



#### OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



①Número de publicación: 2 391 288

51 Int. Cl.:	
B32B 27/02	(2006.01)
A01G 9/14	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)
D06N 3/18	(2006.01)
D06N 3/04	(2006.01)
B32B 27/12	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)

$\sim$	,
(12)	
(12)	TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

**T**3

- (96) Número de solicitud europea: 06706538 .3
- 96 Fecha de presentación: **01.02.2006**
- 97) Número de publicación de la solicitud: 1846239 (97) Fecha de publicación de la solicitud: **24.10.2007**
- (54) Título: Membrana de láminas con una sobresaliente estabilidad frente a las condiciones climáticas, una alta permeabilidad para la radiación térmica solar, una efectiva retención de la radiación térmica emitida por la tierra y una alta resistencia mecánica, así como un método para la producción de dicha membrana de láminas
- (30) Prioridad:

08.02.2005 DE 102005005836 26.04.2005 DE 102005019669 (73) Titular/es:

**EVONIK RÖHM GMBH (100.0%) KIRSCHENALLEE** 64293 DARMSTADT, DE

- Fecha de publicación de la mención BOPI: 23.11.2012
- (72) Inventor/es:

**NUMRICH, UWE; NEUHÄUSER, ACHIM;** ARNDT, THOMAS; DICKHAUT-BAYER, GÜNTHER; LASCHITSCH, ALEXANDER v **IRAWAN, LIM HENDRA** 

- (45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: 23.11.2012
- (74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

ES 2 391 288 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**

Membrana de láminas con una sobresaliente estabilidad frente a las condiciones climáticas, una alta permeabilidad para la radiación térmica solar, una efectiva retención de la radiación térmica emitida por la tierra y una alta resistencia mecánica, así como un método para la producción de dicha membrana de láminas.

#### 5 Sector del invento

10

15

20

30

35

40

55

El invento se refiere a un producto que, junto a una alta permeabilidad para la luz visible, presenta una alta capacidad de retención para la radiación térmica y además de ello es sobresalientemente estable frente a las condiciones climáticas, y se refiere a un procedimiento para el revestimiento con una capa de cubrimiento a base de un poli((met)acrilato de metilo) (PMMA). La base se compone de un tejido de telar a base de materiales sintéticos termoplásticos, por ejemplo un polietileno HD [de alta densidad] (HDPE), un polipropileno (PP) o poliésteres. Entre el revestimiento a base de un PMMA y el tejido de telar pueden estar dispuestos eventualmente uno o varios cuerpos moldeados de materiales sintéticos adicionales, que mejoran la adhesión del cuerpo compuesto.

#### Estado de la técnica

El presente invento se dirige a un procedimiento para la producción de materiales compuestos. En particular, el invento se ocupa de un procedimiento para la bonificación superficial de materiales mediante unas capas de poli((met)acrilatos de metilo). Las capas de polímeros utilizadas para la bonificación superficial, constituidas sobre la base de poli((met)acrilatos de metilo), se producen en este caso a partir de determinados copolímeros de poli((met)acrilatos de metilo) y se aplican sobre los substratos de una manera determinada.

Los objetos bonificados superficialmente son unos productos fabricados conocidos, que son deseables para muchas y diversas finalidades de utilización, puesto que ellos están caracterizados por la ventajosa combinación de propiedades físicas, que no poseen los componentes individuales del material. De los poli((met)acrilatos de metilo) es conocido que ellos confieren a los materiales bonificados superficialmente unas propiedades deseadas en alta medida, en particular una alta transparencia, una alta resistencia a los arañazos y una alta estabilidad frente a las condiciones climáticas.

Por lo tanto, no han faltado intentos de producir materiales revestidos con PMMA. Un punto problemático en el caso de estos revestimientos lo constituye sin embargo el hecho de que con frecuencia no existe ninguna adhesión o existe solamente una pequeña adhesión entre las capas de diferentes tipos, lo que conduce a un desprendimiento prematuro de la capa protectora o por lo menos a una elaborabilidad restringida de los materiales compuestos.

Una capa protectora ideal se adhiere bien sobre el substrato, es al mismo tiempo dura y flexible, y estable frente a influencias climáticas, a los disolventes, a la abrasión y al calor. Es difícil alcanzar un valor óptimo de todas estas propiedades, puesto que el mejoramiento de una propiedad se realiza en la mayor parte de los casos a costa de otra. Precisamente en el caso de la elaboración y la conformación de substratos ya bonificados superficialmente son deseables una elasticidad y una adhesión altas, con el fin de impedir un desprendimiento de la capa protectora en los sitios de dobladura. Al mismo tiempo, la capa protectora debería ser lo suficientemente dura como para ser estable frente a acciones mecánicas.

Con el fin de garantizar una suficiente adhesión entre los materiales, constituidos en la mayor parte de los casos diversamente en el aspecto químico, y la bonificación superficial, se puede recurrir a la ayuda conjunta de pegamentos. Además, a este respecto se han mostrado como ventajoso constituir enlaces covalentes entre el substrato y la capa protectora (denominada en inglés: Capstock): Schultz y colaboradores, J. Appl. Polym. Science 1990, 40, 113-126; Avramova y colaboradores, 1989,179,1-4). Esto se consigue p.ej. mediante la incorporación de monómeros especiales (monómeros reactivos) en la matriz polimérica de la capa protectora, que son capaces de reaccionar con los radicales de los monómeros reactivos sobre la superficie del substrato o del pegamento adherido sobre ella.

En el documento de patente europea EP 911 148 se exponen unos pegamentos que están provistos, entre otras sustancias, de "monómeros reactivos" y que son idóneos para la adhesión de películas de LCP (polímeros de cristales líquidos) sobre unos substratos de polietileno. Las películas múltiples son calentadas por encima del punto de fusión del componente individual que se funde a la más alta temperatura, para conseguir de esta manera un íntimo entremezclamiento de las películas individuales entre ellas.

El documento EP 271 068 informa acerca de unas mezclas preparadas (en inglés blends) a base de poli(fluoruros de vinilo) y de copolímeros de PMMA y GMA, que son estratificados a temperaturas elevadas sobre planchas de polietileno modificadas.

En el documento de patente alemana DE 10 010 533 se propone una lámina de capas múltiples, que se compone de dos capas, estando hechas la primera capa a base de una resina acrílica y la segunda capa en cada caso a base de un copolímero constituido o bien por una resina acrílica y por un copolímero constituido sobre la base de una olefina, obtenido por copolimerización de una olefina y de por lo menos un monómero, seleccionado entre, p.ej., ácidos carboxílicos, anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados o monómeros que contienen grupos glicidilo. Esta

lámina debe presentar una excelente adhesión en estado fundido sobre substratos de resinas, constituidas sobre la base de poliolefinas. En el caso de este procedimiento, por lo tanto, se estratifican una sobre otra dos capas de polímeros y a continuación, con el lado que contiene el "monómero reactivo", se aplican sobre la resina de poliolefina que se ha de estratificar; p.ej. mediante un procedimiento de moldeo adhesivo.

5 En el documento DE 43 370 62 se estratifican unas chapas metálicas con capas triples a base de resinas termoplásticas de tal manera que durante el proceso de revestimiento por extrusión se ajuste una temperatura de por lo menos 30°C por encima de la temperatura de transición vítrea de la capa interna de resina.

El documento de solicitud de patente japonesa H9-193189 describe al igual que el documento DE 10 0105 33 un cuerpo compuesto de capas múltiples a base de una primera capa, que se compone de un polímero de PMMA termoplástico, de una segunda capa que se compone de una poliolefina modificada reactivamente y de una tercera capa que está constituida a base de un polímero olefínico teñido.

Con el fin de obtener las propiedades ventajosas antes declaradas de los materiales, tales como una alta y duradera adhesión de los cuerpos compuestos, etc, el estado conocido de la técnica aconseja solamente unas soluciones individuales especiales, que no se pueden generalizar o que aparecen como desventajosas por causa del gasto de aparatos o logístico, tal como en particular la elaboración de materiales de capas múltiples como una capa protectora.

