

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 090**

51 Int. Cl.:

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.04.2013** **E 13720821 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.03.2016** **EP 2841268**

54 Título: **Lámina de PMMA co-extrusionada modificada a tenacidad al impacto**

30 Prioridad:

27.04.2012 DE 102012207100

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.06.2016

73 Titular/es:

EVONIK RÖHM GMBH (100.0%)
Kirschenallee
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

GUENANTEN, CLAUDE;
ENDERS, MICHAEL;
DÖSSEL, LUKAS FRIEDRICH;
POSTERT, KARSTEN y
STÖRKLE, DOMINIC

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 573 090 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

Lámina de PMMA co-extrusionada modificada a tenacidad al impacto

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a nuevas láminas de PMMA mateadas para la aplicación sobre materiales como lámina protectora ante influencias medioambientales y como lámina decorativa. La presente invención se refiere en especial a una nueva lámina de PMMA de al menos dos capas, que se distingue por una adherencia sobre el sustrato especialmente buena. En este caso, la capa externa presenta el mateado, y la capa interna contiene un componente de bajo peso molecular, que mejora la adherencia sobre el sustrato.

Estado de la técnica

10 Para la protección de materiales contra esfuerzo mecánico y contra influencias medioambientales ha dado buen resultado un revestimiento de los mismos con una lámina de PMMA transparente. Tales láminas presentan una superficie lisa, altamente brillante. Ahora existe una serie de aplicaciones para las que es deseable una superficie mate, poco reflectante. En general se obtienen superficies mate de sustratos de material sintético termoplástico, en especial de láminas, con ayuda de un cilindro de mateado especial o un cilindro engomado. En el documento JP 90
15 28 239 se describe, a modo de ejemplo, la obtención de una película o una placa con superficie mate, constituida por resina de fluoruro de vinilideno y resina de metacrilato, mediante extrusión y control del producto de extrusión mediante un rodillo gofrado. No obstante, las láminas obtenidas de tal manera tienen el inconveniente de perder su estructura gofrada, y con ello su mateado, en el caso de estiramiento insignificante, como se presenta, por ejemplo, en el forrado de láminas sobre los bordes, o bien mediante el prensado en el proceso de forrado (véase a tal efecto
20 Winnacker/Küchler, tomo 6, páginas 471, 4ª edición, 1982, editorial Carl Hanser Múnich, Viena).

Por lo demás, se pueden generar efectos de mateado en la superficie a través de mezclas de polímeros con una determinada morfología de fase mixta heterogénea, que se estabiliza, en caso dado, mediante otros aditivos. Los agentes de mateado estables dimensionalmente constituyen pigmentos inorgánicos, como se indican, a modo de ejemplo, en el documento JP 89 234 427. En este caso se genera una superficie lisa sobre películas de poliéster mediante la adición de CaCO_3 o BaSO_4 , junto con microbolas de polímeros acrílicos, como metacrilato de polimetilo, en la extrusión. No obstante, debido al elevado índice de refracción del pigmento inorgánico, la transparencia de la película es muy reducida a causa de pérdidas de luz de dispersión elevadas. Otro inconveniente es el desgaste de las superficies de cilindros en la extrusión de láminas, provocado por los pigmentos inorgánicos que ocasionan una abrasión.

30 Por lo tanto, en una serie de aplicaciones se emplean partículas de polímero como pigmentos de dispersión, que generan el efecto mate. De este modo, el documento JP 84 89 344 describe una película protectora estable a la intemperie con superficie mate, constituida por mezclas de polímeros a partir de monómeros fluorados, con insaturación etilénica, un polímero de (met)acrilato reticulado obtenido en varias etapas, y un agente de mateado, que está constituido por partículas reticuladas con un diámetro medio entre 1 y 500 nm. El poder de dispersión de estas partículas se basa por una parte en su tamaño, por otra parte en la diferencia de índice de refracción entre partículas y matriz. Es desfavorable la incompatibilidad entre partículas y matriz, lo que conduce a una reducción considerable de las propiedades mecánicas del material de matriz.

El documento EP 1 249 339 describe una lámina de PMMA, que contiene por una parte un agente de mateado, en cuyo caso se trata de poli(met)acrilatos OH-funcionales, según el estado de la técnica, y por otra parte está estructurada superficialmente por medio de un correspondiente cilindro, y es lisa del otro lado.

En el documento EP 1 380 403 se describe un procedimiento muy similar para la obtención de láminas de PMMA, únicamente el mateado de un lado se genera en este caso mediante diferentes temperaturas de cilindro, y no mediante diferentes superficies de cilindro.

