



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 151**

51 Int. Cl.:
C08L 33/00 (2006.01)
C09D 133/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04740621 .0**
96 Fecha de presentación : **03.07.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1664191**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.06.2006**

54 Título: **Método para endurecimiento superficial de sustancias por aplicación de capas de polimetacrilato particularmente transparentes.**

30 Prioridad: **26.09.2003 DE 103 45 045**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
05.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
05.04.2011

73 Titular/es: **EVONIK RÖHM GmbH**
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es: **Numrich, Uwe;**
Wicker, Michael;
Neuhäuser, Achim;
Krohmer, Christoph y
Dickhaut-Bayer, Günther

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 356 151 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

Método para endurecimiento superficial de sustancias por aplicación de capas de polimetacrilato particularmente transparentes

- 5 La presente invención se refiere a un proceso para la producción de materiales compuestos. Particularmente, la invención se ocupa de un proceso para la mejora de las superficies de materiales por medio de capas de polimetacrilato. Las capas de polímero utilizadas para la mejora de las superficies basadas en polimetacrilatos se producen en este contexto a partir de determinados copolímeros de polimetacrilato y se aplican de una manera determinada a los sustratos.
- 10 Objetos mejorados en la superficie son productos de fabricación conocidos, que son deseables para finalidades de aplicación muy diversas, dado que los mismos se caracterizan por la combinación ventajosa de propiedades físicas, que no poseen los componentes materiales individuales.
- Es sabido que los polimetacrilatos confieren en gran medida de hecho a los materiales mejorados en la superficie propiedades deseables, particularmente transparencia alta, resistencia al rayado y estabilidad a la intemperie.
- 15 Por esta razón, no han faltado ensayos, para producir p.ej. materiales recubiertos con PMMA. Un punto problemático en estos recubrimientos está constituido sin embargo por el hecho de que a menudo no se consigue o se consigue solamente una pequeña adhesión entre las diferentes capas, lo que conduce a una separación prematura de la capa protectora o al menos a una transformabilidad limitada de los materiales compuestos.
- 20 Una capa protectora ideal se adhiere bien al sustrato, es al mismo tiempo dura y flexible, resistente frente a las influencias de la intemperie, los disolventes, la abrasión y el calor. Es difícil conseguir un valor óptimo de todas estas propiedades, dado que la mejora de una propiedad conduce en muchos casos al empeoramiento de otra. Justamente en el caso de la transformación y conformación de sustratos ya mejorados superficialmente, es deseable una alta elasticidad y adherencia, a fin de impedir un desprendimiento de la capa protectora en los puntos de pliegado.
- 25 Al mismo tiempo, la capa protectora debería ser lo bastante dura para ser resistente contra las influencias mecánicas.
- A fin de garantizar una adherencia suficiente entre los materiales construidos más diversos químicamente y la mejora superficial, puede recurrirse al empleo de adhesivos como coadyuvantes. Adicionalmente, se ha comprobado que es ventajoso a este respecto establecer enlaces covalentes entre el sustrato y la capa protectora (denominada: Capstock) (Schultz et al., J. Appl. Polym. Science 1990, 40, 113-126; Avramova et al. 1989, 179, 1-4). Esto es posible p.ej. por incorporación en la matriz de polímero de la capa protectora de monómeros especiales (monómeros reactivos), que son capaces de reaccionar con los restos en la superficie del sustrato o del adhesivo que se adhiere a los mismos.
- 30 En EP 911148 se presentan adhesivos que están provistos entre otras cosas de "monómeros reactivos" y son apropiados para la unión de películas LCP sobre sustratos de polietileno. Las películas múltiples se calientan por encima del punto de fusión de los componentes individuales que funden a temperatura más alta, a fin de conseguir con ello una fusión interna de las películas individuales.
- 40 EP 271068 trata de mezclas de poli(fluoruros de vinilo) y copolímeros PMMA-GMA, que se estratifican a temperaturas elevadas sobre planchas de poliestireno modificadas.
- En DE 10 01 0533 se describe una película multicapa, que se compone de dos capas, en la cual la primera capa está constituida por resina acrílica y la segunda capa es en cada caso un copolímero de una resina acrílica y un copolímero de base olefínica, obtenido por copolimerización de una olefina y al menos un monómero, seleccionado de, v.g., ácidos carboxílicos insaturados, anhídridos de ácidos carboxílicos o monómeros que contienen grupos glicídilo. Se dice que estas películas tienen una adherencia superficial excelente sobre sustratos de resina de base poliolefínica.
- 45 En este proceso se estratifican también una a otra dos capas de polímero y se aplican a continuación con el lado que contiene los "monómeros reactivos" sobre la resina poliolefínica a estratificar p.ej. por un proceso de moldeo adhesivo.
- 50 En DE 43 37 062 se estratifican chapas metálicas con capas triples de resinas termoplásticas, de tal modo que durante el procedimiento de recubrimiento por extrusión se ajusta una temperatura de al menos 30°C por encima de la temperatura vítrea de la capa de resina interna.
- 55 La solicitud japonesa H9-193189 describe de modo análogo a DE 10 01 0533 una composición multicapa constituida por una primera capa que está formada por un polímero termoplástico de PPMA, una segunda capa constituida por una poliolefina modificada reactivamente y una tercera capa, que está constituida por un polímero olefínico coloreado.

5 A fin de obtener las propiedades ventajosas deseadas arriba indicadas de los materiales como adherencia compuesta alta y duradera, etc, el estado conocido de la técnica anterior ofrece soluciones individuales exclusivamente específicas, que no pueden generalizarse o que por complejidad de aparatos o logística resultan inconvenientes, como por ejemplo la transformación de materiales multicapa como capa protectora. Partiendo de este estado conocido en la técnica, persiste por tanto todavía una necesidad de nuevas técnicas de mejora de las superficies, que ofrezcan ventajas para aplicaciones técnicas o en su producción.