El documento JP 2003 055625 describe un material compuesto de capas múltiples, que se compone de un tejido de telar dispuesto entre dos capas de poliolefinas, estando dispuesta por un lado de estas capas una capa de poli(metacrilato de metilo). El material compuesto es producido mediante un procedimiento de extrusión. Sin embargo, resulta fácilmente evidente para un experto en la especialidad que la adhesión de una capa de poli(metacrilato de metilo) sobre una capa de poliolefina es muy mala y una tal membrana, correspondientemente, puede disponer solamente de una pequeña duración en uso.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 00/59723 se describe un material de revestimiento permeable a la luz para invernaderos, que se compone de una estructura de rejilla textil, sobre la que se aplica por forrado una lámina de polipropileno o que es aplicada mediante selladura en caliente. Sin embargo, una superficie de polipropilena muestra una estabilidad solamente pequeña frente a las condiciones climáticas en usos a largo plazo.

Partiendo de este estado conocido de la técnica, sigue subsistiendo por lo tanto todavía una necesidad de nuevas técnicas de bonificación superficial, que ofrezcan ventajas para usos técnicos o en la producción.

Fue misión del presente invento, por lo tanto, la indicación de otro procedimiento adicional para la bonificación superficial de materiales y de los materiales compuestos producidos mediante este procedimiento. El procedimiento debería hacer posible a un experto en la especialidad, en particular, poder aplicar una capa protectora (Capstock) basada en un poli((met)acrilato de metilo) de una manera lo más sencilla y eficiente que sea posible sobre el mayor número posible de materiales de substrato, siendo ejecutadas en lo posible plenamente las propiedades ventajosas y deseadas que antes se han declarado. Se debería dirigir una atención muy especial a que la variabilidad de los materiales de substratos no se consiga a costa de la eficiencia y manejabilidad del procedimiento usado a escala técnica.

Subsistía además la misión de desarrollar, para un tejido de telar existente a base de materiales sintéticos termoplásticos, por ejemplo de un polietileno o un polipropileno o un poliester, en particular un HDPE, un revestimiento que sea

- > estable mecánicamente
- > estable frente a las condiciones climáticas
- > estable frente a los rayos UV y
- > transparente.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

Además, los costos de producción deberían de ser mantenidos lo más pequeños que sea posible mediante un procedimiento continuo de revestimiento.

Además mediante el revestimiento del tejido de telar por medio de los diferentes elementos del revestimiento no debe de subir demasiado el peso por unidad de superficie de la lámina.

Una misión adicional del presente invento consiste en aplicar sobre una membrana de láminas para invernaderos SOLARSHIELD® (fabricante: PT Carillon) de por si conocida, como "Capstock" una lámina protectora a base de un copolímero de PMMA.

Un problema adicional que se ha de resolver por el presente invento consiste en aprestar de modo ignífugo (B1) el cuerpo compuesto a base de una membrana de láminas para invernaderos a base de un HDPE, a base de un PP o

a base de poliésteres (PET) y de una lámina de cubrimiento de PMMA. El apresto ignífugo de la lámina conforme al invento se puede encontrar

- a) en la capa protectora Capstock
- b) en la membrana de láminas para invernaderos o
- 5 c) en ambas partes.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante un procedimiento con las características de la presente reivindicación 11 y mediante un cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1. Unas formas preferidas de realización del procedimiento conforme al invento pueden tomarse de las reivindicaciones secundarias dependientes de la reivindicación 11. La reivindicación 1 protege a los materiales compuestos producidos de esta manera y la reivindicación 17 reivindica sus utilizaciones conformes al invento.

El cuerpo moldeado de material sintético conforme al invento está constituido por varias capas:

- la capa 1 se compone de un polímero olefínico o de un copolímero de etileno y acetato de vinilo (también conocido como acetato de etilvinilo) o de un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo,
- la capa 2 se compone de un tejido de telar a base de fibras estiradas constituidas sobre la base de un polímero termoplástico, por ejemplo de un polietileno, de manera preferida de un HDPE, de un polipropileno o de un poliéster (PET) o de una poliamida,
  - la capa 3 opcional se compone de un polímero olefínico o de un copolímero de etileno y acetato de vinilo
  - o de un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo,

20

25

35

10

- la capa 4 se compone de un agente mediador de adhesión, en el caso de que la capa 1 se componga de un polímero olefínico, el agente mediador de adhesión se compone también de un polímero olefínico, en el caso de la capa 2 se componga de un polímero termoplástico, el agente mediador de adhesión se compone de un polímero, que está en situación de producir una suficiente adhesión entre las capas contiguas,
- la capa 5 se basa en un copolímero de poli(metacrilato de metilo).

Las capas tienen por lo general los siguientes espesores:

- la capa 1 un espesor entre 20 μm y 100 μm,
- la capa 2 se compone de un tejido de telar a base de fibras estiradas, presentándose fibras de 8 x 8 mm hasta 12 x 12 fibras por pulgada (2,54 mm) de 1.400 hasta 800 denier,
- 30 la capa 3 un espesor entre 0 μm y 100 μm,
  - la capa 4 un espesor entre 2 μm y 100 μm,
  - la capa 5 un espesor entre 5 μm y 150 μm

Composición de las capas:

- la capa 1 se compone de un polietileno de baja densidad (LDPE, acrónimo de low density Polyethylen),
  - El LDPE utilizado en la capa 1 es muy especialmente apropiado para el revestimiento por extrusión y presenta las siguientes propiedades ilustrativas:

Magnitud	Método	Valor
Índice de fusión	ASTM D1238	10,0
g/10 min		
Densidad	ASTM D1505	0,919

g/cm <sup>3</sup>		
Temperatura de Vicat	ASTM D1525	83
°C		
Punto de fusión	ASTM D3417	105
°C		
Tensión de estiramiento	ASTM D638	90
MPa		
Tensión de rotura	ASTM D638	90
MPa		
Alargamiento a la rotura	ASTM D638	500
%		
Permeabilidad al vapor de agua	ASTM F1249-90	17
g/m²/24 h		

El producto es llevado al mercado bajo la denominación 963 LDPE por la entidad HANWHA Chemical Corp.

- **la capa 2** se compone por ejemplo de un tejido de telar de polietileno de alta densidad (HDPE) estirado. El tejido de telar de HDPE en la capa 2 se compone por ejemplo de un polietileno con las siguientes propiedades:

Magnitud	Método	Valor
Densidad	JIS K7112:99	951
kg/m³		
Índice de fusión	JIS K7210:99	0,87
g/10 min [2,16 kg]		
Tensión de estiramiento	JIS K7161:94	27
MPa		
Alargamiento a la rotura nominal	JIS K7161:94	300<
%		
Módulo E a partir del ensayo de tracción	JIS K7161:94	1.100
MPa		
Resistencia a la flexión	JIS K7171:94	25
MPa		
Módulo en el ensayo de flexión	JIS K7171:94	1.300
MPa		
Resistencia al impacto de Charpy	JIS K7111:96	11
kJ/m <sup>2</sup>		
Dureza de durómetro	JIS K7215:86	66
-		

Temperatura de estabilidad de forma en caliente	JIS K7191-1,2:96	72
°C		
Estabilidad frente a la rotura por tensiones h	ASTM D 1693:00	25

#### La capa 3 se compone de

- a) un copolímero polar de EVA y LDPE o
- b) un EVA o
- 5 c) un LDPE o
  - d) copolímeros de LDPE y de comonómeros polares o
  - e) copolímeros de PE y de comonómeros polares.

En el caso de que la capa 3 se componga de un LDPE, se puede emplear el mismo LDPE que en la capa 1 (caso c)).

En el caso b) la capa 3 se compone por ejemplo de un copolímero de etileno y acetato de vinilo con una proporción de acetato de vinilo de 18 %; un copolímero tal es usado en el comercio por ejemplo por la entidad HANWHA Chemical Corp. bajo el nombre comercial Hanwha Polyethylene 1157 y presenta las siguientes propiedades:

Magnitud	Método	Valor
Contenido de acetato de vinilo	Método HCC	18,0
% en peso		
Índice de fusión	ASTM D1238	16
g/10 min		
Densidad	ASTM D1505	939
kg/m <sup>3</sup>		
Resistencia a la tracción en la rotura	ASTM D638	138
kg/cm <sup>2</sup>		
Alargamiento	ASTM D638	860
%		
Vicat	ASTM D1525	61
°C		
Punto de fusión	Método DSC	85
°C		

La capa 4 se compone de copolímeros de PE y de otros monómeros polares.