45 No obstante, todas las láminas que contienen agentes de mateado presentan una adherencia reducida sobre sustratos, como por ejemplo PVC. Los agentes de mateado conducen generalmente a una adherencia correspondientemente reducida. Para mejorar la adherencia, por una parte existe la posibilidad de emplear un pegamento o agente adhesivo aplicado superficialmente. No obstante, esto tiene el inconveniente de que en la aplicación es necesario un paso de procedimiento adicional. Alternativamente existe la posibilidad de conceder una configuración más blanda a la matriz de polímero. No obstante, de este modo la lámina se hace adhesiva durante la elaboración a temperaturas más elevadas, de tal manera que se producen problemas al retirarla de rodillos de alimentación. A temperaturas de laminado claramente más elevadas, los agentes de mateado se hunden en la masa de moldeo laminar debido a la presión de laminación, o bien la superficie de laminación o cilindro de gofrado se copia sobre la superficie de unión. El efecto del agente de mateado se reduce de este modo. En especial PVC es un sustrato importante para tales láminas mateadas, ya que con éste se pueden dotar de una decoración, por ejemplo, perfiles de ventanas, puertas, o elementos de fachadas, y al mismo tiempo se puede garantizar una
55 protección a la intemperie.

El documento EP 0 528 196 da a conocer una lámina de PMMA, que contiene como agente de mateado partículas

de polimetacrilato reticuladas. Si bien tales partículas contribuyen mejor a la adherencia sobre un sustrato que partículas inorgánicas, también se debe mejorar aun claramente la adherencia en tal sistema.

Según el documento WO 2006/043672, este problema se soluciona revistiéndose por un lado una lámina de PMMA transparente con un esmalte de mateado. También en el documento JP 2008-030353 (número de publicación). En este caso se reviste con un esmalte una lámina de PMMA tenaz al impacto, que está constituida por un agente aglutinante de acrilato y partículas de sílice. Si bien de este modo el lado orientado al sustrato está exento de agentes de mateado, tales sistemas tienen el inconveniente de que un revestimiento de mateado delgado es más sensible frente a abrasión que una lámina de PMMA en la que el agente de mateado está contenido en la matriz. Además, tampoco estas láminas de PMMA muestran una adherencia ideal frente a algunos sustratos, como por ejemplo PVC.

En el documento US 2009/0252936 se da a conocer finalmente un producto de co-extrusión transparente constituido por una capa de policarbonato y una capa de PMMA, que está provista adicionalmente de una capa mateada de 1 a 20 μm de grosor. También en este caso, la capa mateada se aplica igualmente como esmalte. Además, tampoco esta manifestación enseña cómo se puede mejorar la adherencia de láminas mateadas frente al sustrato de manera sencilla. A tal efecto obsérvese que los policarbonatos presentan una adherencia aún peor frente a muchos sustratos en comparación con PMMA.

Tarea

Por consiguiente, respecto al estado de la técnica, era tarea de la presente invención poner a disposición una nueva lámina de PMMA que se pudiera aplicar fácilmente y sin capa adhesiva adicional, y mostrara en este caso una buena adherencia inicial, así como a largo plazo, sobre el sustrato, como por ejemplo PVC.

En especial era tarea de la presente invención poner a disposición una nueva lámina de PMMA mateada con adherencia inicial, así como a largo plazo, especialmente buena.

Además, era tarea de la presente invención la puesta a disposición de una lámina, que garantiza, además de una alta estabilidad a la intemperie propia, una protección suficiente para objetos sensibles a la intemperie contra humedad, viento, radiación solar, y en especial radiación UV.

Además, tales láminas de PMMA mateadas deben presentar un mateado de calidad desde el punto de vista óptico, estable a largo plazo.

Otras tareas no citadas explícitamente resultan de la siguiente descripción, así como de los ejemplos y las publicaciones del presente documento.

Solución

Las tareas se solucionan por medio de una nueva lámina de PMMA, que presenta al menos dos capas, que presentan a su vez un material de matriz de PMMA en cada caso. En especial, esta lámina de PMMA está caracterizada por que al menos una de ambas capas contiene un agente modificador de tenacidad al impacto, y por que la capa interna, adicionalmente al material de matriz de PMMA, contiene entre un 2,0 y un 20 % en peso de un PMMA oligómero, con un peso molecular promedio en peso entre 300 y 1500 g/mol. El material de matriz de la capa interna contiene preferentemente entre un 5,0 y un 18 % en peso, y de modo especialmente preferente entre un 10 y un 12 % en peso de PMMA oligómero. En este caso, el peso molecular medio se mide por medio de SEC contra un patrón de PMMA.

Sorprendentemente se descubrió que láminas correspondientes, que contienen el componente oligómero en las cantidades indicadas, ocasiona una adherencia de la capa interna sobre un sustrato, como por ejemplo PVC, de especial calidad, y que esta adherencia se mantiene durante un tiempo especialmente largo sin que se influya negativamente sobre las demás propiedades mecánicas u ópticas de la lámina. Del mismo modo, sorprendentemente se descubrió que, mediante la estructura como lámina de dos capas, que contiene el componente oligómero sólo en la capa interna, se puede poner a disposición una lámina que no se vuelve adhesiva en el lado externo, tampoco bajo temperaturas más elevadas, y correspondientemente a) se puede elaborar convenientemente y b) tras la aplicación sobre un sustrato presenta propiedades superficiales de la misma calidad que las láminas menos adhesivas del estado de la técnica.