10 Objeto de la presente invención es por tanto la puesta a disposición de un proceso adicional para la mejora de las superficies de materiales y los materiales compuestos producidos por medio de este proceso. El proceso debería hacer particularmente posible para los expertos, poder aplicar una capa protectora basada en polimetacrilato (Capstock) del modo a ser posible más sencillo y eficiente, sobre una multiplicidad lo mayor posible de materiales sustrato, donde las propiedades ventajosas y deseadas citadas anteriormente se logran plenamente a ser posible. Debería prestarse una atención muy particular a fin de que la variabilidad de materiales sustrato no se consiga a expensas de la eficiencia y manejabilidad del proceso aplicado en escala industrial.

15 El objeto se resuelve por un proceso con las características de la presente reivindicación 1. Formas de realización preferidas del proceso correspondiente a la invención pueden deducirse de las reivindicaciones subordinadas a la reivindicación 1. La reivindicación 6 protege los materiales compuestos así producidos.

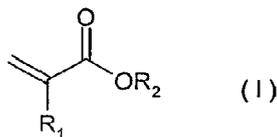
20 De este modo, en un proceso para mejora de las superficies de materiales, la mejora de las superficies está basada en al menos una capa termoplástica de polimetacrilato, que se obtiene por:

mezcladura de polímeros a partir de mezclas polimerizadas de monómeros a. y b.,

donde a. contiene:

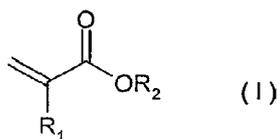
25 A) 20 a 100% en peso de metacrilato de metilo,

B) 0 a 80% en peso de un (met)acrilato distinto de metacrilato de metilo, de la fórmula I,



en donde

R₁ representa hidrógeno o metilo y



30 R₂ representa un resto alquilo o resto cicloalquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono o representa fenilo o naftilo,

C) 0 a 40% en peso de un monómero insaturado adicional diferente de a.A) y a.B) pero copolimerizable con éstos, y

35 donde (a.A) hasta (a.C) dan como resultado juntos 100% en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se añaden 0-80 partes en peso de otros polímeros así como aditivos convencionales en cantidades de 0 a 150% en peso;

y b. contiene:

A) 20 a 99% en peso de un (met)acrilato de metilo de la fórmula I,

donde

40 R₁ representa hidrógeno o metilo y

R₂ representa un resto alquilo o resto cicloalquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono o representa fenilo o naftilo,

5 B) 1 a 80% en peso de uno o más "monómeros reactivos" etilénicamente insaturados de b.A) diferentes copolimerizables con (b.A), donde (b.A) y (b.B) dan como resultado juntos 100% en peso y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se añaden 0-80 partes en peso de otros polímeros así como aditivos convencionales en cantidades de 0 a 150 partes en peso; y la capa de polimetacrilato se aplica sobre el material a temperaturas que permiten producir una unión química de la capa de polimetacrilato con el material, llegándose de modo ventajosa y sorprendente, aparte de elegante, a la consecución del objetivo expuesto. El proceso correspondiente a la invención permite la mejora de las superficies de una multiplicidad de materiales sin empleo de sistemas multicapa o el empleo de adhesivos, en donde la capa polimetacrílica está constituida por una mezcla de dos polímeros basados en poli(met)acrilato, donde uno de los componentes de la mejora de las superficies confiere las propiedades de un polimetacrilato puro y la otra parte dispone del agente respectivo para la unión de esta capa al sustrato. La formación de la reticulación química activa de la capa de polímero con el sustrato se realiza en este caso por la temperatura elevada en el proceso de mejora, donde además de la formación de enlaces químicos puede tener lugar también una cierta interpenetración de sustrato y capa de polímero (particularmente en el caso de materiales sustrato porosos, rugosos o fibrosos).

10 El componente a.A) es un componente esencial. Se trata de metacrilato de metilo, que constituye 20 a 100% en peso de la mezcla polimerizable a., a partir de la cual se obtiene la capa de polímero. En caso de que su proporción alcance 100% en peso, se trata en esta mezcla de un homopolímero de PMMA. Si la proporción es menor que 100% en peso, está presente un co- o terpolímero de 3 o más clases de monómeros. La mezcla polimerizada a. es por tanto un co- o terpolímero.

25 El componente a.B) es por consiguiente opcional. Se trata de un éster de ácido acrílico o ácido metacrílico, que es diferente de metacrilato de metilo. Bajo resto alquilo (C₁-C₁₈) lineal o ramificado se entiende una serie de restos alquilo, que iniciada por metilo y pasando por etilo llega hasta un radical que contiene 18 átomos de carbono. Están comprendidos también todos los isómeros de enlace que pueden contemplarse dentro del grupo. Pueden mencionarse particularmente el metacrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de naftilo.

30 Se emplean preferiblemente en las mezclas a.B) (met)acrilatos, en los cuales el resto R₂ del (met)acrilato de la fórmula I comprende un resto alquilo (C₁-C₈) lineal o ramificado. De nuevo, son particularmente apropiados para R₂ el resto metilo, etilo o n-butilo.

La designación "(met)acrilato" significa en el marco de la invención acrilato y/o metacrilato.

35 El componente polimerizable a.C) para la obtención de la capa de polimetacrilato es opcional. Bajo a.A) y a.B) se entienden diversos monómeros conocidos por los expertos, p.ej. estireno y sus derivados, vinilésteres como p.ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, vinilésteres de ácido alquílicos superiores, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, olefinas como p.ej. etileno, propeno, isobuteno y análogas.