Adicionalmente a las medidas técnicas descritas, puede ser ventajoso aplicar, entre la capa protectora basada en un poli((met)acrilato de metilo) que se ha de aplicar y el material, uno o varios pegamentos o agentes mediadores de adhesión, es decir que por el lado de la capa protectora se trata al material, antes de la aplicación de la capa protectora, con un pegamento o agente mediador de adhesión. Esto es necesario en particular cuando el material que se ha de bonificar está sólo insuficientemente o nada en absoluto en situación de formar enlaces químicos con la capa de poli((met)acrilato de metilo) que se ha de bonificar superficialmente. De acuerdo con el invento, en tales casos, como un material que se ha de bonificar se entiende el material original junto con el pegamento o el agente mediador de adhesión. Un tal pegamento o agente mediador de adhesión debería de estar constituido de tal manera

que él pase a realizar interacciones reactivas con la capa protectora, y de tal manera que resulten en lo posible enlaces covalentes entre la capa protectora y el pegamento.

Tales pegamentos o agentes mediadores de adhesión son conocidos en principio para un experto en la especialidad. Unos materiales de pegamento preferidos se proponen en el diccionario Römpp Chemie Lexikon, editorial Georg Thieme Stuttgart, 9ª edición, de 1990, tomo 3, páginas 2.252 y siguientes. Son especialmente preferidos en el marco del invento unos pegamentos o agentes mediadores de adhesión seleccionados entre el conjunto que contiene poliolefinas modificadas con metacrilato de glicidilo, p.ej. Elvalloy® AS, de la entidad Dupont, así como copolímeros de etileno y acetato de vinilo (p.ej. Mormelt® 902, de Rohm and Haas Co.).

El pegamento o agente mediador de adhesión se puede aplicar sobre el tejido de telar con los métodos técnicos usuales. Se prefiere el procedimiento del revestimiento por extrusión.

Como pegamento o agente mediador de adhesión se entiende o bien un pegamento basado en disolventes o una sustancia que, a causa de su funcionalidad química, está en situación de aumentar la adhesión entre las capas. Por ejemplo, se utilizan unas poliolefinas modificadas con metacrilato de glicidilo.

La Capa 5 se basa en un copolímero de PMMA con la siguiente composición:

a base de mezclas polimerizadas de monómeros a. y b. y eventualmente c.,

#### teniendo a.:

5

10

15

20

25

30

A) de 20 a 100 % en peso de un ((met)acrilato de metilo)

B) (1) Special action of the second second

diferente de un ((met)acrilato de metilo)

en la que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo, y

R<sub>2</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado o un radical cicloalquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, o representa fenilo o naftilo,

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

у

proporcionado los (a.A) hasta (a.C) en común 100 % en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se les añaden 0-80 partes en peso de otros polímeros así como unos aditivos usuales en unas cantidades de 0 partes en peso a 150 partes en peso;

### y teniendo b.:

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

35 en la que

R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo, y

**R**<sub>2</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado o un radical cicloalquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono, o representa fenilo o naftilo

B) de 1 % en peso a 80 % en peso de uno o varios "monómeros reactivos" etilénicamente insaturados, diferentes de b.A), copolimerizables con (b.A), proporcionando (b.A) y (b.B) en común 100 % en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se les

añaden 0 % en peso - 80 partes en peso de otros polímeros así como unos aditivos usuales en unas cantidades de 0 % en peso a 150 partes en peso, y

y eventualmente c.,

10

15

50

55

pudiendo c. ser otro polímero adicional.

5 La relación ponderal entre a. y b. puede estar situada entre 50:50 y 100:0, y cuando está presente un polímero del conjunto c., se reduce correspondientemente la proporción de a.

Si la capa de poli((met)acrilato de metilo) se aplica sobre el material que se ha de revestir a unas temperaturas, que permiten producir una unión química de la capa de poli((met)acrilato de metilo) con el material, entonces se llega de manera muy ventajosa y sorprendentemente de manera extremadamente elegante a la resolución del problema planteado.. El procedimiento conforme al invento permite la bonificación superficial de un gran número de materiales sin el empleo de sistemas de múltiples capas ni la utilización de pegamentos, al estar constituida la capa de polimetacrilato a base de una mezcla preparada de dos polímeros constituidos sobre la base de poli((met)acrilatos), confiriendo uno de los componentes de la bonificación superficial las propiedades de un poli((met)acrilato de metilo) puro y manteniendo la otra parte al correspondiente agente presto para la sujeción de esta capa al substrato. La formación de la reticulación química activa de la capa de polímeros con el substrato se efectúa en tal caso mediante la temperatura elevada durante el proceso de bonificación, pudiendo actuar apoyando la adhesión, junto a la constitución de enlaces químicos, también una cierta interpenetración del substrato y de la capa de polímeros (en particular en el caso de materiales de substrato porosos, ásperos o fibrosos).

El componente a.A) es un componente esencial. Se trata de un (met)acrilato de metilo, que constituye de 20 % en peso a 100 por ciento en peso de la mezcla a. polimerizable, a partir de la cual es obtenible la capa de polímeros. Caso de que su proporción constituya 100 por ciento en peso, en el caso de esta mezcla se trata de un homopolímero de PMMA. Si la proporción es menor que 100 por ciento en peso, se presenta un co- o terpolímero a base de 3 o más tipos de monómeros. La mezcla a. polimerizada es entonces un co- o terpolímero.

El componente a.B) es correspondientemente opcional. Se trata de un éster de ácido acrílico o de ácido metacrílico, que es diferente del metacrilato de metilo. Como radical alquilo (de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>) lineal o ramificado se entiende una gama de radicales alquilo, que se extiende comenzando con el radical metilo, pasando por el radical etilo, hasta llegar a un radical que abarca 18 átomos de C. Están abarcados conjuntamente también todos los isómeros de enlace, que son imaginables dentro del conjunto. Se han de mencionar especialmente el metacrilato de butilo el metacrilato de 2-etilhexilo, el metacrilato de ciclohexilo, el metacrilato de fenilo así como el metacrilato de naftilo.

De manera preferida, en las mezclas a.B) se emplean unos (met)acrilatos, en los que el radical R<sub>2</sub> del (met)acrilato de la fórmula I abarca un radical alquilo (de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>) lineal o ramificado. Entre estos, a su vez son especialmente apropiados para R<sub>2</sub> los radicales metilo, etilo o n-butilo.

La nomenclatura "(met)acrilato" significa en el marco del invento un acrilato y/o un metacrilato.

El componente a.C) polimerizable para la obtención de la capa de poli(met)acrilato de metilo es opcional. Dentro de los monómeros diferentes de a.A) y a.B) un experto en la especialidad entiende p.ej. estireno y sus derivados, ésteres vinílicos tales como p.ej. acetato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos alquílicos superiores, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilo, olefinas tales como p.ej. eteno, propeno, isobuteno y compuestos similares.

Además las mezclas a. o respectivamente b. polimerizadas contienen habitualmente todavía unos aditivos de por sí conocidos en unas cantidades hasta de 150 partes en peso (por 100 partes en peso de a.A)-a.C) o respectivamente b.A) y b.B)). Se han de mencionar por ejemplo carbonato de calcio (greda), dióxido de titanio, óxido de calcio, perlita, gredas precipitadas y revestidas como aditivos eficaces reológicamente, además eventualmente unos agentes de tixotropía tales como p.ej. un ácido silícico pirógeno. El tamaño de granos está situado en la mayor parte de los casos en el intervalo de 5 a 25 µm. La mezcla a. o respectivamente b. puede contener, de modo condicionado por el uso, todavía unas sustancias auxiliares de por sí conocidas tales como agentes mediadores de adhesión, agentes humectantes, agentes estabilizadores, agentes de igualación y agentes de expansión en unas proporciones de 0 % en peso a 5 % en peso (referidas a las mezclas a.A) hasta a.C) o respectivamente b.A) y b.B)). Se ha de mencionar p.ei. el estearato de calcio como un agente auxiliar de fluidez.

Para completar la descripción se ha de mencionar el hecho de que a las mezclas a. y/o b. polimerizadas se les pueden añadir también otros componentes o respectivamente polímeros c., tales como agentes modificadores de la resistencia al impacto y masas de moldeo de PMMA modificadas para ser resistentes al impacto (véanse los documentos DE38 42 796 y DE19 813 001). De manera preferida, las mezclas de polímeros a. y/o b. contienen también otros polímeros utilizados en procesos técnicos, que pueden estar escogidos, entre otros, entre el conjunto formado por los poli(difluoruros de vinilideno) (PVDF), los PVC, los poli(cloruros de vinilo), los polietilenos, los polipropilenos, los poliésteres y las poliamidas. Se prefiere en este contexto muy especialmente el empleo de polímeros fluorados basados en fluoruro de vinilideno (documento WO 00/37237). Cuando está presente un

polímero del conjunto c., se reduce de manera correspondiente la proporción de a., y en formas de realización especiales el a. puede ser reemplazado también por completo por el c.