Además, las láminas de PMMA según la invención tienen la ventaja de que el lado interno de la lámina se puede estampar mejor frente a láminas del estado de la técnica.

En una forma de ejecución preferente, en el caso de la lámina de PMMA se trata de una lámina que contiene en la capa externa entre un 0,5 y un 20 % en peso, preferentemente entre un 2,0 y un 18 % en peso, y de modo especialmente preferente entre un 4,0 y un 15 % en peso de uno o varios agentes de mateado. En el caso de estos agentes de mateado se trata en especial de partículas de SiO_x , TiO_2 , BaSO_4 , BaCO_3 , de partículas de polímero reticuladas, o de mezclas de dos o más de estas partículas. Las partículas de polímero reticuladas son preferentemente partículas de PMMA o silicona. En el caso de los agentes de mateado se trata de modo

especialmente preferente de partículas de PMMA reticuladas.

Las partículas que se emplean como agente de mateado tienen generalmente un diámetro entre 1 y 40 μm , preferentemente entre 1,5 y 20 μm , y de modo especialmente preferente entre 2,0 y 6,0 μm .

5 En otra forma de ejecución, que se puede presentar combinada con la forma de ejecución preferente citada anteriormente, la capa interna presenta entre un 0,01 y un 0,5 % en peso, preferentemente entre un 0,02 y un 0,05 % en peso de uno o varios agentes antibloqueo. El agente antibloqueo en la capa interna procura que la lámina se pueda separar más fácilmente de la capa situada por debajo, por ejemplo al retirarla de un cilindro de alimentación. Esto conduce a desarrollos de proceso más rápidos y a una elaboración sin averías. En el caso de estos agentes antibloqueo se trata en especial de partículas de SiO_x , TiO_2 , BaSO_4 , BaCO_3 , partículas de PMMA reticuladas, o
10 partículas de silicona reticuladas con un diámetro entre 0,5 y 40 μm , preferentemente entre 1,5 y 20 μm , y de modo especialmente preferente entre 2,0 y 6,0 μm . Preferentemente se emplean partículas de óxido de silicio (SiO_x) como agente antibloqueo.

15 En el caso de los agentes modificadores de tenacidad al impacto contenidos en la lámina de PMMA según la invención se trata preferentemente de una partícula núcleo-cubierta o núcleo-cubierta-cubierta, con al menos una cubierta de poli(met)acrilato. En especial son preferentes partículas con un núcleo blando, es decir, un núcleo que presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C , preferentemente por debajo de -10°C , y una cubierta con una temperatura de transición vítrea por encima de 20°C , preferentemente por encima de 70°C . En este caso, por regla general, la fase blanda está constituida por unidades de acrilato recurrentes con 1 a 6 átomos de carbono en el resto alquilo, y la fase dura está constituida predominantemente por unidades recurrentes de MMA.
20 Los agentes modificadores de tenacidad al impacto tienen preferentemente un diámetro de partícula medio de 10 a 150 nm. La determinación del diámetro de partícula, en el caso de agentes modificadores de tenacidad al impacto, se efectúa por medio de medidas según el método de ultracentrífuga. En el documento WO 2007/073952 se encuentra una descripción más exacta de agentes modificadores de tenacidad al impacto para un material de matriz de PMMA.

25 El material sintético de poli(met)acrilato modificado a tenacidad al impacto de la capa interna y/o externa está constituido generalmente por un 20 a un 80 % en peso, preferentemente por un 30 a un 70 % en peso de material de matriz de PMMA, y por un 20 a un 80 % en peso, preferentemente por un 30 a un 70 % en peso de agente modificador de tenacidad al impacto. En estos datos no se consideran agentes de mateado, agentes antibloqueo y otros eventuales aditivos o colorantes. No obstante, en los datos másicos respecto al material de matriz de PMMA
30 no está contenido el PMMA oligómero.

Los agentes modificadores de tenacidad al impacto pueden estar contenidos tanto en la capa interna, como también en la capa externa de la lámina de PMMA. En una forma de ejecución especialmente preferente, en ambas capas están contenidos agentes modificadores de tenacidad al impacto en ambas capas, pudiéndose tratar respectivamente de los mismos, como también de diferentes modificadores de tenacidad al impacto.