40 Adicionalmente las mezclas polimerizadas a. o b. contienen convencionalmente una carga conocida en sí misma en cantidades de hasta 150 partes en peso (por 100 partes en peso de a.A)-a.C) o b.A) y b.B)). Pueden mencionarse por ejemplo carbonato de calcio (creta), dióxido de titanio, óxido de calcio, perlita, cetas precipitadas y recubiertas como aditivos reológicamente activos, y además opcionalmente agentes tixotrópicos como p.ej. sílice pirogénica. El tamaño de grano está comprendido en la mayoría de los casos en el campo de 5 a 25 µm. La mezcla de a. o b. puede, en condiciones limitadas, contener además un adyuvante conocido en sí mismo, como promotores de adherencia, agentes humectantes, estabilizadores, modificadores de flujo, propelentes en proporciones de 0 a 5% en peso (referidas a las mezclas a.A) hasta a.C) o b.A) y b.B)). Como modificador de flujo puede mencionarse p.ej. estearato de calcio.

45 Para completar, puede mencionarse que a las mezclas polimerizadas a. y/o b. pueden añadirse también otros componentes o polímeros como modificadores de la resistencia al impacto y composiciones de moldeo de PMMA modificadas en resistencia al impacto (DE 38 42 796 y DE 19 81 3001). Preferiblemente, las mezclas de polímeros a. y/o b. contienen también otros polímeros empleados en procesos técnicos, que pueden seleccionarse entre otros, del grupo de los poli(difluoruros de vinilideno) (PVDF), PVC, polietilenos, poliésteres, y poliamidas. En este contexto se prefiere muy particularmente el empleo de polímeros fluorados basados en fluoruro de vinilideno (WO 0037237).

El componente b.A) comprende la suma de los componentes a.A) y a.B).

55 El componente b.B) en la mezcla es un "monómero reactivo", que posee propiedades mejoradoras de la adherencia. Entre los monómeros mejoradores de la adherencia (monómeros reactivos) como componentes de los polimetacrilatos pueden mencionarse monómeros de este tipo polimerizables por radicales que poseen grupos funcionales, que pueden entrar en interacción con los materiales que deben recubrirse. Una interacción de este tipo debe estar condicionada por al menos un enlace químico (covalente). La misma puede favorecerse p.ej. por formación de puentes de hidrógeno, formación de complejos, fuerzas

- dipolares o compatibilidad termodinámica (entrelazamiento de las cadenas de polímero) entre otras cosas. En estas interacciones están implicados por regla general heteroátomos como nitrógeno u oxígeno. Pueden mencionarse como grupos funcionales los grupos amino, particularmente los grupos dialquilamino, amida (cíclica), imida, hidroxí, (Ep)oxi-, carboxilo, e (iso)ciano. Monómeros de este tipo son conocidos en sí mismos (véase H. Rauch Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 1, pp. 394-400, J. Wiley 1978; DE-A 25 56 080; DE-A 26 34 003).
- Preferiblemente, los monómeros mejoradores de la adherencia pertenecen por tanto a la clase de monómeros de los compuestos vinilheterocíclicos nitrogenados y que tienen preferiblemente anillos de 5 miembros además de anillos de 6 miembros, y/o los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables y/o los ésteres o amidas sustituidos con hidroxialquilo, alcoxialquilo, epoxi, y aminoalquilo de los ácidos fumárico o maleico o itacónico o acrílico y metacrílico.
- Como monómeros heterocíclicos nitrogenados pueden mencionarse particularmente compuestos de este tipo de la clase de los vinilimidazoles, las vinil-lactamas, los vinil-carbazoles y las vinil-piridinas. Ejemplos que no deben considerarse limitantes en modo alguno, para estos compuestos monómeros de imidazol son N-vinil-imidazol (mencionado también vinil-1-imidazol), N-vinil-metil-2-imidazol, N-vinil-etil-2-imidazol, N-vinil-fenil-2-imidazol, N-vinil-dimetil-2,4-imidazol, N-vinil-bencimidazol, N-vinilimidazolina (denominada también vinil-1-imidazolina), N-vinil-metil-2-imidazolina, N-vinil-fenil-2-imidazolina y vinil-2-imidazol.
- Como ejemplos de monómeros que se derivan de las lactamas, se pueden mencionar particularmente compuestos como los siguientes:
- N-vinilpirrolidona, N-vinilmetil-5-pirrolidona, N-vinilmetil-3-pirrolidona, N-viniletil-5-pirrolidona, N-vinildimetil-5,5-pirrolidona, N-vinilfenil-5-pirrolidona, N-alilpirrolidona, N-viniltiopirrolidona, N-vinilpiperidona, N-vinildietil-6,6-piperidona, N-vinilcaprolactama, N-vinilmetil-7-caprolactama, N-viniletil-7-caprolactama, N-vinildimetil-7,7-caprolactama, N-alilcaprolactama, N-vinilcapril-lactama.
- Entre los monómeros que se derivan del carbazol, se pueden mencionar particularmente: N-vinilcarbazol, N-alilcarbazol, N-butenilcarbazol, N-hexenilcarbazol y N-metil-1-etilencarbazol. Entre los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables pueden mencionarse particularmente ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico o las sales, ésteres o aminas apropiados de los mismos.
- Adicionalmente pueden mencionarse los siguientes alquilésteres epoxi-, oxi- o alcoxi-sustituidos del ácido (met)acrílico:
- glicidilmetacrilato, 2-hidroxietyl(met)acrilato, hidroxipropil(met)acrilato, 2-metoxi-etil(met)acrilato, 2-etoxietyl(met)acrilato, 2-butoxietyl(met)acrilato, 2-(2-butoxi-etoxi)etyl(met)acrilato, 2-(etoxietyl)etyl(met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 2-[2-(2-etoxi-etoxi)etoxi]-etyl(met)acrilato, 3-metoxibutil-1-(met)acrilato, 2-alcoxietyl(met)acrilato, y 2-hexoxietyl(met)acrilato.
- Adicionalmente, pueden mencionarse los alquilésteres aminosustituidos siguientes del ácido (met)acrílico:
- 2-dimetilaminoetyl(met)acrilato, 2-dietilaminoetyl(met)acrilato, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil-1-(met)acrilato, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil-1-(met)acrilato, 2-morpholinoetyl(met)acrilato, 2-tert-butylaminoetyl(met)acrilato, 3-(dimetilamino)propil(met)acrilato y 2-(dimetilaminoetoxietyl(met)acrilato).
- Como representantes de las (met)acrilamidas pueden mencionarse por ejemplo los monómeros siguientes:
- N-metil(met)acrilamida, N-dimetilaminoetyl(met)acrilamida, N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N-isopropil(met)acrilamida, N-terc.-butil(met)acrilamida, N-isobutil(met)acrilamida, N-decil(met)acrilamida, N-ciclohexil(met)acrilamida, N-[3-(dimetilamino)2,2-dimetilpropil]-metacrilamida, y N-[2-hidroxietyl(met)acrilamida.
- Ventajosamente se emplean "monómeros reactivos" seleccionados del grupo que comprende GMA (metacrilato de glicidilo), derivados de ácido maleico, como por ejemplo ácido maleico, anhídrido maleico (MSA), anhídrido del ácido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida, amida del ácido maleico (MSA), fenilmaleimida y ciclohexilmaleimida, derivados de ácido fumárico, anhídrido del ácido metacrílico, y anhídrido de ácido acrílico en la mezcla b.
- La relación de las mezclas de monómeros polimerizadas a. y b. en la mejora de superficies basadas en polimetacrilato puede seleccionarse convencionalmente por los expertos y ajustarse al sustrato a proteger. Por regla general el componente a) en la capa polimerizada estará presente en exceso por razones de costes. Se prefiere particularmente el empleo de 50-99% en peso de la mezcla polimerizada a. en comparación con b. De modo particularmente preferido la relación a.:b. debería estar comprendida entre 60-90 y 40-10% en peso. Muy particularmente, se prefiere una mezcla de los polímeros a) a b) desde 75-85 a 25-15% en peso.
- A continuación se indica la composición de capas de polímero preferidas.