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

20

25

35

40

45

El componente b.B) en la mezcla b. es un "monómero reactivo", que posee propiedades mejoradoras de la adhesión.

Dentro de los monómeros mejoradores de la adhesión (monómeros reactivos) como componentes de los poli((met)acrilatos de metilo) se han de entender aquellos monómeros polimerizables por radicales, que poseen grupos funcionales, que pueden entrar en interacción con los materiales, que deben de ser revestidos. Una tal interacción debe ser debida por lo menos a un enlace químico (covalente). Ella puede ser además apoyada p.ej. por una formación de puentes de hidrógeno, una formación de compuestos complejos, por fuerzas dipolares o por una compatibilidad termodinámica (entrelazamiento de las cadenas poliméricas), entre otras acciones. En estas interacciones participan por regla general unos heteroátomos tales como nitrógeno u oxígeno. Se han de mencionar como grupos funcionales los grupos amino, en particular los grupos dialquilamino, amido (cíclicos), imido, hidroxilo, (ep)oxi, carboxilo e (iso)ciano.

Tales monómeros son de por sí conocidos (compárense también las citas de H. Rauch Puntigam, Th. Völker, Acrylund Methacrylverbindungen (compuestos acrílicos y metacrílicos), editorial Springer 1967; y de Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology (enciclopedia de la tecnología química), 3ª edición, volumen 1, páginas 394-400, J. Wiley 1978; y los documentos DE-A 25 56 080; DE-A 26 34 003).

De manera preferida, los monómeros mejoradores de la adhesión pertenecen, por lo tanto, a la clase de monómeros de los vinil-heterociclos que contienen nitrógeno, preferiblemente con anillos de 5 miembros junto a anillos de 6 miembros, y/o de los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables y/o de los ésteres o las amidas, sustituidos/as con hidroxialquilo, alcoxialquilo, epoxi y aminoalquilo, de los ácidos fumárico o maleico o respectivamente itacónico o acrílico y metacrílico.

Como monómeros heterocíclicos nitrogenados se han de mencionar en particular los de la clase de los vinilimidazoles, las vinil-lactamas, los vinili-carbazoles y las vinilipridinas. Ejemplos, que no deben constituir ningún tipo de limitación, de estos compuestos monoméricos de imidazol son N-vinilimidazol (también denominado vinilimidazol), N-vinilimetili-2-imidazol, N-vinilimetili-2-imidazol, N-vinilimetili-2-imidazol, N-vinilimidazol, N-vinilimidazol, N-vinilimidazol, N-vinilimidazolina (también denominada vinilimidazolina), N-vinilimetili-2-imidazolina, N-vinilimidazolina, N-vi

Como ejemplos de monómeros, que se derivan de las lactamas, se pueden citar en particular compuestos tales como los siguientes: N-vinil-pirrolidona, N-vinil-metil-5-pirrolidona, N-vinil-metil-5-pirrolidona, N-vinil-dimetil-5,5-pirrolidona, N-vinil-fenil-5-pirrolidona, N-alil-pirrolidona, N-vinil-tiopirrolidona, N-vinil-piperidona, N-vinil-dietil-6,6-piperidona, N-vinil-caprolactama, N-vinil-metil-7-caprolactama, N-vinil-dimetil-7,7-caprolactama, N-alil-caprolactama y N-vinil-caprilolactama.

Entre los monómeros, que se derivan del carbazol, se pueden citar en particular: N-vinil-carbazol, N-alil-carbazol, N-butenil-carbazol, N-hexenil-carbazol y N-(metil-1-etilen)carbazol. Entre los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables se han de mencionar en particular el ácido maleico, el ácido fumárico, el ácido itacónico o respectivamente las sales, los ésteres o las amidas apropiadas/os de los mismos.

Además, se han de citar los siguientes ésteres alquílicos sustituidos con epoxi, oxi o respectivamente alcoxi de ácidos (met)acrílicos: metacrilato de glicidilo, (met)acrilato de 2-hidroxi-etilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-metoxi-etilo, (met)acrilato de 2-butoxi-etilo, (met)acrilato de 2-funcional de 2-funcion

Por lo demás, se han de mencionar los siguientes ésteres alquílicos sustituidos con amino de los ácidos (met)acrílicos: (met)acrilato de 2-dimetilamino-etilo, (met)acrilato de 2-dietilamino-etilo, (met)acrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-propilo-1, (met)acrilato de 3-dimetilamino-2,2-dimetil-propilo-1, (met)acrilato de 2-morfolino-etilo, (met)acrilato de 2-terc.-butilamino-etilo, (met)acrilato de 3-(dimetilamino)propilo y (met)acrilato de 2-dimetilamino-etilo).

Como representantes de las (met)acrilamidas se han de mencionar por ejemplo los siguiente monómeros:

50 N-metil-(met)acrilamida, N-dimetilaminoetil-(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-dimetil-propil]-metacrilamida y N-[2-hidroxi-etil]-(met)acrilamida.

De manera ventajosa se emplean en la mezcla b. unos "monómeros reactivos" escogidos entre el conjunto que contiene GMA (metacrilato de glicidilo), derivados de ácido maleico, tales como por ejemplo el propio ácido maleico, anhídrido de ácido maleico (MSA), anhídrido de ácido metil-maleinimida, metil-maleinimida, amidas de ácido maleico (MSA), fenil-maleinimida y ciclohexil-maleinimida, derivados de ácido fumárico, anhídrido de ácido metacrílico así como anhídrido de ácido acrílico.

La relación de las mezclas de monómeros a. y b. polimerizadas en la bonificación superficial basada en poli((met)acrilato de metilo) se puede escoger por parte del experto en la especialidad de una manera arbitraria y adaptada al substrato que se ha de proteger. Por lo general, el componente a. en la capa polimerizada puede estar presente en un exceso por motivos de costos. Es preferido el empleo de 50 % en peso - 100 % en peso de la mezcla a. polimerizada en comparación con el b. De manera especialmente preferida, la relación de a. : b. debería estar situada en 60 % en peso - 90 % en peso : 40 % en peso - 10 % en peso. De manera muy especialmente preferida se hace uso de una mezcla de los polímeros a. por b. de 75 % en peso - 85 % en peso por 25 % en peso -15 % en peso.

A continuación, se representa la composición de capas de polímeros aún más preferidas:

a.A: 20 % en peso, - 100 % en peso, de manera preferida 30 % en peso - 100 % en peso,

de manera especialmente preferida 40 % en peso - 99 % en peso

5

10

15

20

25

30

35

40

45

a.B: 0 % en peso - 80 % en peso, de manera preferida 0 % en peso - 70 % en peso,

de manera especialmente preferida 1 % en peso - 60 % en peso

a.C: 0 % en peso - 40 % en peso, de manera preferida 0 % en peso - 35 % en peso,

de manera especialmente preferida 0 % en peso - 32 % en peso,

Sustancias aditivas para a.: 0 partes en peso -150 partes en peso,

de manera preferida 0 partes en peso -100 partes en peso,

de manera especialmente preferida 0 partes en peso - 50 partes en peso.

b.A: 20 % en peso - 99 % en peso, de manera preferida 30 % en peso - 99 % en peso,

de manera especialmente preferida 40 % en peso - 98 % en peso

b.B: 1 % en peso - 80 % en peso, de manera preferida 1 % en peso - 70 % en peso,

de manera especialmente preferida 2 % en peso - 60 % en peso

Sustancias aditivas para b.: 1 parte en peso -150 partes en peso,

de manera preferida 0 partes en peso -100 partes en peso,

de manera especialmente preferida 0 partes en peso - 50 partes en peso

Como otras sustancias aditivas se pueden utilizar también agentes absorbentes de rayos UV. Una mejorada estabilidad frente a las condiciones climáticas del revestimiento conforme al invento se consigue mediante agentes protectores contra los rayos UV incorporados. tal como son conocidos como aditivos para materiales sintéticos y se exponen en la obra de Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie [Enciclopedia de Ullmann de la química técnica], 4ª edición, tomo 15, páginas 253 hasta 260, y/o mediante agentes estabilizadores frente a los rayos UV polimerizables. Como un ejemplo de agentes estabilizadores frente a los rayos UV polimerizables se ha de mencionar la 3-(2-benzotriazolii)-2-hldroxl-5-terc.-octil-bencil-metacrilamida. De manera ventajosa, nosotros empleamos agentes absorbentes de rayos UV que se basan en triazina (p.ej. CGX UVA 006 de Ciba), que poseen una alta estabilidad propia frente a los rayos UV y por consiguiente confieren a la membrana de láminas la solicitada estabilidad a largo plazo. Los agentes absorbentes de rayos UV pueden estar contenidos p.ej. en unas proporciones de 0.1 a 10 % en peso, referidas al polímero.