35 La lámina de PMMA según la invención está constituida por los citados agentes modificadores de tenacidad al impacto y el material de matriz de PMMA, además de aditivos eventuales, agentes de mateado y/o agentes antibloqueo. En este caso, material de matriz de PMMA no significa inevitablemente que éste esté constituido exclusivamente por PMMA, sino que la composición de monómeros empleada para la obtención contiene un 80 a un 100 % en peso de MMA. Además, la composición de monómeros empleada para la polimerización puede contener
40 un 0 a un 20 % en peso adicional de uno o varios monómeros con insaturación etilénica, copolimerizables con MMA por vía radicalaria. En este caso se trata de modo especialmente preferente de acrilatos de alquilo. En el documento EP 1 963 415 se encuentra una prescripción para la obtención de materiales de matriz apropiados y una lista de comonómeros empleables. Estos datos se pueden aplicar tanto para el material de matriz de la capa externa, como también para el 80 al 98 % en peso de material de matriz de PMMA de la capa interna, que no constituyen los
45 componentes oligómeros.

En una forma de ejecución especial, en el caso de la capa externa se trata de una capa de PMMA susceptible de carga mecánica. Esto significa que el material de matriz de PMMA empleado en la misma presenta un peso molecular especialmente elevado. Este peso molecular especialmente elevado se sitúa entre 100 000 y 200 000 g/mol, preferentemente entre 120 000 y 170 000 g/mol.

50 Respecto a la composición, para el componente de PMMA oligómero, que puede estar contenido en una concentración entre un 2,0 y un 20 % en peso en el material de matriz de PMMA de la capa interna, es válido en especial lo mismo que para los componentes no oligómeros del material de matriz de PMMA, como se explica en el párrafo anterior. El componente oligómero presenta preferentemente la misma composición, o al menos una composición muy similar que los componentes no oligómeros del material de matriz de PMMA de la capa interna. El
55 componente de PMMA oligómero se puede obtener a tal efecto por medio de polimerización en substancia o polimerización en disolución, bajo subsiguiente eliminación de disolvente o precipitación del polímero, por ejemplo en metanol o dietiléter. La síntesis se puede deducir fácilmente por el especialista. Para realizar un peso molecular correspondientemente reducido, entre 300 y 1500 g/mol, se emplean concentraciones correspondientemente elevadas de un iniciador, y opcionalmente concentraciones elevadas de un regulador (reactivo de transferencia de

cadena) a temperaturas opcionalmente elevadas, a modo de ejemplo de más de 100°C.

A tal efecto, como iniciadores para la obtención del componente de PMMA oligómero se emplean por regla general peróxidos y/o azoiniciadores, preferentemente con una temperatura de descomposición tal que el semiperiodo de vida de una hora se sitúa por debajo de 100°C, preferentemente por debajo de 80°C, y de modo especialmente preferente por debajo de 60°C. Adicionalmente, para la realización de bajos pesos moleculares entre 300 y 1500 g/mol se pueden emplear reguladores. En el caso de éstos se trata generalmente de mercaptanos, que se pueden emplear a escala industrial con este fin, y cuya elección selectiva debería ser sencilla para el especialista.

Una polimerización en disolución se lleva a cabo preferentemente en una cetona, como acetona o metiletilcetona, o en un acetato, como por ejemplo acetato de etilo, propilo o butilo. Los citados disolventes tienen la ventaja de estar establecidos con este fin a escala industrial, y ser inofensivos desde el punto de vista toxicológico. Además, estos disolventes se pueden eliminar de manera sencilla y completa tras la polimerización.

El componente de PMMA oligómero obtenido de este modo se mezcla, antes de la obtención de la lámina, con el modificador de tenacidad al impacto, el material de matriz de PMMA restante, de peso molecular elevado, para la capa interna, y eventualmente otros aditivos. Esto se efectúa en un paso de procedimiento separado por medio de una extrusora o amasadora de mezclado, o directamente en la extrusora o co-extrusora para la obtención de la capa en forma de una lámina para la obtención de una capa laminada o una capa de co-extrusión. En el caso de dos pasos de procedimiento separados, ambos aparatos, por ejemplo la extrusora de mezclado y la extrusora para la extrusión de láminas, pueden estar también conectados entre sí in line, de modo que se suprime el aislamiento de la mezcla.

Alternativamente, el componente de PMMA oligómero se puede obtener también in situ junto con el material de matriz de PMMA para la capa interna. A tal efecto, a la mezcla de polímeros se puede alimentar, a modo de ejemplo tras una conversión de un 70 a un 95 % en peso de monómeros, un segundo iniciador con temperatura de descomposición muy reducida en concentraciones elevadas. De manera alternativa o adicional se puede aumentar claramente la temperatura del reactor hacia el final de la reacción, y opcionalmente se puede añadir un regulador, o regulador adicional. Tal aumento de temperatura se puede situar, por ejemplo, por encima de un 20°C, preferentemente por encima de 30°C sobre la verdadera temperatura de reacción. Mediante tal aumento de temperatura se acelera por una parte la descomposición de iniciador – y por consiguiente se aumenta la concentración de iniciador. Por otra parte tienen lugar roturas de cadenas, o bien preferentemente la reacción con reguladores presentes. Alternativamente, también se puede emplear un reactor que disponga de dos zonas de reacción separadas con diferentes condiciones de reacción, como por ejemplo la concentración de iniciador y/o temperatura, y el contenido de estas zonas de reacción se puede reunir hacia el final o tras la polimerización.