- a.A: 20 - 100 % en peso, preferiblemente 30 - 100 % en peso, de modo particularmente preferido 40 - 99 % en peso
- a.B: 0 - 80 % en peso, preferiblemente 0 - 70 % en peso, de modo particularmente preferido 1 - 60 % en peso
- 5 a.C: 0 - 40 % en peso, preferiblemente 0 - 35 % en peso, de modo particularmente preferido 0 - 32 % en peso
- Aditivos en a.: 0 - 150 partes en peso, preferiblemente 0 - 100 partes en peso, de modo particularmente preferido 0 - 50 partes en peso.
- 10 b.A: 20 - 99 % en peso, preferiblemente 30 - 99 % en peso, de modo particularmente preferido 40 - 98 % en peso
- b.B: 1 - 80 % en peso, preferiblemente 1- 70 % en peso, de modo particularmente preferido 2 - 60 % en peso
- Aditivos en b.: 1-150 partes en peso, preferiblemente 0 - 100 partes en peso, de modo particularmente preferido 0 - 50 partes en peso.
- 15 Las mezclas de polímeros a que se hace referencia pueden polimerizarse individualmente según métodos conocidos por los expertos, mezclarse y utilizarse finalmente para la mejora de superficies. La aplicación de la capa de polímero así producida sobre el sustrato puede realizarse de nuevo según modos y maneras conocidos por los expertos, donde, sin embargo, para la formación satisfactoria de los enlaces covalentes de la superficie y la interpenetración del cordón superficial de polímero en el sustrato se ajusta una temperatura suficiente. Ésta se encuentra por regla general por encima de la temperatura vítrea de la capa de polímero a aplicar. Es particularmente ventajoso que esta temperatura se ajuste de modo significativamente por encima de la temperatura vítrea (T_G), es decir una temperatura de $> T_G + 20^\circ\text{C}$, de modo particularmente preferible de $T_G + 50^\circ\text{C}$, y de modo muy particularmente preferible de $> T_G + 80^\circ\text{C}$.
- 20
- 25 Procesos preferidos para la aplicación de la mejora superficial pueden deducirse de la experiencia general (Henson, *Plastics Extrusion Technology*, Hanser Publishers, 2ª edición, 1997). Procesos preferidos de aplicación de la capa de polimetacrilato en forma de una masa fundida son, entre otros, el recubrimiento por coextrusión o el recubrimiento en fusión. Para la aplicación de la mejora superficial en forma de una hoja puede realizarse la coestratificación, el recubrimiento por extrusión-recubrimiento por pegado, la aglutinación, el proceso Coil-Coating, el revestimiento o la estratificación a alta presión.
- 30 Además de las medidas descritas, puede ser ventajoso aplicar un adhesivo entre la capa protectora basada en polimetacrilato a aplicar y el material, es decir, que se trate el lado de la capa protectora del material con un adhesivo antes de la aplicación de la capa protectora. Esto es particularmente importante cuando el material a mejorar no se encuentra prácticamente, o se encuentra sólo insuficientemente, en condiciones de formar enlaces químicos con la capa de polimetacrilato a mejorar superficialmente. De acuerdo con la invención, en tales casos se entiende también como material a mejorar el material original junto con el adhesivo.
- 35 Un adhesivo de este tipo debería estar hecho de tal modo que el mismo intervenga con la capa protectora en interacciones reactivas de tal modo que resulten enlaces covalentes entre la capa protectora y el adhesivo.
- 40 Adhesivos de este tipo son en principio conocidos por los expertos.
- Materiales adhesivos preferidos se presentan en Römpp Chemie Lexikon, Georg Thieme Verlag Stuttgart, 9ª edición, 1990, vol. 3, p. 2252 y siguientes. Particularmente preferidos en el marco de la invención son adhesivos seleccionados del grupo que comprende poliolefinas modificadas con GMA, p.ej. Elvalloy® AS, Fa. Dupont, así como copolímeros etileno-acetato de vinilo (p.ej. Mormelt® 902, Rohm and Haas Co.).
- 45 En una realización adicional de la invención, ésta se ocupa de materiales compuestos producidos de acuerdo con la invención. En principio las capas de polímero pueden aplicarse de acuerdo con la invención sobre todos los materiales apropiados para este fin según los expertos. Como materiales a seleccionar preferiblemente pueden contemplarse: madera, Holzfunier, papel, otros materiales polímeros como poliolefinas, poliestirenos, polivinilos, poliésteres, poliamidas, cauchos sintéticos o naturales, metales,
- 50 materiales duroplásticos o planchas de materiales prensados a alta presión.
- Los materiales sustrato pueden encontrarse en forma de hoja, corte en hoja, plancha, o corte en plancha. En este contexto, pueden resaltarse particularmente materiales sustrato como telas de polietileno, que se emplean p.ej. en la industria de hojas para invernaderos.
- 55 Materiales compuestos producidos de acuerdo con la invención extraordinariamente preferidos contienen planchas decorativas prensadas en capas a alta presión (HPL) según EN 438-6, que están constituidas

