, para evitar problemas de desconchadura posteriores.

Cuando la capa antirayados está constituida por Ormocers, éstos se aplican sobre la película soporte, a todo lo largo, bajo la forma de precursores líquidos, según técnicas clásicas de "flow coating", templado, en particular, en un baño de bajo volumen con una preocupación por la economía, pulverización de líquido o cortina. El precursor está constituido por ejemplo por dispersiones coloidales en disolventes de varios compuestos híbridos, es decir, a la vez orgánicos y minerales, o de polímeros de bajos pesos moleculares funcionalizados por grupos SiOR en mezcla con tetraetoxisilano. El endurecimiento de la capa antirayados tiene entonces lugar según un procedimiento sol-gel, en el cual se seca en primer lugar el precursor, pasando por el estado intermedio de un gel, por radiación o calentamiento moderados, en particular, en este último caso, a menos de 50°C. La película soporte entonces se mantiene siempre sensiblemente a todo lo largo; el endurecimiento del Ormocer se concluye durante la segunda fase del procedimiento, que se describe más abajo, consistiendo en un termomoldeo de dicha piel, por radiación ultravioleta y/o calentamiento a temperaturas de 100 a 300°C y, más concretamente de 140-240°C.

En uno u otro caso, las capas y, en particular, la capa antirayados sobre el producto terminado, ensamblado y abombeado, responden a las características requeridas para su utilización y, en particular, a las características ópticas reglamentarias cuando se trata de emplearlo como acristalamiento o como elemento que incluye un acristalamiento para vehículo de transporte, en particular, automóvil.

Las formas a menudo complejas de los acristalamientos automóbiles implican que la capa antirayados en particular sea abombeada sin desconcharse y sin fisurarse. Así, ventajosamente, la capa antirayados no se endurece completamente hasta después de la conformación de su soporte y, preferentemente, no comienza a endurecer y reticular sino simultáneamente a la conformación de su soporte de tal modo que presente *in fine* un aspecto de superficie sin agrietamientos o desconchaduras.

Las técnicas de deposición y de formación que acaban de ser descritas se pueden también emplear para la incorporación de la función hidrófoba/oleófoba, que el agente correspondiente sea parte integrante de la capa antirayados, o soportado sobre una película de material plástico; cuando se injerta en capa fina, se forma también preferentemente a partir de una deposición en forma líquida por pulverización si está constituido por silanos, o por evaporación según técnicas tales como CVD plasma, eventualmente al vacío.

La o las capas de decorado y de enmascaramiento se aportan sobre películas soportes, en particular, de material plástico, según técnicas utilizadas en impresión: serigrafía, flexografía, chorro de tinta, impresión láser, etc.

La capa de adhesión se aporta convenientemente

bajo la forma de una película integrada termoplástica.

La formación de apilamientos ópticamente selectivos recurre a deposiciones sucesivas por pulverización catódica, en particular, asistida por campo magnético, o similar. A este respecto, se hace de nuevo referencia a las solicitudes de patentes francesa n° 2.708.926 y europea n° 0678484.

La primera fase del procedimiento de la invención de formación de la piel sensiblemente a todo lo largo se puede concluir por una operación destinada a hacer que los constituyentes sean más o menos solidarios los unos con los otros, en particular, por calandrado en frío o a temperatura poco superior a la temperatura ambiente.

Como brevemente se menciona más arriba, la segunda fase del procedimiento consiste en termomoldear la piel a una temperatura preferida de 100-300°C, según una forma eventualmente no desarrollable, idéntica a la del producto final.

Para ello, es ventajoso, en particular para concluir la polimerización y/o reticulación de la capa antirayados, de dejarla en contacto con la atmósfera ambiente, es decir, sin contacto con elementos sólidos; sólo la otra cara de la piel está entonces en contacto con un soporte cuya forma está destinada a tomar. Medios auxiliares, por ejemplo de soplado o aspiración, se pueden emplear para conformar al menos una parte de la piel a este soporte. Además de la conclusión de la reticulación de algunos constituyentes, el tratamiento térmico efectuado en esta segunda fase tiene como efecto relajar las tensiones en la piel.

La tercera fase del procedimiento de la invención consiste en ensamblar la piel a un alma de material plástico por prensado en caliente en una forma o por inyección termoplástica o inyección reactiva (RIM) del material del alma, la piel que haya sido posicionada en el fondo del molde, al principio de esta tercera fase, de tal modo que su capa antirayados y/o su capa hidrófoba/oleófoba completamente polimerizada y/o reticulada, es decir, prácticamente más reactiva, esté en contacto directo con la pared del molde.

La invención se ilustra ahora por el ejemplo siguiente.

Ejemplo

Sobre una película de 80 µm de espesor de policarbonato estándar preparada a partir de Bisfenol A, comercializado por la Sociedad BAYER AG bajo la marca registrada "Makrolon" y cuya temperatura de transición vítrea  $T_g$  es igual a 145°C, se deposita por "flow coating" el revestimiento antirayados descrito en el ejemplo de la solicitud de patente europea n° 0718348 en una película líquida de 20 µm de espesor. Después del secado, este espesor se reduce a 5 µm.

La película soporte revestida se coloca entonces en el fondo de un molde, estando la capa anti-rayados posicionada más arriba; el conjunto se somete a un tratamiento térmico de 155°C durante 30 min. Se constituye entonces una piel en el sentido de la presente invención bajo su forma casi definitiva.

Esta se coloca en el fondo de un molde de inyección, de tal manera que la capa antirayados esté en contacto con la pared del molde. Se procede entonces, de la manera descrita más arriba, a la inyección termoplástica de una capa de 5 mm de espesor, por una parte, y 10 mm de espesor, por otra parte, sobre dos muestras diferentes, del mismo policarbonato estándar que el que constituye la película soporte de la capa antirayados.

El estratificado obtenido presente una transparencia, una calidad óptica ampliamente suficientes para una aplicación como acristalamiento.

El procedimiento de la invención presenta las ventajas inherentes a la técnica de inyección. Es así posible conformar la pieza inyectada con un cojín periférico para aumentar la rigidez, o con un relieve y/o prolongaciones como nervaduras, perfiles, patas u orejas, y/o disponer en el seno del material plástico uno o varios insertos, en particular, metálicos. Esta disposición es especialmente útil para la aprehensión o la fijación del producto de la invención, así como para el montaje definitivo al cual se destina, tal como en un hueco de carrocería de vehículo automóvil. En este último caso, la formación de perfiles periféricos adaptados permite prever un montaje del producto por el interior del vehículo, es decir, por el habitáculo. El cordón de pegamento está dispuesto entonces bajo el borde del hueco de carrocería y no se expone a los rayos solares. La protección del cordón de pegamento

por un barniz formado en la periferia de la cara interior de la hoja se vuelve naturalmente superflua.

Los apéndices formados en la periferia del producto durante su inyección se pueden conservar, o serrar en su totalidad o en parte según su uso. Un pulimento puede estar previsto después de tal aserrado.

Un perfilado periférico de geometría simétrica con respecto al plano del producto puede ser oportuno, por ejemplo en el caso de superficies transparentes laterales de vehículos de transporte, una u otra parte del perfilado se puede serrar posteriormente, según si se trate del elemento transparente derecho o izquierdo.

Por otra parte, eventuales partes se pueden unir con la incorporación en el producto de funciones particulares, tales como la luz de freno en la luna trasera.

Por último, el procedimiento de la invención es económico, fácil y fiable y permite la utilización de numerosas combinaciones de constituyentes, sin que se plantee el problema de su compatibilidad, en particular, en cuanto a sus temperaturas de empleo.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de un producto que comprende un alma de material plástico cubierto de una piel que comprende al menos una película de material plástico que soporta una capa antirayados, procedimiento que comprende las etapas:

- de deposición de elementos constitutivos de una capa antirayados sobre una película de material plástico sensiblemente plano,
- de conformación de esta película que lleva los elementos de capa antirayados según una forma igual o al menos próxima a la forma definitiva del producto final, al menos en algunas partes, reticulando al mismo tiempo al menos en parte esta capa antirayados, estando la polimerización y/o reticulación de la capa antirayados concluida sin contacto de ésta con elementos sólidos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** porque la reticulación y la conformación simultánea recurren a un tratamiento térmico a temperatura comprendida entre 100 y 300°C y, más concretamente, entre 140 y 240°C.

3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizado** porque la conformación se obtiene soportando la película revestida de la capa antirayados o los elementos destinados a constituir la, al menos sobre una parte de su superficie por un molde.

4. Procedimiento según la reivindicación 3, **caracterizado** porque el molde que lleva la película es un marco abierto en su centro.

5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que consiste:

- en una primera parte, en ensamblar los elementos constitutivos de una piel por posado sensiblemente en todo lo largo, o por aportación a partir de un órgano de forma desarrollable, y en someter cuando proceda los elementos constitutivos de la piel a una operación destinada a hacerlos más o menos solidarios los unos de los otros luego,
- en una segunda parte en someter la piel a un tratamiento térmico, estando la piel soportada en su totalidad o en parte por una superficie del molde, un medio auxiliar para conformar al menos una parte de la piel a dicha superficie del molde, en particular, por soplado o aspiración, estando eventualmente previsto, de tal manera que relaje las tensiones en la piel, y que reticule ciertos elementos constitutivos y
- en una tercera parte en ensamblar la piel a un alma de material plástico por prensado en caliente en una forma, o por inyección termoplástica o inyección reactiva del material del alma, habiendo la piel estado posicionada en el fondo del molde, de tal modo que su capa anti-rayados y/o su capa hidrófoba/oleófoba constitutiva esté en contacto directo con el molde.

6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado** porque la película revestida de la capa antirayados o de los elementos que la constituyen se asocia antes de la conformación a una o varias películas que ejercen ellas mismas las funciones o que llevan medios tales como capas, decorados serigráficos, que realizan estas funciones distintas que las de antirayados.