La capa interna y/o la capa externa de la lámina según la invención pueden contener además otros aditivos, como por ejemplo colorantes – preferentemente colorantes para la coloración transparente -, agentes auxiliares de elaboración o estabilizadores. De modo especialmente preferente, la capa interna y/o externa, en especial preferentemente la capa externa, contiene un paquete estabilizador UV. Este paquete estabilizador UV se compone preferentemente de filtros UV y estabilizadores UV. En el caso de los estabilizadores UV se trata generalmente de aminas con impedimento estérico (Hindered Amine Light Stabilizer; compuestos HALS). En el caso de los filtros UV se puede tratar de benzofenonas, salicilatos, cinamatos, oxalanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas, benzotriazoles o benciliden-malonatos, preferentemente de triazinas y/o benzotriazoles, y de modo especialmente preferente de una mezcla de triazinas y benzotriazoles. Alternativamente, los filtros UV pueden estar incorporados por polimerización en el material de matriz por medio de un grupo activo en polimerización. En el documento EP 1 963 415 se encuentra una lista detallada de compuestos apropiados y su concentración preferente en láminas, o bien capas de PMMA.

Las láminas de PMMA según la invención presentan preferentemente, respecto a la capa interna y la capa externa, un grosor entre 4 y 200 µm, presentando la capa interna un grosor entre 2 µm y 100 µm, preferentemente entre 10 y 60 µm, y la capa externa un grosor entre 2 µm y 100 µm, preferentemente entre 5 µm y 50 µm.

La lámina de PMMA según la invención puede presentar opcionalmente una tercera capa con un grosor entre 2 µm y 100 µm, preferentemente entre 5 µm y 50 µm. Esta tercera capa opcional se encuentra en este caso sobre la capa externa. Esta tercera capa está constituida preferentemente por un PMMA resistente a arañazos, por PVDF, por un laminado, o bien un producto de co-extrusión o una mezcla de PMMA y PVDF (este último a continuación abreviado bajo el concepto colectivo capa de PMMA/PVDF). En el caso de otra capa cuarta opcional se puede tratar, a modo de ejemplo, también de una capa de esmalte, decorativa, o revestimiento resistente a arañazos.

La lámina según la invención se puede obtener por medio de laminación, opcionalmente con una capa adhesiva entre capa interna o externa, por medio de un procedimiento de colada, o - preferentemente - por medio de co-extrusión.

Además de la lámina de PMMA según la invención, también su empleo en forma de un procedimiento para el revestimiento de un objeto es componente de la presente invención. Este procedimiento está caracterizado por que la lámina según la invención está unida sólidamente al objeto mediante forrado y/o pegado. En el caso de este

objeto se trata preferentemente de un objeto constituido por un material sintético, en especial PVC o ABS. Este objeto puede ser, por ejemplo, un perfil de ventana de PVC. No obstante, también es posible forrar la lámina de PMMA según la invención sobre una superficie metálica y/o una superficie provista de un pegamento, por ejemplo un pegamento de PU. Además, en el caso del objeto se puede tratar también de una lámina adicional, sobre la que se lamina o extrusiona, o bien se co-extrusiona la lámina de PMMA según la invención.

Ejemplos

Las medidas SEC (o también llamadas medidas GPC) se efectuaron a 35°C de temperatura de horno de columna con THF como agente eluyente. La valoración se efectuó frente a un patrón de PMMA. La instalación presenta la siguiente combinación de columnas: una columna previa SDV LinL de 10 µm (8 * 50 mm), 2 columnas SDV LinL de 10 µm (8 * 300 mm), 2 columnas SDV 100Å de 10 µm (8 * 300 mm) (todas de la firma PSS, Mainz) y una columna KF-800D Solvent-Peak Separation (8 * 100 mm) (firma Shodex). La valoración se efectuó por medio de PSS Win GPC-Software.

El grado de brillo se mide como valor de reflectómetro según DIN 67 530. El ángulo de medida ascendía a 60°. La medida se efectuó en una base negra mate de tipo EUROPLEX PC 2339H.

Valoración visual tras almacenaje húmedo a temperatura ambiente: las láminas compuestas se presionan a 60°C y aproximadamente un 98 % de humedad relativa con un paño húmedo. Durante los tiempos de almacenaje de hasta un año se valora visualmente la adherencia a intervalos de tiempo de un mes respectivamente. En el caso de mala adherencia se efectúa una deslaminación.