5 por capas de cintas de material fibroso, p.ej. de papel), impregnadas con resinas endurecibles, que forman uniones unas con otras por medio del proceso de alta presión descrito más adelante. Las capas superficiales del material activo, que tienen en uno o ambos lados pinturas o patrones decorativos, se impregnan con resinas basadas en aminoplásticos, p.ej. resinas de melamina. Los grupos amino- o metilolamino presentes durante el proceso de alta presión en la capa decorativa sirven luego como parejas de reacción para la unión covalente con la capa de polimetacrilato (en este caso hojas) para la mejora de las superficies.

10 La capa de polimetacrilato aplicada según la invención se une duraderamente durante el proceso de alta presión con la capa decorativa. Debido a la temperatura aplicada durante el proceso y la interpenetración asociada con ello del papel decorativo impregnado con resina de melamina en la hoja se garantiza la formación satisfactoria de enlaces covalentes y con ello una unión duradera al material.

15 El proceso de alta presión se define como la aplicación simultánea de calor (temperatura mayor/igual 120°C) y presión elevada (mayor/igual 7 MPa), con lo cual las resinas endurecibles fluyen y se endurecen a continuación, a fin de producir un material homogéneo y no poroso con densidad incrementada (como mínimo 1,35 g/m³) y la estructura superficial requerida.

Una capa exterior o recubrimiento apropiado, particularmente transparente, para la mejora superficial se añade, particularmente en el caso de aplicaciones exteriores, a fin de establecer propiedades de protección contra la intemperie y la luz.

20 En el caso de los polímeros y copolímeros que pueden emplearse como componente de la capa de polimetacrilato de acuerdo con la invención, se trata de polímeros en masa, polímeros en solución, polímeros en emulsión o suspensión, que contienen eventualmente distribución bimodal o multimodal de los tamaños de partícula.

25 Una distribución bi-, poli- o multimodal de los tamaños de partícula primaria de la capa de polimetacrilato en el sentido de la invención, se encuentra cuando una muestra del polímero y copolímero empleado como o en la capa de polimetacrilato exhibe en un análisis según el método PIDS con el analizador de partículas láser Coulter LS230 teniendo en cuenta los parámetros ópticos de las partículas y del líquido en suspensión (al menos) dos picos en el espectro de distribución. En la determinación de la distribución de los tamaños de partícula se tiene en cuenta la distribución de tamaños de las partículas primarias en las dispersiones. Después del secado de las dispersiones, las partículas primarias pueden aglomerarse a partir de la dispersión en partículas secundarias con otra distribución de tamaños de partícula.

30 Los polímeros en masa bi- o multimodales, polímeros en solución, polímeros y copolímeros en emulsión o suspensión de la capa de polimetacrilato pueden obtenerse fundamentalmente por polimerización de monómeros en polímeros con distribución de tamaños de partícula bi- o multimodal, o por mezcla de dos o más polímeros en masa monomodales apropiados, polímeros en solución, polímeros en emulsión o suspensión, que se diferencian en lo que respecta a la distribución de tamaños de partícula. Entre los polímeros monomodales puede tratarse de nuevo de materiales polimerizados que se obtienen directamente por polimerización en masa, en solución, en emulsión o en suspensión, pero pueden emplearse también fracciones de estos polímeros, que se han obtenido por ejemplo por separación, v.g. en un procedimiento de tamizado.