La alta estabilidad frente a los rayos UV se conserva también en el caso de una acción largamente persistente de la radiación, cuando el material sintético contiene una pequeña cantidad de una amina impedida estéricamente. Unos correspondientes compuestos capturan unos radicales, que se forman al ser sometidos a una carga por radiación y que en caso contrario destruirían lentamente al material sintético. Tales aditivos se describen en el documento de

solicitud de patente japonesa JP 03 47.856 y se designan como "hindered amine light stabilizers" = estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas estéricamente, abreviadamente por su acrónimo "HALS".

Como agentes absorbentes de rayos UV se pueden utilizar por ejemplo los productos CGX UVA 006 o Tinuvin 328 (de Ciba), y como HALS se utilizan los productos Chimassorb 119 FL o Tinuvin 770. (fabricante: Ciba SC).

- Como otras sustancias aditivas se pueden utilizar también agentes ignifugantes. Muchos agentes ignifugantes y/o aditivos inhibidores de la llama son conocidos para un experto en la especialidad. Ellos designan a los materiales inorgánicos y/u orgánicos que deben hacer ininflamables (deben aprestar inhibiendo a la llama) en particular a madera y materiales de madera, materiales sintéticos o textiles. Ellos consiguen esto al impedir la inflamación de los materiales que se han de proteger y dificultar la combustión.
- Entre otros, los agentes ignifugantes y/o los aditivos inhibidores de la llama comprenden unos materiales que actúan sofocando el fuego, favoreciendo la carbonización y formando capas de bloqueo y/o capas aislantes. A ellos pertenecen. entre otros, unos especiales compuestos inorgánicos, tales como óxidos hidratos de aluminio, hidróxidos de aluminio, vidrio soluble, boratos, en particular boratos de zinc, óxido de antimonio (en la mayor parte de las veces en común con compuestos orgánicos halogenados), fosfatos de amonio, tales como (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, y polifosfatos de amonio.
  - Otros agentes ignifugantes y/o aditivos inhibidores de la llama que se pueden emplear abarcan compuestos orgánicos halogenados tales como por ejemplo cloro-parafinas, hexabromo-benceno, difenil-éteres bromados, y otros compuestos bromados, compuestos orgánicos de fósforo, sobre todo fosfatos, fosfitos y fosfonatos, en particular los que tienen un efecto plastificante, tal como fosfato de tris-cresilo, compuestos orgánicos de fósforo halogenados tales como fosfato de tri(2,3-dibromo-propilo) o fosfato de tris(2-bromo-4-metil-fenilo). Además de esto, pertenecen a los agentes ignifugantes y a los aditivos inhibidores de la llama que se pueden emplear, también las sustancias que se hinchan en forma de espuma al calentar, se carbonizan a partir de 250°C hasta 300°C, en tal caso se solidifican y forman un cojín bien aislante de poros finos; tales como, por ejemplo, mezclas de urea, diciandiamida, melamina y fosfatos orgánicos.

20

30

35

40

45

50

- De manera preferida, se prefieren los agentes ignifugantes y/o los aditivos inhibidores de la llama que, en el caso de un incendio, no forman sustancias que perjudiquen al medio ambiente, tales como fosfatos tóxicos y dioxinas altamente tóxicas.
  - Las citadas mezclas de polímeros se pueden polimerizar individualmente, entremezclar y finalmente utilizar para la bonificación superficial de acuerdo con métodos conocidos para un experto en la especialidad. La aplicación de la capa de polímeros así producida sobre el substrato puede efectuarse a su vez de acuerdo con un modo conocido para un experto en la especialidad, siendo ajustada, sin embargo, una temperatura suficiente para la formación suficiente de los enlaces covalentes superficiales o respectivamente de otros mecanismos de adhesión y de la interpenetración de las cadenas de polímeros superficiales en el substrato. Esta temperatura está situada por regla general por encima de la temperatura de transición vítrea de la capa de polímeros que se ha de aplicar. En particular, es ventajoso que esta temperatura se ajuste a un valor significativamente por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_G$ ), es decir una temperatura de >  $T_G$  + 20°C, de manera especialmente preferida de >  $T_G$  + 50°C y de manera muy especialmente preferida de >  $T_G$  + 80°C.
  - Unos procedimientos preferidos para la aplicación de la bonificación superficial pueden tomarse de los conocimientos generales en la especialidad (Henson, Plastics Extrusion Technology [Tecnología de extrusión de materiales plásticos], Hanser Publishers, 2ª edición, 1997). Unos preferidos procedimientos de aplicación de la capa de poli((met)acrilato de metilo) en forma de una masa fundida son, entre otros, el revestimiento por coextrusión o el revestimiento con una masa fundida. Para la aplicación de la bonificación superficial en forma de una lámina, se puede llevar a cabo la estratificación, el forrado por extrusión, el pegamiento, el revestimiento de bobinas (en inglés coil-coating), el envolvimiento o la estratificación a alta presión. Otras descripciones acerca del procedimiento de producción las puede encontrar un experto en la especialidad en la obra "Kunststoffverarbeitung" [Elaboración de materiales sintéticos] de Schwarz, Ebeling y Furth, editorial Vogel, página 33, 9ª edición, (2002), bajo la palabra clave "revestimiento por extrusión" así como en la obra "Reifenhäuser News", edición 30 (06/2004).
  - Otra variante del procedimiento para la preparación del material sintético conforme al invento consiste en que por uno de los lados del cuerpo moldeado de material sintético (capa 2) se aplica una primera capa a base de otro material sintético adicional (capa 1) y en una segunda etapa, que preferiblemente se ha de llevar a cabo al mismo tiempo que la primera etapa, por el otro lado del cuerpo moldeado de material sintético se aplica una película de una masa fundida, que se compone de las capas 4 y 5 como material concomitantemente extrudido.
  - En otra forma de ejecución del invento, éste se ocupa de los materiales compuestos producidos conforme al invento. En principio, las capas de polímeros se pueden aplicar de acuerdo con el invento sobre todo los materiales que entren en cuestión para un experto en la especialidad para esta finalidad. Como materiales que se han de escoger de manera preferida, entran en consideración: madera, contrachapado de madera, papel, otros materiales poliméricos, tales como poliolefinas, poliestirenos, polímeros polivinílicos, poliésteres, poliamidas, cauchos artificiales o naturales, metales y materiales termoestables tales como planchas de material prensado a alta presión.

Los materiales de substratos pueden presentarse en forma de una lámina, de un recorte de lámina, de una plancha o de un recorte de plancha. En este contexto han de resaltarse especialmente unos materiales de substratos tales como tejidos de telar de polietileno o polipropileno, que se emplean p.ej. en la industria de las láminas para invernaderos. Unos materiales preferidos especialmente para el invento son, por ejemplo, membranas de láminas para invernaderos, que se componen de un trenzado de hilos de HDPE. Los hilos individuales están estirados, de manera tal que en la dirección de la carga de los hilos resultan altas resistencias mecánicas. El trenzado de hilos está revestido opcionalmente por ambas caras con un LDPE.

Las membranas de láminas para invernaderos de la entidad PT Carillon se llevan al comercio bajo la denominación SOLARSHIELD®.

- 10 La investigación de los cuerpos compuestos de láminas conformes al invento y de las muestras comparativas se efectuó de acuerdo con los siguientes métodos:
  - Ensayo de tracción: 23°C/humedad relativa (h.r.) de 50 %, ISO 527-3/2/100
  - Ensayo de desgarre progresivo: 23°C/h.r. de 50 %, ASTM D 1938, 23°C velocidad de la prueba 100 mm/min
  - Espectro de transmisión  $\tau(\lambda)$  con una longitud de onda de 250 nm:  $\leq \lambda \leq$  2.500 nm: medición de la transmisión total mediante un fotómetro espectral de dos rayos con una esfera de integración, tal como se describe en la norma ISO 13468-2. El lado de la lámina que está orientado hacia el sol es orientado hacia la fuente luminosa al realizar la medición.
  - For Grado de transmisión de luz  $\tau_{D65}$ : a partir de  $\tau(\lambda)$  con 380 nm ≤  $\lambda$  ≤ 780 nm de acuerdo con la norma ISO 13468-2.
  - For Grado de transmisión solar: transmitancia solar de acuerdo con la norma ASTM E903-96, calculada para una irradiación espectral solar normal directa en una masa de aire de 1,5 a partir del espectro de transmisión  $\tau(\lambda)$  con una longitud de onda de 300 nm  $\leq \lambda \leq$  2.500 nm.
  - Espectro de transmisión con una longitud de onda de 2,5 μm a 25 μm: Para la medición del espectro de transmisión en la región del infrarrojo medio (de 2,5 μm a 25 μm) se empleó el espectrómetro FT-IR (de infrarrojos con transformada de Fourier) Nicolet Magna 550 con un detector de DTGS en el caso de una resolución de 4 números de ondas. Después del registro de un espectro de fondo de la cámara vacía, la lámina se lleva al camino de los rayos. En la modalidad de transmisión se deben de adquirir 4 interferogramas. Después de una transformación de Fourier y eventualmente de una resta de la línea de base, se obtiene la transmisión en dependencia del número de ondas. La longitud de onda es el valor inverso del número de ondas.
  - Exposición rápida a las condiciones climáticas (meteorización) en el aparato "Xenotest Alpha" de la entidad Atlas con los siguientes parámetros: intensidad de irradiación 180 ± 9 W/m² con una longitud de onda entre 300 y 400 nm, longitud de onda límite 300 nm, ciclo de una prueba: irradiación durante 102 min, irradiación durante 18 min con riego artificial, marcha en isocorriente, temperatura del patrón negro 65 ± 3°C, temperatura del recinto para muestras: 36 ± 4°C, humedad relativa del aire: 65 ± 10%. La duración de la meteorización fue de 5,419 h. Esto corresponde en las condiciones mencionadas aproximadamente a una meteorización al aire libre durante alrededor de 15 a 20 años en Darmstadt.
- Todas las muestras se tomaron de tal manera que las dos direcciones principales de los cordones del tejido de telar de PE estaban situadas paralelamente a las dimensiones externas de los cuerpos de probetas. Para el ensayo de tracción, el ensayo de desgarre progresivo y el ensayo de plastodeformación, la dirección de carga estaba situada paralelamente a la dirección de extrusión.

## Ejemplo 1

5

15

20

25

30

35

Lámina para invernadero de la entidad PT Carillon (tejido de telar de PE-HD como capa 2 + ambos lados revestidos con PE-LD, capas 1 y 3), (capa 1: 65 μm, capa 2: 96 g/m² ≈ 120 μm, capa 3: 55 μm)

espesor total 0,24 mm.

#### Propiedades:

Ensayo de tracción - resistencia a la tracción [MPa]	79,5
Ensayo de tracción - alargamiento a la rotura [%]	35
Ensayo de desgarre progresivo - fuerza media de desgarre progresivo [N]	52,5

Grado de transmisión de la luz τ <sub>D65</sub> [%]	82,0
Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm	Fig. 1.a
Espectro de transmisión a 2,5 μm hasta 25 μm	Fig. 1.b
Grado de transmisión de la luz $\tau_{D65}$ después de una meteorización rápida durante 5,419 h [%]	75,1

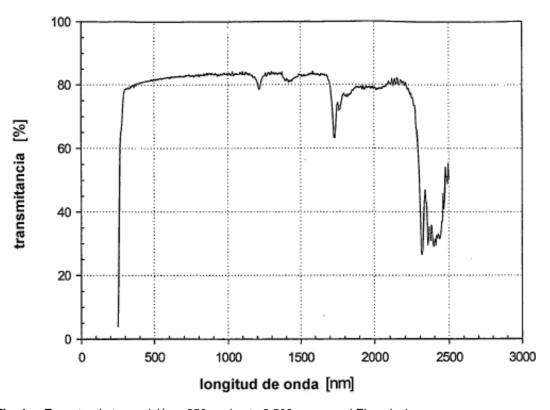
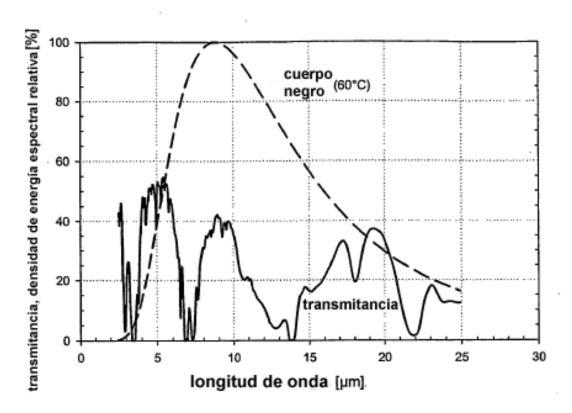


Fig. 1.a: Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm para el Ejemplo 1



**Fig. 1.b:** Espectro de transmisión a 2,5 μm hasta 25 μm para el Ejemplo 1 (línea continua). Como comparación, se calcula la densidad de energía espectral de la radiación de un cuerpo negro para 60°C, llevada a escala hasta 100 % (línea de trazos, calculada de acuerdo con D. Meschede, Gerthsen Physik, editorial Springer 2001).

#### 5 Resultado:

10

15

El tejido de telar de PE tiene un alto grado de transmisión de la luz, así como una buena permeabilidad para la radiación del sol. El grado de transmisión de la luz disminuye, sin embargo, en alrededor de un 7 % durante la meteorización rápida en las condiciones mencionadas.

El tejido de telar de PE deja pasar sin embargo una gran parte del calor irradiado por la tierra. En efecto, si se considera la tierra como un radiador negro con una temperatura de 60°C, se establece el espectro de emisión dibujado de trazos en la Fig. 1.b. Según esto, el máximo de la emisión está situado en una longitud de onda de alrededor de 9 μm, el intervalo de longitudes de onda con por lo menos un 50 % de la densidad máxima de energía se extiende desde aproximadamente 6 μm hasta aproximadamente 16 μm. Un máximo local del grado de transmisión del tejido de telar (de alrededor de un 40 %) con una longitud de onda de 9 μm coincide con el máximo del espectro de emisión de la tierra.

La radiación del sol es por lo tanto dejada pasar bien (≈ 80 %), la irradiación de calor de la tierra calentada por ella no puede pasar de nuevo por el tejido de telar de PE, sin embargo, en una parte considerable (≈ 40 % en el caso de la longitud de onda con emisión máxima) y por consiguiente se pierde.

### Ejemplo 2

Tejido de telar del Ejemplo 1 / agente mediador de adhesión: Bynel 22 E 780 de la entidad DuPont / PMMA modificado. El PMMA es una mezcla de 58 partes en peso de Plex 8745 F y de 40 partes en peso de un agente modificador reactivo y de 2 partes en peso de Tinuvin 360. (fabricante: Ciba). El producto Plex 8745 F es obtenible de la entidad Röhm GmbH & Co. KG. El agente modificador reactivo es un copolímero de metacrilato de metilo, acrilato de metilo y ácido metacrílico en la relación ponderal de 88:4:8.

25 Revestimiento por coextrusión.

Espesor total 0,32 mm.

El empleo de la tecnología del revestimiento por coextrusión (el PMMA y el agente mediador de adhesión se llevan a reunión ya en la herramienta de extrusión y se aplican en común como una película de masa fundida sobre el

substrato que se ha de revestir) aporta, en comparación con la tecnología de estratificación y forrado por extrusión (Ejemplo 3), una adhesión manifiestamente aumentada entre el tejido de telar y el PMMA.

# **Propiedades**

Ensayo de tracción - resistencia a la tracción [MPa]	63,2
Ensayo de tracción - alargamiento a la rotura [%]	28
Ensayo de desgarre progresivo - fuerza media de desgarre progresivo [N]	31,9
Grado de transmisión de la luz τ <sub>D65</sub> [%]	81,91
Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm	Fig. 2.a
Espectro de transmisión a 2,5 μm hasta 25 μm	Fig. 2.b
Grado de transmisión solar [%]	79,25
Grado de transmisión de la luz $\tau_{D65}$ después de una meteorización rápida durante 5,419 h	80,8

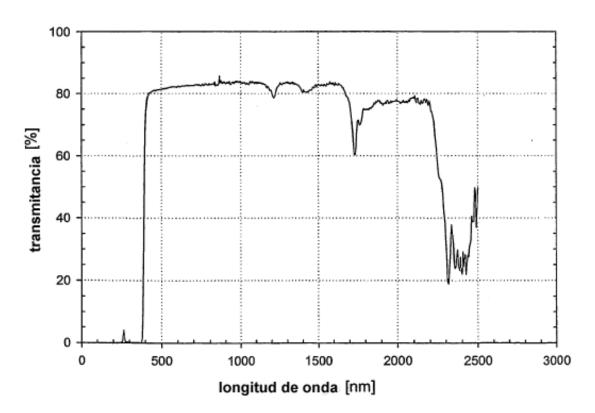
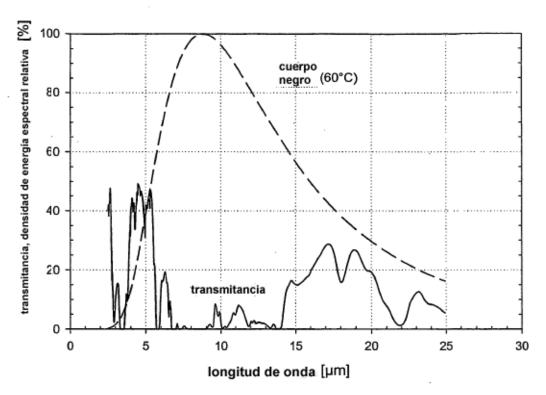


Fig. 2.a: Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm para el Ejemplo 2



**Fig. 2.b:** Espectro de transmisión a 2,5 μm hasta 25 μm para el Ejemplo 2 (línea continua). Como comparación se usa la densidad espectral de energía de la radiación de un cuerpo negro para 60°C, llevado a escala hasta 100 % (línea de trazos, calculada de acuerdo con D. Meschede, Gerthsen Physik, editorial Springer 2001).

#### Resultado:

5

10

15

20

25

30

Este cuerpo compuesto de láminas muestra, en comparación con el tejido del Ejemplo 1, un alto grado de transmisión de la luz así como una buena permeabilidad para la radiación del sol. El grado de transmisión solar y el grado de transmisión de la luz son de alrededor de un 80 %. El grado de transmisión de la luz disminuye en el caso de la meteorización rápida en las condiciones mencionadas, solamente en alrededor de un 1 %, es decir manifiestamente menos que en el Ejemplo comparativo 1 del tejido de telar de PE puro. La aplicación de la capa de PMMA conduce por consiguiente a un manifiesto aumento de la duración de vida útil del material.

Además, este cuerpo compuesto de láminas muestra, de manera sorprendente y al contrario que el tejido de telar de PE del Ejemplo 1, un grado de transmisión solamente pequeño para la radiación de calor irradiada por la tierra. Se necesita para obtener este efecto la capa de PMMA. Si se considera a la tierra como un radiador negro con una temperatura de 60°C, entonces se establece el espectro de emisión dibujado de trazos en la Fig. 2.b. Según esto, el máximo de la emisión está situado en una longitud de onda de alrededor de 9 µm, el intervalo de longitudes de onda con por lo menos un 50 % de la densidad máxima de energía se extiende desde aproximadamente 6 µm hasta aproximadamente 16 µm. En este intervalo de longitudes de onda con alta irradiación de calor, el grado de transmisión espectral del cuerpo compuesto de láminas es como máximo de un 20 % y en promedio está por debajo de un 10 %.

La radiación del sol es por lo tanto dejada pasar bien (≈ 80 %), la irradiación de calor de la tierra calentada por ella no puede pasar de nuevo por el cuerpo compuesto de láminas (≈ 10%). Esto es una ventaja frente al tejido de telar de PE puro, que deja desprenderse de nuevo a una longitud de onda de 9 μm alrededor de un 40 % de la radiación solar, tal como se muestra en el Ejemplo 1. El cuerpo compuesto de láminas del Ejemplo 2 muestra igual a como el tejido de telar de PE del Ejemplo 1, unas buenas propiedades mecánicas en el sentido de un comportamiento tenaz con una alta resistencia a la tracción y una alta fuerza de desgarre progresivo.

### Ejemplo 3

Tejido de telar del Ejemplo 1 / agente mediador de adhesión MORMELT 902 de Rohm&Haas / PMMA modificado - estratificación. El PMMA es una mezcla de 58 partes en peso de Plex 8745 F y de 40 partes en peso de un agente modificador reactivo y de 2 partes en peso de Tinuvin 360. (fabricante: Ciba). El producto Plex 8745 F es obtenible en la entidad Röhm GmbH & Co. KG. El agente modificador reactivo es un copolímero de metacrilato de metilo, acrilato de metilo y ácido metacrílico en la relación ponderal de 88:4:8. Espesor total 0,42 mm.

La utilización de la tecnología de estratificación (el PMMA es llevado en forma de una lámina a reunirse con el agente mediador de adhesión en forma de una masa fundida) conduce en comparación con el revestimiento por coextrusión a una adhesión manifiestamente peor de la capa de PMMA.

#### **Propiedades**

Ensayo de tracción - resistencia a la tracción [MPa]	48,4
Ensayo de tracción - alargamiento a la rotura [%]	25
Ensayo de desgarre progresivo - fuerza media de desgarre progresivo [N]	60,7
Grado de transmisión de la luz τ <sub>D65</sub> [%]	80,3
Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm	Fig. 3

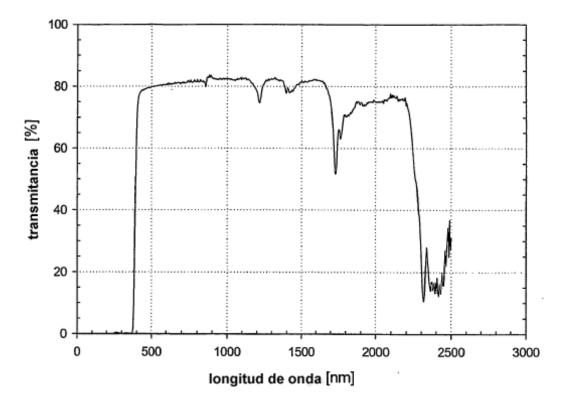


Fig. 3: Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm para el Ejemplo 3

#### Resultado:

El cuerpo compuesto de láminas muestra, en comparación con el tejido de telar de PE del Ejemplo 1, un grado de transmisión de la luz inalteradamente alto y asimismo una buena permeabilidad para la radiación del sol. La absorción en la región de los UV es principalmente una función del agente absorbente de rayos UV empleado y de su concentración, y se puede ajustar dentro de amplios límites.

El cuerpo compuesto de láminas muestra, igual a como el tejido de telar de PE, unas buenas propiedades mecánicas, en el sentido de un comportamiento tenaz junto con una alta resistencia a la tracción y una alta fuerza de desgarre progresivo.

### Ejemplo 4

Lámina para invernadero de la entidad PT Carillon (tejido de telar PE-HD + revestido por un lado con un PE-LD) / agente mediador de adhesión Bynel 22 E 780 de la entidad DuPont / PMMA modificado - PVDF. La PMMA - PVDF es una mezcla de 58,5 partes en peso de un PVDF, de 40 partes en peso de un agente modificador reactivo y de 1,5 partes en peso de Tinuvin 360, como PVDF se emplea el producto KT 1000 de Kureha. El agente modificador reactivo es un copolímero de metacrilato de metilo, acrilato de metilo y ácido metacrílico en la relación ponderal de 88:4:8.

20

5

10

Revestimiento por coextrusión

Espesor total 0,31 mm.

El PMMA es exclusivamente un PMMA reactivo (grupos funcionales incorporados durante la polimerización para la sujeción al agente mediador de adhesión). La proporción de PVDF conduce a un mejor comportamiento en incendios.

# **Propiedades**

5

Ensayo de tracción - resistencia a la tracción [MPa]	72,3
Ensayo de tracción - alargamiento a la rotura [%]	30,0
Ensayo de desgarre progresivo - fuerza media de desgarre progresivo [N]	31,7
Grado de transmisión de la luz τ <sub>D65</sub> [%]	76,82
Espectro de transmisión de 250 nm a 2.500 nm	Fig. 4.a
Espectro de transmisión de 2,5 µm a 25 µm	Fig. 4.b

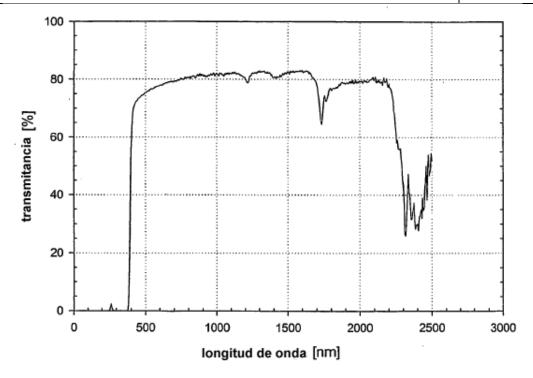
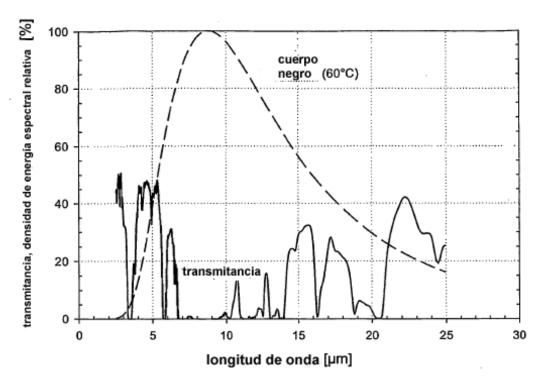


Fig. 4.a: Espectro de transmisión a 250 nm hasta 2.500 nm para el Ejemplo 4



**Fig. 4.b**: Espectro de transmisión a 2,5 μm hasta 25 μm para el Ejemplo 4 (línea continua). Como comparación, se da la densidad de energía espectral de la radiación de un cuerpo negro para 60°C, llevada a escala hasta 100 % (línea de trazos)

# **Propiedades**

Las propiedades son similarmente buenas a como en los casos de los Ejemplos 2 y 3. Así, el grado de transmisión para la radiación de calor del suelo es similarmente baja como en el Ejemplo 3. La proporción de PVDF no conduce a un empeoramiento.

10

#### REIVINDICACIONES

- 1. Cuerpo moldeado de material sintético, constituido a base de varias capas, componiéndose las capas individuales de los siguientes materiales:
  - una capa 1 a base de un polímero olefínico o a base de un copolímero de etileno y acetato de vinilo o de un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo,
  - una capa 2 a base de un tejido de telar constituido sobre la base de fibras estiradas de un polímero termoplástico,
  - una capa 3 a base de un polímero olefínico o a base de un copolímero de etileno y acetato de vinilo o
    de un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo,
  - una capa 4 a base de un agente mediador de adhesión,
  - una capa 5 a base de un poli(metacrilato de metilo).
- 2. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,

### caracterizado porque

5

10

15

- la capa 1 tiene un grosor entre 20 μm y 100 μm
- ➤ la capa 2 se compone de un tejido a base de fibras estiradas con las dimensiones de 8 mm x 8 mm hasta 12 mm x 12 mm de fibras por pulgada (4,54 cm) de 1.400 hasta 800 denier,
- la capa 3 tiene un grosor entre 0 μm y 100 μm,
- la capa 4 tiene un grosor entre 2 μm y 100 μm,
- la capa 5 tiene un grosor entre 5 μm y 150 μm.
- 20 3. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la capa 2 se compone de un polietileno de alta densidad (HDPE).

- 4. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,
- 25 caracterizado porque

la capa 1 y la capa 3

- a) se componen de un copolímero polar de EVA y LDPE, o
- b) se componen de un EVA, o
- c) se componen de un LDPE o
- d) se componen de copolímeros de LDPE y de comonómeros polares o
  - e) se componen de copolímeros de PE y de comonómeros polares.
  - 5. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la capa 4 se compone de copolímeros de PE y de otros monómeros polares.

35

30

6. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1,

caracterizado porque

la capa 4 se compone de un pegamento basado en disolventes.

7. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

la capa 4 se compone de un PE modificado.

 8. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque

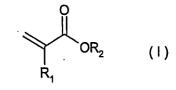
la capa 5 se compone de un copolímero de PMMA con la siguiente composición:

a base de mezclas polimerizadas de monómeros a, b y eventualmente c,

#### teniendo a.:

10 A)

- de 20 a 100 % en peso de un ((met)acrilato de metilo)
- B) de 0 a 80 % en peso de un (met)acrilato de la fórmula I



diferente de un ((met)acrilato de metilo)

15 en la que

- R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo, y
- R<sub>2</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado o un radical cicloalquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono. o representa fenilo o naftilo
- C) de 0 % en peso a 40 % en peso de otro monómero insaturado diferente de a.A) y de a.B), pero eventualmente copolimerizable con éstos, y

proporcionado los (a.A) hasta (a.C) en común 100 % en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se les añaden 0-80 partes en peso de otros polímeros así como unos aditivos usuales en unas cantidades de 0 partes en peso a 150 partes en peso;

y teniendo b.:

20

25

30

35

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

en la que

- R<sub>1</sub> representa hidrógeno o metilo, y
- R<sub>2</sub> representa un radical alquilo lineal o ramificado o un radical cicloalquilo con 1 hasta 18 átomos de carbono o representa fenilo o naftilo,
- B) de 1 % en peso a 80 % en peso de uno o varios "monómeros reactivos" etilénicamente insaturados, diferentes de b.A), copolimerizables con (b.A), proporcionando (b.A) y (b.B) en común 100 % en peso, y a 100 partes en peso de esta mezcla polimerizada se les añaden de 0 partes en peso 80 partes en peso de otros polímeros así como unos aditivos usuales en unas cantidades de 0 partes en peso a 150 partes en peso.

y la relación ponderal entre a. y b. puede estar situada entre 50:50 y 100:0,

y el componente c. eventualmente presente puede ser un polímero.

9. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 8,

caracterizado porque

el polímero de PMMA está aprestado para ser resistente al impacto.

5 10. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 8,

caracterizado porque

como componente c. se escoge un polímero tomado del conjunto que se compone de un poli(fluoruro de vinilideno), un poli(cloruro de vinilo, un polietileno, un polietileno, poliésteres o poliamidas y el polímero a. es remplazado o bien total o parcialmente por el polímero c.

11. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 8,

caracterizado porque

10

15

25

30

se utilizan agentes protectores frente a la luz tales como agentes absorbentes de los rayos UV y HALS (acrónimo de Hindered Amine Light Stabilizers).

12. Cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 11,

caracterizado porque

como agentes absorbentes de los rayos UV se utilizan triazinas.

20 13. Procedimiento para el revestimiento por extrusión de tejidos de telar a base de fibras estiradas constituidas sobre la base de un polímero termoplástico,

caracterizado porque

por el lado inferior del tejido de telar se aplica una primera capa a base de un polímero olefínico o a base de un copolímero de etileno y acetato de vinilo o a base de un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo y en una segunda etapa, que se ha de llevar a cabo preferiblemente al mismo tiempo que la primera, por el lado superior del cuerpo moldeado de material sintético se aplica una segunda capa de material sintético a base de un polímero olefínico o a base de un copolímero de etileno y acetato de vinilo o un copolímero de una olefina y de etileno y acetato de vinilo, y a continuación por el lado superior de la segunda capa de material sintético se aplica una tercera capa de material sintético, en cuyo caso se trata de un agente mediador de adhesión, y a continuación como última capa se aplica la capa de PMMA.

14. Procedimiento para el revestimiento por extrusión de cuerpos moldeados de material sintético de acuerdo con la reivindicación 13

caracterizado porque

- 35 a una o varias de las capas 1 hasta 5 se le(s) añaden uno o varios agentes ignifugantes.
  - 15. Procedimiento para el revestimiento por extrusión de cuerpos moldeados de materiales sintéticos de acuerdo con las reivindicaciones 13 ó 14,

caracterizado porque

- 40 las capas 4 y 5 se aplican como una película de masa fundida de múltiples capas.
  - 16. Procedimiento para el revestimiento por extrusión de cuerpos moldeados de materiales sintéticos de acuerdo con una de las reivindicaciones 13 hasta 15.

# caracterizado porque

de manera preferida en una etapa de trabajo, que tiene lugar simultáneamente, la capa 1 se extrude sobre el lado inferior de la capa 2 y las capas 3 hasta 5 se extruden como películas de masas fundidas de múltiples capas (material extrudido concomitante) sobre el lado superior de la capa 2.

17. Utilización del cuerpo moldeado de material sintético de acuerdo con la reivindicación 1 en usos en exteriores tales como láminas para invernaderos y membranas arquitectónicas.