Ensayo rápido de extracción: una lámina de aluminio comercial se alisa sobre una placa de teflón con un lado reflectante hacia arriba. A continuación se colocan las láminas de PMMA a analizar con el lado interno sobre esta superficie lisa, y se alisan con una esponja. En el lado externo de la lámina de PMMA se coloca una segunda lámina de aluminio con el lado reflectante, y se alisa con una esponja. Las láminas de aluminio se aplicaron de tal manera que respectivamente en un lado sobresale una tira de al menos 2 cm de longitud. Finalmente se aplica una placa metálica y se prensa el cuerpo de ensayo total durante 1 min a 170°C con 70 bar en una prensa de platina. Tras la eliminación de la placa de teflón y de la placa metálica se extraen las tiras de aluminio y se valora con un valor entre 1 (apenas adherencia) y 5 (fuerte adherencia).

Ensayo de ebullición: las láminas de PMMA se prensan análogamente al ensayo rápido de extracción sobre el lado interno con una lámina de PVC y sobre el lado externo con una lámina de aluminio. La lámina de aluminio se elimina tras el prensado. Las láminas compuestas de PVC-PMMA se almacenan durante 24 h en agua en ebullición (100°C) o caliente a 90°C. En el caso de buena adherencia no se esperan diferencias visuales identificables, pero si la adherencia es mala se encontró formación de burbujas entre las capas y otros efectos identificables visualmente.

Ejemplo 1: obtención del componente oligómero

En una caldera de agitación de 2 l con agitador de paletas, termómetro con registrador y una camisa de aceite calentable con termostato conectado se disponen 60 g de acetato de metoxipropilo (Dowanol PMA de la firma Dow Chemical) como disolvente, 24 g de metacrilato de metilo (MMA) y 1 g de MA (acrilato de metilo). A esta mezcla se añaden 3,0 g de hexanoato de terc-butilper-2-etilo y 7,0 g de n-DDM (n-dodecilmercaptano), y se calienta bajo agitación a 90°C. Tras determinación de una exotermia se comienza con la dosificación de una mezcla de 446 g de MMA, 19 g de MA y 150 g de n-DDM, y simultáneamente se aumenta la temperatura de la camisa de aceite a 110°C. La velocidad de dosificación ascendía en este caso a 2,3 g/min y se extendió durante aproximadamente 4,3 h. Una vez concluida la dosificación se añade con dosificación una disolución de 38,8 g de per-2-etilhexanoato de terc-butilo en 80 g de acetato de metoxipropilo durante un intervalo de tiempo de 350 min bajo agitación, igualmente a 110°C de temperatura de aceite. Una vez concluida la segunda dosificación se agita durante otros 60 min a 110°C. Los componentes volátiles se eliminan tras el enfriamiento en el evaporador rotatorio, y el producto se seca a continuación en alto vacío a 60°C. La determinación del peso molecular se efectuó por medio de SEC. El oligómero tenía un M_w de 1100 g/mol.

Material para la capa interna

Como material para la capa interna se emplea un copolímero constituido por un 63,5 % en peso de MMA, un 34,3 % en peso de acrilato de n-butilo, un 0,5 % en peso de acrilato de metilo y un 1,7 % en peso de metacrilato de alilo. En este caso, esta masa moldeada se presenta en forma bifásica. Por una parte se presentan partículas núcleo-cubierta con un núcleo de acrilato de n-butilo y una cubierta constituida por los otros tres componentes. Este componente constituye el modificador de tenacidad al impacto. Además se presenta un material de matriz constituido por MMA y acrilato de etilo. Este polímero presenta un M_w de aproximadamente 95 000 a 100 000 g/mol. El material de la capa interna presenta una temperatura de reblandecimiento de Vicat de 71°C y la fracción termoplástica una temperatura de transición vítrea de aproximadamente 81°C. El material de la capa interna contiene adicionalmente, referido a un 100 % en peso de la composición de polímero descrita, un 1,0 % en peso de Tinuvin 360, un 1,0 % en peso de Sabostab 119 y un 1,0 % en peso de CGX UVA 006 como paquete de estabilización UV. Además, el material de la capa interna – referido a su vez a un 100 % en peso de composición de polímero – un 0,02 % en peso de Sipernat 44MS de la firma Evonik Industries (partículas de SiO₂) como agente antibloqueo.