35 Una variante para la obtención de una mezcla de polímeros bi- o multimodal para una capa de polimetacrilato correspondiente a la invención contempla así pues la mezcla de dos o más dispersiones con distribución monomodal. A continuación, la mezcla en dispersión puede secarse de un modo conocido en sí mismo, por ejemplo por secado mediante pulverización, a fin de aislar el polimetacrilato. Alternativamente, puede ser ventajoso, por selección apropiada de diferentes látex de siembra, producir directamente la dispersión necesaria con partículas de distribución de tamaños bi- o multimodal por crecimiento del monómero en los diferentes látex de siembra. Debido a la mayor reproducibilidad se prefiere claramente, sin embargo, la mezcla de dispersiones monomodales. La mezcla de las dispersiones puede secarse por pulverización para la obtención de los polímeros y copolímeros. Asimismo, pueden contemplarse evidentemente otras posibilidades para aislar partículas a partir de dispersiones. Además de ello, pueden mezclarse también polímeros y copolímeros aislados a partir de dispersiones monomodales.

40 Una mejora adicional de las propiedades de las capas de polimetacrilato correspondientes a la invención puede obtenerse también, entre otras maneras, por el peso molecular de los polímeros y copolímeros reactivos empleados. Una variante preferida prevé que el valor medio ponderal del peso molecular M_w de los polímeros y/o copolímeros de los (met)acrilatos que contienen "monómeros reactivos" esté comprendido en el intervalo de 10.000 a >200.000 g/mol.

55 Propiedades particularmente ventajosas de las capas de polimetacrilato se obtienen, cuando el valor medio ponderal del peso molecular M_w de los polímeros y copolímeros modificados reactivamente está comprendido en el intervalo de 15.000 a 150.000.

El valor medio ponderal del peso molecular M_w de un polímero se determina para la finalidad de la invención por medio de SEC o GPC (cromatografía de exclusión de tamaños o cromatografía de permeación de gel) frente a patrones de poliestireno. Los métodos SEC o GPC son métodos de análisis conocidos por los expertos en polímeros para determinación de los valores medios del peso molecular. Otra magnitud aplicable en el marco de la invención para la caracterización del peso molecular de los polímeros y copolímeros empleados es el número de viscosidad, VN. El número de viscosidad se determina por analogía con ISO 1628.

Las capas de polimetacrilato correspondientes a la invención contienen por tanto en una forma de realización preferidas polímeros y/o copolímeros con $VN \geq 10$, preferiblemente >20 , convenientemente >30 , y de modo particularmente preferido <10.000 , de modo muy particularmente preferido <80 y de modo extraordinariamente preferido <70 .

El proceso correspondiente a la invención permite la producción de nuevos materiales compuestos de una manera sencilla y económica, donde sin embargo la adherencia de la capa de mejora, su transparencia y estabilidad a la intemperie se revelan optimizadas. Como mínimo, con el proceso descrito se consiguen una suma de estas propiedades ventajosas, que no era sugerida en modo alguno por la técnica anterior.

Ejemplo 1a) (de acuerdo con la invención):

Mejora de la superficie de planchas decorativas estratificadas a alta presión

Producción de un copolímero de MMA-estireno-anhídrido maleico (75:15:10) (componente b)

Una mezcla de monómeros constituida por 6279 g de metacrilato de metilo, 1256 g de estireno y 837 g de anhídrido maleico se trata con 1,9 g de perneodecanoato de terc-butilo y 0,84 g de peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo como iniciadores de polimerización y 20,9 g de 2-mercaptoetanol como moderador del peso molecular y con 4,2 g de ácido palmítico.

La mezcla resultante se introduce en una cámara de polimerización y se desgasifica durante 10 minutos. A continuación se polimeriza al baño maría durante 6 horas a 60°C , y a continuación durante 30 horas a 55°C de temperatura del baño maría. Después de la retirada del baño maría de la cámara de polimerización, el polímero se atempera en la cámara de polimerización durante 7 horas más a 117°C en el armario de aire.

El copolímero resultante es claro y prácticamente incoloro y posee un V.N. (número de viscosidad en solución según ISO 1628-6, 25°C , cloroformo) de 44,4 ml/g. La determinación del peso molecular por GPC con utilización de patrones de PMMA dio:

$M_n = 34.200 \text{ g/mol}$; $M_w = 86.300 \text{ g/mol}$, $M_w/M_n = 2,52$. La fluidez del copolímero se determinó según ISO 1133 a 230°C y 3,8 kg con $MVR = 4,85 \text{ cm}^3/10 \text{ min}$.

Este copolímero se granuló y desgasificó a continuación por un proceso en extrusor de un solo tornillo.

La producción de la composición de moldeo de PMMA resistente al impacto (componente a) se realizó de acuerdo con DE 3842 796, Ejemplo 1.

Producción de la hoja correspondiente a la invención:

Este copolímero granulado y desgasificado (componente b.) se mezcla con granulado de una composición de moldeo de PMMA resistente al impacto basada en polímero de emulsión (componente a.) en la relación de 20 partes de copolímero/80 partes de composición de moldeo resistente al impacto, y a continuación se extrude para dar una hoja de $40 \mu\text{m}$ de espesor por medio de un extrusor de un solo tornillo y una tobera de extrusión posconectada, diseñada para extrusión de hojas (extrusión Chill-Roll).

Producción del material compuesto correspondiente a la invención:

Se realiza con el proceso de alta presión descrito en la página 14 a una temperatura de 140°C y una presión de 10 N/mm^2 .

Evaluación de las propiedades ventajosas de la invención:

Corte reticular según ISO 2409: ninguna separación (GT 0), borde de corte totalmente recto

Test de cocción (2 h/ 100°C): ninguna separación

Test en agua caliente (48 h/ 65°C): ninguna separación

Adicionalmente, se fundamentan las propiedades ventajosas de la invención por medidas en el microscopio electrónico de rastreo (REM) de los bordes de rotura de una probeta rota a la temperatura ambiente: medidas REM de la imagen 260 (gráfica 2) y 269 (gráfica 4); adhesión perfecta de la hoja de 40 µm de espesor.

- 5 Ejemplo 1b; ejemplo comparativo
- Procedimiento análogo al Ejemplo 1a), pero omitiendo la adición de componente b.
- Propiedades comparativas a este respecto:
- Corte reticular: separación significativa (GT 2), borde de corte deshilachado
- Test de cocción: separación clara
- 10 Test en agua caliente: separación clara
- Véanse a este respecto las fotografías REM 245 (dibujo 1) y 254 (dibujo 3); separación claramente visible de la hoja durante la rotura de la probeta
- Ejemplo 2, mejora de las superficies de telas de hojas basadas en PE
- Producción de un copolímero a base de MMA-acrilato de metilo-ácido metacrílico (88:4:8):
- 15 Una mezcla de monómeros constituida por 7040 g de metacrilato de metilo, 640 g de ácido metacrílico y 320 g de acrilato de metilo se trata con 2,4 g de perneodecanoato de terc-butilo como iniciador de la polimerización y 44,0 g de tioglicolato de 2-etilhexilo como moderador del peso molecular.
- 20 La mezcla resultante se introduce en una cámara de polimerización y se desgasifica durante 10 minutos. Después de ello se polimeriza al baño maría durante 30 horas a 50°C de temperatura del baño maría. Después de la retirada del baño maría de la cámara de polimerización se atempera el material polimerizado en la cámara de polimerización durante 10 horas más a 120°C en el armario de aire.
- El copolímero resultante es claro y prácticamente incoloro, y posee un V.N. (número de viscosidad en solución según ISO 1628-6, 25°C, cloroformo) de 44,9 ml/g.
- 25 Este copolímero (componente b.) se granuló y desgasificó a continuación por medio de un proceso de extrusión con un solo tornillo.
- La producción de la composición de moldeo de PMMA resistente al impacto (componente a) se realizó según DE 3842 726, ejemplo 1.
- Producción de la hoja correspondiente a la invención:
- 30 Este copolímero granulado y desgasificado (componente b) se mezcla con el granulado de una composición de moldeo de PMMA resistente al impacto basada en un polímero de emulsión (componente a) en la relación de 40 partes de copolímero/60 partes de composición de moldeo resistente al impacto y se extrude a continuación para dar una hoja de 45 µm de espesor por medio de un extrusor de un solo tornillo y tobera de succión posconectada, diseñada para extrusión de hojas (extrusión Chill-Roll).
- Producción del material compuesto correspondiente a la invención:
- 35 En una instalación de recubrimiento por extrusión diseñada para recubrimiento de hojas y coestratificación de hojas se recubrió la hoja correspondiente a la invención con el sustrato de tejido de hojas basado en PE por medio de la utilización del adhesivo de fusión en caliente basado en copolímero termoplástico etileno/acetato de vinilo, Mormelt® 902 (temperatura de fusión de aprox. 220°C).
- 40 El material compuesto de hojas producido no muestra desestratificación de ningún tipo en los ensayos de adhesión descritos en el ejemplo.

REIVINDICACIONES

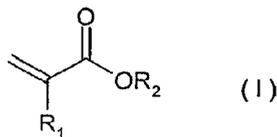
1. Proceso para la mejora de las superficies de materiales, en el cual la mejora de las superficies está basada en al menos una capa termoplástica de polimetacrilato, que se obtiene por:

mezcladura de polímeros a partir de mezclas polimerizadas de monómeros a. y b.,

5 donde a. contiene:

A) 20 a 100% en peso de metacrilato de metilo,

B) 0 a 80% en peso de un (met)acrilato distinto de metacrilato de metilo, de la fórmula I,



en donde

10 R₁ representa hidrógeno o metilo y

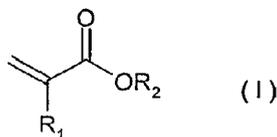
R₂ representa un resto alquilo o resto cicloalquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono o representa fenilo o naftilo,

C) 0 a 40% en peso de un monómero insaturado adicional diferente de a.A) y a.B) pero copolimerizable con éstos, y

15 donde (a.A) hasta (a.C) dan como resultado juntos 100% en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se añaden

0-80 partes en peso de otros polímeros así como aditivos convencionales en cantidades de 0 a 150% en peso;

y b. contiene:



20

A) 20 a 99% en peso de un (met)acrilato de metilo de la fórmula I,

en donde

R₁ representa hidrógeno o metilo y

25 R₂ representa un resto alquilo o resto cicloalquilo lineal o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono o representa fenilo o naftilo,

B) 1 a 80% en peso de uno o más "monómeros reactivos" de b.A) diferentes copolimerizables con (b.A), donde (b.A) y (b.B) dan como resultado juntos 100% en peso y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada

30 se añaden 0-80 partes en peso de otros polímeros así como aditivos convencionales en cantidades de 0 a 150 partes en peso;

y la capa de polimetacrilato se aplica sobre el material a temperaturas que permiten producir una unión química de la

capa de polimetacrilato con el material.

2. Proceso según la reivindicación 1,

35 caracterizado porque

la mejora de las superficies se realiza en forma de una masa fundida por medio de recubrimiento por coextrusión o recubrimiento en fusión.