Material para la capa externa

La capa externa contiene un 15 % en peso de agente de mateado a base de PMMA. Este agente de mateado tiene una composición constituida por un 45 % en peso de MMA, un 45 % en peso de acrilato de n-butilo, un 7 % en peso de acrilato de etilo y un 3 % en peso de dimetacrilato de glicol. Además, la capa externa contiene, en una fracción de un 52 % en peso, un modificador de tenacidad al impacto con una estructura núcleo-cubierta, estando compuesto el núcleo predominantemente por acrilatos y la cubierta predominantemente por metacrilatos. Estas partícula núcleo-cubierta tiene una composición total constituida por un 58,6 % en peso de MMA, un 40,7 % en peso de acrilato de n-butilo y un 0,7 % en peso de metacrilato de alilo. Además se presenta un 39 % en peso de un material de matriz termoplástico, constituido por MMA, y un 1 % en peso de acrilato de metilo. El material de la capa externa contiene adicionalmente, referido a un 100 % en peso de composición de polímero descrita, un 1,0 % en peso de Tinuvin 360, un 1,0 % en peso de Sabostab 119, y un 1,0 % en peso de CGX UVA 006 como paquete de estabilización UV. Este polímero presenta un M_w de aproximadamente 95 000 a 100 000 g/mol. El material de la capa externa tiene en total una temperatura de reblandecimiento Vicat de al menos 81°C, una temperatura de transición vítrea de al menos 91°C y un grado de brillo a 60°C de 20 ± 5 . Este valor de brillo corresponde al valor de brillo de una lámina mateada según el estado de la técnica.

Ejemplo 2: obtención de granulado de polímero para la capa interna (prescripción general)

Los componentes del material de la capa interna descritos se descargan junto con el polímero del ejemplo 1 en una extrusora de doble husillo y a través de una tobera de granulación para dar barras. En un granulador post-conectado se desmenuzaron las barras para dar granulos de granulado. Respecto a los componentes polímeros del "material de la capa interna" se añade un 10 % en peso de componente oligómero del ejemplo 1.

Ejemplo 3: obtención de la lámina

Para la obtención de la lámina de dos capas se empleó un proceso de rodillo refrigerador. La instalación de extrusión empleada a tal efecto estaba constituida por dos (opcionalmente tres) extrusoras monohusillo respectivamente con una bomba de fusión y una tobera de varias capas (extrusión por ranura ancha con dos canales distribuidores). La instalación total presentaba adicionalmente un mecanismo de laminación (configuración L) y un dispositivo de arrollado. En la primera extrusora monohusillo A para la obtención de la capa interna se empleó el metacrilato de polimetilo modificado a tenacidad al impacto según el "material de la capa interna" indicado anteriormente. En la segunda extrusora monohusillo B para la obtención de la capa exterior, en este ejemplo mateada en la mayor parte de los casos, se empleó la masa de moldeo de metacrilato de polimetilo modificada a tenacidad al impacto según el "material de la capa externa" indicado anteriormente. A distancia de aproximadamente 25 mm del orificio de salida de la tobera de varias capas estaba posicionado un cilindro refrigerador en el centro. La temperatura del cilindro refrigerador se ajustó entre 70°C y 130°C, preferentemente de 90°C a 100°C. La temperatura de la corriente de fusión ascendía aproximadamente a 240°C. La capa interna de la película de fusión se colocó de manera aproximadamente tangencial a la superficie del cilindro, y envolvía el cilindro en aproximadamente 90°. Tras envoltura de los demás cilindros refrigeradores subsiguientes se determinó el grosor de la banda laminar a través de un sistema de medida dispuesto transversalmente, sin contacto, y se reguló por medio de informaciones tratadas electrónicamente la distribución de fusión de la tobera por medio de un sistema de pernos de dilatación a lo largo de la anchura. La lámina se arrolló a continuación. El grosor de la lámina de dos capas obtenida ascendía aproximadamente a 53 μm (10 μm de capa interna y 43 μm de capa externa). En el ensayo de ebullición no se verifica una formación de burbujas. El ensayo rápido de extracción da por resultado para la capa interna un valor de 5, y para la capa externa un valor de 1 a 2.

Ejemplo 4: obtención de una lámina de tres capas

La lámina según el ejemplo 4 se obtuvo análogamente a la lámina según el ejemplo 3. No obstante, en este caso se aplicó, a través de una tercera extrusora monohusillo, adicionalmente una tercera película de fusión sobre la capa externa por medio de un adaptador de co-extrusión. Esto se puede efectuar alternativamente también a través de una tobera de co-extrusión de tres capas. A tal efecto se empleó como material el Plexiglas® 8H de la firma Evonik Industries AG, de peso molecular especialmente elevado. En este caso se trata de un PMMA con una fracción de acrilato de metilo al 1 % en peso, un peso molecular M_w de 147 000 g/mol, y una temperatura de reblandecimiento Vicat de 108°C. Esta tercera capa se aplicó con un grosor de 10 μm . En el ensayo de ebullición no se verifica una formación de burbujas. El ensayo rápido de extracción da por resultado para la capa interna un valor de 5, y para la capa externa un valor de 1.

Ejemplo comparativo 1

Se obtiene una lámina de una capa a partir del material de la capa interna con un grosor de 50 μm por medio de proceso de rodillo refrigerador. La instalación de extrusión empleada a tal efecto estaba constituida por una extrusora monohusillo con bomba de fusión y una tobera de extrusión de ranura ancha. La instalación total presentaba adicionalmente un mecanismo de laminación (configuración L) y un dispositivo de arrollado. El ensayo rápido de extracción da por resultado para ambas capas un valor de 5. Por consiguiente, la acción adhesiva se presenta en ambos lados. Esto conduce a problemas en el desenrollado de un cilindro de laminado para la

elaboración subsiguiente, y a una formación de depósito sobre una instalación de cilindros, como se emplearía para la elaboración subsiguiente. Tras laminación con la hoja de PVC no se verifica una formación de burbujas en el ensayo de ebullición.

Ejemplo comparativo 2

- 5 Se obtiene una lámina de una capa a partir del material de la capa externa con un grosor de 50 µm por medio del proceso de rodillo refrigerador, análogamente al ejemplo comparativo 1. Tras laminación de la hoja de PVC se verifica una fuerte formación de burbujas en el ensayo de ebullición.

El ensayo rápido de extracción dio por resultado un valor de 1 para el lado superior y para el lado inferior de la lámina.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Lámina de PMMA que presenta al menos dos capas que presentan respectivamente un material de matriz de PMMA, caracterizada por que al menos una de ambas capas contiene agentes modificadores de tenacidad al impacto, y por que la capa interna contiene, adicionalmente a un material de matriz de PMMA, entre un 2,0 y un 20 % en peso de un PMMA oligómero, con un peso molecular promedio en peso, medido por medio de SEC frente a un patrón de PMMA, entre 300 y 1500 g/mol.
- 2.- Lámina de PMMA según la reivindicación 1, caracterizada por que la capa externa contiene entre un 0,5 y un 20 % en peso de uno o varios agentes de mateado.
- 10 3.- Lámina de PMMA según la reivindicación 2, caracterizada por que en el caso del agente de mateado se trata de partículas de SiO_x, TiO₂, BaSO₄, BaCO₃, o de partículas de polímero reticuladas con un diámetro entre 1 y 40 µm.
- 4.- Lámina de PMMA según la reivindicación 3, caracterizada por que en el caso de las partículas de polímero reticuladas se trata de partículas de PMMA o de silicona.
- 5.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la capa interna contiene entre un 0,01 y un 0,5 % en peso de uno o varios agentes antibloqueo.
- 15 6.- Lámina de PMMA según la reivindicación 5, caracterizada por que en el caso del agente antibloqueo se trata de partículas de SiO_x, TiO₂, BaSO₄, BaCO₃, partículas de PMMA reticuladas o partículas de silicona reticuladas con un diámetro entre 0,5 µm y 40 µm.
- 7.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que ambas capas presentan agentes de modificación de tenacidad al impacto.
- 20 8.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada por que en el caso de los agentes de modificación de tenacidad al impacto se trata de partículas núcleo-cubierta o núcleo-cubierta-cubierta, con al menos una cubierta constituida por un poli(met)acrilato.
- 25 9.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que el material de PMMA se obtiene mediante una polimerización de una composición constituida por un 80 a un 100 % en peso de metacrilato de metilo y un 0 a un 20 % en peso de uno o varios monómeros con insaturación etilénica, polimerizables por vía radicalaria, preferentemente acrilatos de alquilo.
- 10.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la capa externa contiene entre un 2,0 y un 12 % en peso, preferentemente entre un 4,0 y un 15 % en peso de uno o varios agentes de mateado.
- 30 11.- Lámina de PMMA según la reivindicación 3, caracterizada por que el agente de mateado presenta un diámetro entre 1,5 y 20 µm, preferentemente entre 2,0 y 6,0 µm.
- 12.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que la capa interna contiene, adicionalmente al material de matriz de PMMA, entre un 5,0 y un 18 % en peso, preferentemente entre un 10 y un 12 % en peso de PMMA oligómero.
- 35 13.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que la capa interna y/o la capa externa contiene adicionalmente compuestos HALS, y triazinas y/o benzotriazoles.
- 14.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que la capa interna presenta un grosor entre 2 y 100 µm, preferentemente entre 10 y 60 µm, y por que la capa externa presenta un grosor 2 y 100 µm, preferentemente entre 5 y 50 µm.
- 40 15.- Lámina de PMMA según al menos una de las reivindicaciones 1 a 14, caracterizada por que la lámina presenta una tercera capa con un grosor entre 2 y 100 µm, preferentemente entre 5 y 50 µm.
- 16.- Lámina de PMMA según la reivindicación 15, caracterizada por que en el caso de la tercera capa se trata de una capa de PMMA resistente a arañazos, una capa de PVDF, una capa de PMMA/ PVDF, o una capa decorativa.
- 45 17.- Procedimiento para el revestimiento de un objeto, caracterizado por que se une sólidamente al objeto una lámina de polimetacrilato según una o varias de las reivindicaciones 1 a 16 mediante forrado y/o pegado.
- 18.- Procedimiento para el revestimiento de un objeto según la reivindicación 17, caracterizado por que el objeto está constituido por material sintético, preferentemente por PVC.