3. Proceso según la reivindicación 1 y/o 2,
caracterizado porque
la mejora de las superficies se realiza en forma de una hoja por medio de coestratificación, extrusión-recubrimiento por pegado, aglutinación, proceso Coil-Coating, revestimiento o estratificación a alta presión.
- 5
4. Proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 3,
caracterizado porque
el material activo se trata con un adhesivo antes de la aplicación de la mejora de las superficies.
5. Proceso según una o más de las reivindicaciones 1 a 4,
caracterizado porque la mejora de las superficies contiene adicionalmente polímeros seleccionados del grupo poli(difluoruro de vinilideno), PVC, polietileno, poliésteres o poliamidas.
- 10
6. Materiales compuestos producidos según un proceso de acuerdo con las reivindicaciones anteriores.

Figura 1:

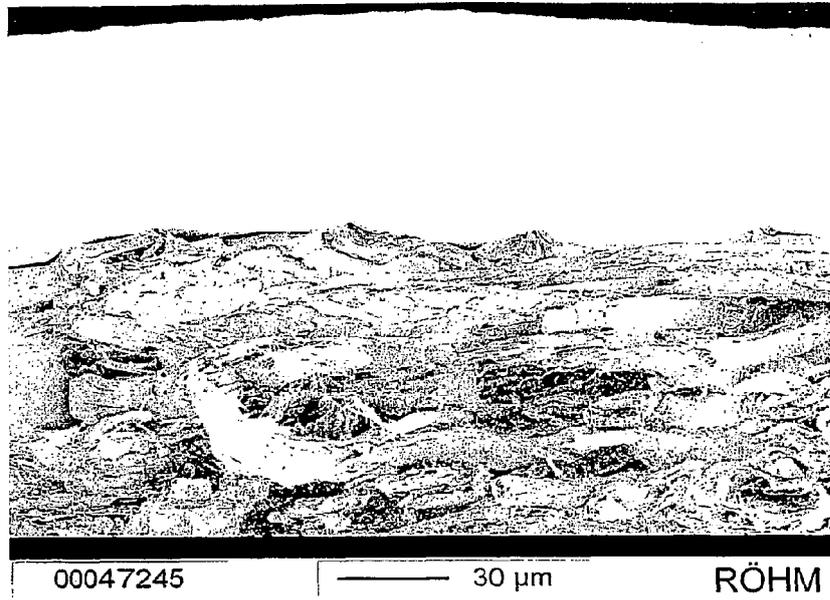


Figura 2:

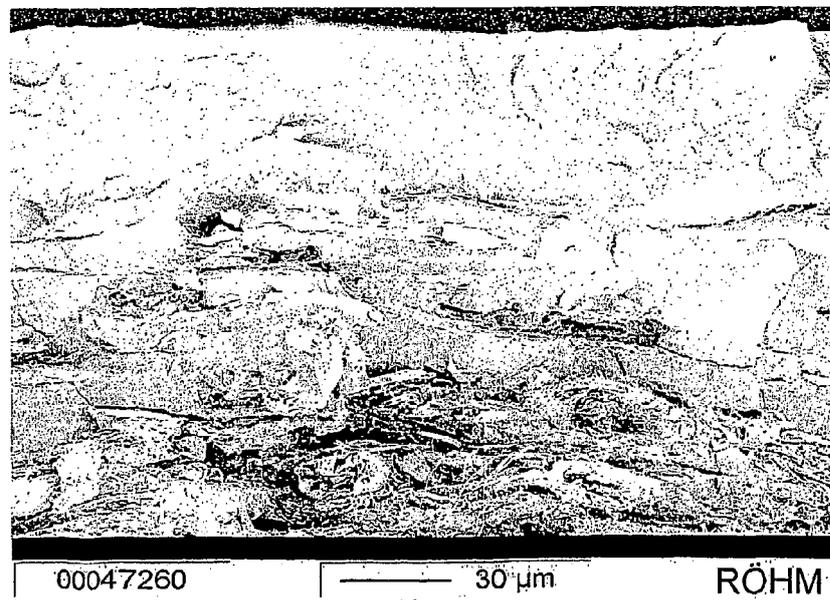


Figura 3:

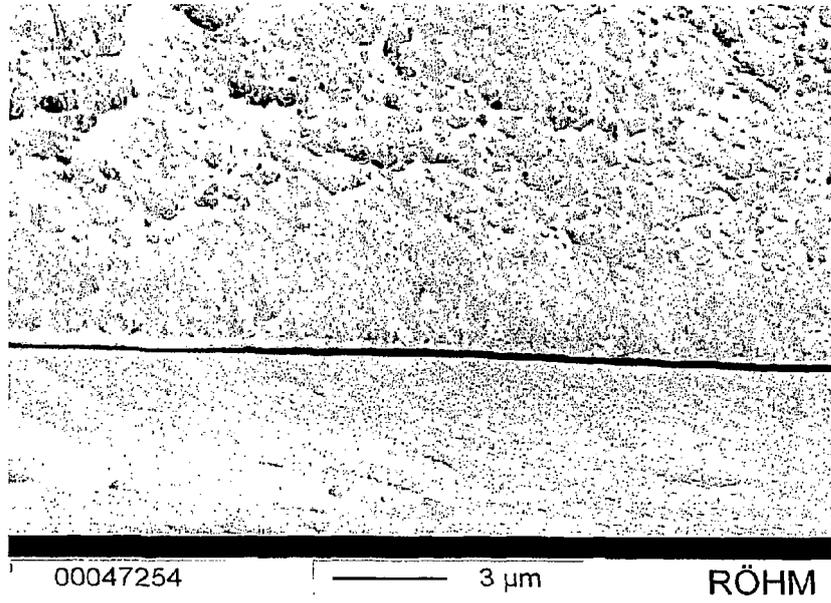


Figura 4:

