

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 703 724**

51 Int. Cl.:

C08K 7/20	(2006.01)
B32B 27/18	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
C08L 27/16	(2006.01)
B32B 27/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **05.12.2017 PCT/EP2017/081497**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.06.2018 WO18104293**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2017 E 17808494 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.09.2018 EP 3353238**

54 Título: **Lámina mate extruida con propiedades mecánicas mejoradas y una alta resistencia a la intemperie**

30 Prioridad:

07.12.2016 EP 16202585

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

12.03.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**GUÉNANTEN, CLAUDE;
HÄRING, HELMUT;
BIRTH, DETLEF;
CONRAD, MAX;
REINHEIMER, ERIC;
DICKHAUT, GÜNTHER;
SEYOUUM, GHIRMAY;
KARAMPOUGIOUKIS, WANGELIS y
MUSCI, GIROLAMO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 703 724 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 mate extruida con propiedades mecánicas mejoradas y una alta resistencia a la intemperie.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a una lámina mate extruida que comprende por lo menos una capa en la que perlas de vidrio están uniformemente distribuidas en una matriz polimérica que comprende por lo menos un fluoropolímero y por lo menos otra capa más. La lámina mate tiene una resistencia a los rayos UV particularmente alta, una gran resistencia a la intemperie y excelentes propiedades mecánicas. Por lo tanto, la lámina de la presente invención es muy adecuada para protección de superficies de materiales tales como cloruro de polivinilo (PVC) y para uso en laminados de alta presión (HPL).

10 Técnica anterior

15 Las láminas de fluoropolímeros tales como fluoruro de polivinilideno (PVDF) poseen una excelente resistencia a los rayos UV y a la humedad y brindan protección contra sustancias químicas, agentes atmosféricos, daño mecánico, hongos, suciedad y grafitis. Comúnmente, dichas láminas incluyen una capa adicional de polimet(met)acrilato (PMMA) que comprende absorbentes y estabilizantes de UV que está localizada debajo de la capa de PVDF. Dichas láminas de múltiples capas ofrecen una excelente protección contra la radiación UV solar y la exposición a la intemperie, y comúnmente se utilizan para laminación de sustratos sensibles a los rayos UV.

El documento WO 2009/000566 A1 describe una lámina de PMMA/PVDF que tiene una excelente resistencia a la intemperie y alta acción de protección contra los rayos UV. Esta lámina abarca PVDF y PMMA en una relación de 1:0,01 a 1: 1 (p/p) y una mezcla compuesta por estabilizantes de UV y absorbentes de UV.

20 La solicitud de patente US 2008/0311406 A1 describe una lámina de múltiples capas co-extruidas que comprende:

una capa superficial con PVDF y opcionalmente PMMA;

una capa intermedia que comprende PVDF y PMMA; y

una capa adhesiva que comprende PMMA funcional.

La solicitud describe el uso de la lámina como capa protectora para placas de material de (ligno)celulosa.

25 El documento EP 2 756 950 A1 describe una lámina laminada que comprende una capa de una mezcla polimérica de PVDF y una resina acrílica y otra lámina de una composición de resina acrílica.

Objeto de la invención

30 Debido al brillo inherente de la capa exterior de PVDF, las láminas basadas en PVDF tienen un aspecto brillante. Si bien dicho aspecto brillante se considera estéticamente atractivo para muchos propósitos, se torna desventajoso en algunos casos en los que se desea un acabado mate. Dichas aplicaciones incluyen recubrimientos para diversas aplicaciones de construcción como laminados de alta presión (HPL), perfiles para ventanas, puertas y portones de garajes.

35 Una técnica común para tornar la lámina a base de PVDF mate es la estructuración mecánica de la superficie exterior, que se puede llevar a cabo durante la fabricación o laminación, por ejemplo mediante termorrelieve. No obstante, cuando dicha lámina estructural se aplica a un sustrato o durante un uso posterior a largo plazo, la superficie estructurada de la lámina puede extenderse, comprimirse o curvarse fácilmente. Bajo estas circunstancias, la estructuración de la superficie puede, por lo menos en algún grado, perderse y las áreas afectadas pueden lucir brillosas.

40 Además, el grado de brillo indeseado de estas láminas estructuradas puede ser fácilmente influenciado dependiendo de muchos factores tales como la temperatura durante el procesamiento, el material superficial de los rodillos, etc. Esto torna el aspecto final del material cubierto por dichas láminas altamente irreproducible y sustancialmente impredecible. Por ejemplo, cuando dichas láminas se usan para laminación de un sustrato, el aspecto final del material laminado resultante depende fuertemente de varias condiciones de procesamiento, lo que resulta altamente indeseable.

45 Para evitar fluctuaciones del aspecto del producto final, las láminas basadas en PVDF con una superficie estructurada típicamente necesitan usarse tras usar exactamente los mismos equipos y manipularse dentro de un intervalo de temperatura estrecho bien definido. Esto hace que la fabricación y el manipuleo de los materiales laminados con las correspondientes láminas a base de PVDF sean particularmente irrentables.

50 Se conoce desde hace algún tiempo el uso de partículas uniformemente dispersadas tales como perlas de vidrio en hojas de PMMA. Por ejemplo, el documento US 7.183.001 B1 describe una composición termoplástica para artículos

de dispersión de luz moldeados que comprende un termoplástico transparente hecho de copolímero (met)acrílico; y partículas de perlas de vidrio huecas, o una mezcla de partículas de perlas de vidrio huecas y partículas de un mineral y/o compuesto orgánico que actúa como partículas de dispersión de luz.

5 Asimismo, varias aplicaciones (cf. p. ej., JP H08-183925 A, JP H04-11672, GB 1205268 A etc.) describen suspensiones basadas en fluoropolímeros que comprenden perlas de vidrio. Dichas suspensiones se pueden usar para crear recubrimientos anti-adhesión en sustratos de metal y son, por ejemplo, comúnmente utilizadas para recubrimiento de sartenes. Estos recubrimientos son distinguibles de las láminas co-extruidas, entre otros, en el sentido que no hay orientación de las cadenas poliméricas en los recubrimientos formados a partir de una suspensión. En contraste, las láminas extruidas comprenden cadenas poliméricas orientadas.

10 No obstante, las perlas de vidrio nunca se han empleado en una matriz polimérica basada en fluoropolímeros de láminas de múltiples capas co-extruidas.

El documento JP H4-173843 describe una película de una sola capa extruida preparada a partir de una composición que comprende PVDF, una resina acrílica y perlas de vidrio. La película se puede unir a un sustrato metálico mediante un adhesivo que puede contener una resina acrílica, una resina de epoxi o una fluororresina, preferiblemente una combinación de estas.

15 Sin perjuicio de lo antedicho, se sabe que los fluoropolímeros son altamente hidrófobos y se adhieren poco a materiales inorgánicos con una superficie hidrófila tal como vidrio. Como resultado de una adhesión esperadamente escasa entre las partículas de material inorgánico y la matriz de fluoropolímero, se espera que las propiedades mecánicas de todo el sistema sean bastante moderadas, en particular cuando las partículas de materiales inorgánicos son sustancialmente esféricas.

20 Asimismo, también se ha creído comúnmente que la superficie de las perlas de vidrio puede actuar como catalizador para descomposición del material de fluoropolímero con temperaturas en aumento, requeridas para el procesamiento termoplástico del material de fluoropolímero. Se sabe que dicha descomposición térmica libera fluoruro de hidrógeno altamente tóxico y fluoruro de hidrógeno corrosivo. Por ejemplo, las fichas técnicas de seguridad del material para fluoropolímeros comercialmente disponibles tales como T850 PVDF de Kurea o Hilar® 9009 PVDF de Solvay señalan expresamente que se debe evitar la incorporación de un vidrio a la matriz de PVDF por este motivo.

25 La incorporación de partículas de dispersión hidrófobas de un polímero tal como silicona, PMMA o poliestireno reticulado en una matriz de fluoropolímeros de película de múltiples capas co-extruida aún no se ha puesto en práctica. No se han usado partículas de PMMA debido a una creencia común de que la resistencia química de la lámina de fluoropolímero resultante sería significativamente inferior que aquella de una lámina de fluoropolímero no modificada. El uso de partículas de silicona tales como Tospearl® 120 en una matriz de fluoropolímero también se ha evitado debido a que se espera que la adhesión entre dichas partículas y el fluoropolímero sea deficiente. Adicionalmente, la presencia de partículas de silicona en una capa exterior de una lámina puede tornar dicha lámina inadecuada para aplicaciones de impresión, incluso si el diseño impreso y las partículas de silicona se localizan en

30 35 lados opuestos de la lámina. En vista de lo anterior, el objeto al que se refiere la presente invención fue dar a conocer una lámina basada en fluoropolímero que tenga un aspecto mate uniforme a largo plazo que no se vea afectado e incluso que no se pierda durante el manipuleo subsiguiente de la lámina, en particular con el aumento de la temperatura y/o presiones mecánicas. En particular, es importante que la lámina deseada se pueda usar para procedimientos de laminación a fin de obtener un material que tenga un aspecto sustancialmente uniforme, independientemente de la temperatura de procesamiento y del material o de las herramientas de procesamiento tales como los rodillos de laminación.

40 45 En contraste con las láminas mecánicamente texturadas de la técnica anterior, dicha lámina también debe permanecer uniformemente mate en aplicaciones en las que se curva, estira y somete a presión mecánica externa o se manipula a temperaturas fluctuantes. Asimismo, dicha lámina debe ofrecer las ventajas provistas por las láminas de fluoropolímero de la técnica anterior, en particular una excelente resistencia química contra sustancias químicas, humedad y radiación UV, y buena estabilidad mecánica.

Compendio de la invención

50 55 La presente invención se basa en un sorprendente hallazgo de que una incorporación sustancialmente uniforme de partículas de vidrio tales como perlas de vidrio a una capa de fluoropolímero de una lámina de múltiples capas co-extruidas produce una lámina con propiedades mecánicas sobresalientes y una muy alta resistencia a la intemperie, sustancias químicas y altas temperaturas. Además, e incluso lo que es más importante, dicha lámina se puede emplear en un procedimiento de laminación sin ningún aspecto brillante importante para suministrar un material laminado que tiene un aspecto particularmente uniforme. En particular, el aspecto del material laminado final no depende de factores tales como la temperatura de laminación ni de los equipos de procesamiento.

En su primer aspecto, la presente invención se refiere a una lámina de múltiples capas co-extruidas que comprende por lo menos una capa A y una capa B, en donde la capa A comprende, en base al peso total de la capa A:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

5 entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio;

y la capa B comprende, en base al peso total de la capa B:

entre 0,0 y 100,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;

entre 0,0 y 95,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;

entre 0,0 y 40,0 % en peso de un fluoropolímero;

10 entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;

entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y

entre 0,0 y 20,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende

(i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

15 (iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión; y

en donde el contenido acumulativo del poli(metil)metacrilato y de uno o varios modificadores de impacto en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.

20 Como apreciará fácilmente el experto en la técnica, el término "lámina", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere a una hoja que tiene un espesor de menos de 5 mm, más preferiblemente menos de 1 mm. Si bien la lámina de la presente invención se puede usar ventajosamente como un recubrimiento protector, el término "lámina" tal como se emplea en la presente solicitud debe distinguirse en general del término "recubrimiento". Un recubrimiento es típicamente una capa superior de un sustrato de múltiples capas y no puede manipularse por separado de dicho sustrato. En contraste con un recubrimiento, la lámina de la presente invención no es necesariamente una capa de un artículo de múltiples capas, es decir, no está necesariamente unida a un sustrato y puede por lo tanto manipularse por separado y utilizarse para una diversidad de propósitos distintos.

25 El efecto mate es producido por perlas de vidrio en la superficie de la lámina, en donde, en una realización preferida, las perlas de vidrio se proyectan hacia afuera (sobresalen) de la superficie de la lámina. Por consiguiente, las perlas de vidrio proporcionan dispersión de luz difusa, lo que reduce sustancialmente el reflejo de la luz y reduce entonces el brillo.

30 Los inventores descubrieron que durante el procedimiento de laminación, incluso a temperaturas de tanto como 120°C o incluso mayores, la lámina de la presente invención permanece uniformemente mate y la presión mecánica del rodillo de laminación no causa que las perlas de vidrio se "hundán" en el material de la lámina. En cambio, las perlas de vidrio permanecen visibles en la superficie del artículo laminado resultante y aseguran su aspecto mate uniforme. Además, la rugosidad de la superficie permanece sustancialmente inalterada. Esta observación es altamente sorprendente puesto que, según una creencia común, se espera que una mala adhesión entre la matriz de fluoropolímero altamente hidrófoba y las perlas de vidrio hidrófobas resulte en un sistema con propiedades mecánicas deficientes.

35 El término "uniforme", tal como se emplea en la presente memoria, significa que la concentración de las perlas de vidrio dentro de la lámina es sustancialmente constante.

40 Finalmente, el hallazgo de que el material de la presente invención posee excelente resistencia térmica contrasta con un prejuicio técnico común de que la superficie de materiales inorgánicos tales como el vidrio actúa como catalizador a altas temperaturas, descomponiendo de esa forma el material de la matriz.

45 La lámina de la presente invención comprende por lo menos una capa A y una capa B, en donde la capa A comprende, en base al peso total de la capa A:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;
entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y
entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio;
y la capa B comprende, en base al peso total de la capa B:

- 5 entre 0,0 y 100,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;
entre 0,0 y 95,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;
entre 0,0 y 40,0 % en peso de un fluoropolímero;
entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;
entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y
- 10 entre 0,0 y 20,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende
(i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;
(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y
(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión; y
- 15 en donde el contenido acumulativo del poli(metil)metacrilato y de uno o varios modificadores de impacto en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.

20 La lámina mate de la presente invención es superior en términos de resistencia a la intemperie y resistencia mecánica a las láminas mate disponibles en el mercado, y posee mejor estabilidad durante un periodo prolongado (> 10 años = estabilidad a largo plazo). El término "estabilidad", tal como se emplea en la presente memoria, se refiere no solamente a la actividad intrínseca de la lámina con respecto a los efectos de la intemperie y los daños mecánicos, sino también a la sostenibilidad de su acción protectora.

Adicionalmente, la lámina mate de la presente invención proporciona las siguientes ventajas:

- 25 • Se puede emplear para laminación de varios sustratos a distintas temperaturas y usando diferentes equipos de laminación. El aspecto del producto laminado resultante es altamente uniforme y sustancialmente independiente de las condiciones de procesamiento tales como la temperatura de laminación o el material de los rodillos de laminación.
- 30 • Posee una excelente resistencia a la intemperie y una buena resistencia a las sustancias químicas, por ejemplo con respecto a las composiciones de limpieza disponibles en el mercado.
- Es prácticamente impermeable al vapor de agua, es decir, su tasa de transmisión de vapor de agua corresponde a aquella de una lámina de PVDF no modificada.
- Posee propiedades repelentes de suciedad que facilitan la limpieza.
- Permanece uniformemente mate durante un periodo prolongado.
- 35 • Se puede fabricar en una planta de extrusión en un modo rentable.

Dado que el material utilizado en la presente invención posee una excelente estabilidad térmica, es altamente adecuado para procesamiento de termoplásticos, tal como procedimientos de extrusión, moldeo por inyección o para moldeo de láminas, como un procedimiento con rodillos fríos.

40 En otro aspecto, la invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de la lámina, en donde el procedimiento comprende una etapa en la que se moldea la lámina en un procedimiento de moldeo de láminas, preferiblemente en un procedimiento con rodillos fríos a partir de una composición que comprende:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;
entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la composición.

Incluso en otro aspecto, la invención se refiere a un artículo de múltiples capas, preferiblemente un laminado de alta presión, que comprende un sustrato que está por lo menos parcialmente cubierto por la lámina, en donde la capa A forma una superficie exterior del artículo de múltiples capas; la capa B está localizada entre la capa A y el sustrato; y la capa C, si está presente, está localizada entre la capa B y el sustrato.

Incluso en otro aspecto, la presente invención se refiere a un artículo de múltiples capas que comprende un sustrato por lo menos parcialmente cubierto por la lámina de la presente invención. La lámina de la presente invención posee una excelente estabilidad a los efectos de la intemperie y propiedades mecánicas y, si se aplica como recubrimiento sobre un artículo, puede proteger a dicho artículo contra raspaduras, sustancias químicas, humedad y radiación de rayos solares UV. Como consecuencia, el artículo resultante es muy adecuado para uso en ambientes en los que está expuesto a estos factores, por ejemplo para uso en el exterior.

En consecuencia, la síntesis de la presente invención se puede resumir de la siguiente manera:

{1} Una lámina de múltiples capas co-extruidas que comprende por lo menos una capa de A y una capa de B, en donde la capa A comprende, en base al peso total de la capa A:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

entre 3,0 y to 30,0 % en peso de perlas de vidrio;

y la capa B comprende, en base al peso total de la capa B:

entre 0,0 y 100,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;

entre 0,0 y 95,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;

entre 0,0 y 40,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;

entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y

entre 0,0 y 20,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende

(i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión; y

en donde el contenido acumulativo del poli(metil)metacrilato y de uno o varios modificadores de impacto en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.

{2} Lámina según la sección {1}, en donde la capa A comprende:

entre 85,0 y 97,0 % en peso del fluoropolímero; 0,0 % en peso del polialquil(met)acrilato; y

entre 3,0 y 15,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la capa A.

{3} Lámina según la sección {1} o {2}, en donde el fluoropolímero se selecciona entre fluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilo (PVF), politetrafluoretileno (PTFE), polietilentetrafluoroetileno (ETFE), etileno-propileno fluorado (FEP) o una mezcla de estos.

{4} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {3}, en donde el fluoropolímero es un fluoruro de polivinilideno predominantemente amorfo o un fluoruro de polivinilideno microcristalino, que preferiblemente tiene un peso molecular Mw de 50 000 a 300 000 g/mol, determinado por GPC.

{5} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {4}, en donde las perlas de vidrio son prácticamente esféricas y tienen un diámetro promedio entre 2,0 µm y 30,0 µm, preferiblemente entre 5,0 µm y 20,0 µm.

ES 2 703 724 T3

{6} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {5}, en donde el polialquil(met)acrilato es polimetil metacrilato que tiene un peso molar promedio M_w entre 80 000 g/mol y 180 000 g/mol y se obtiene por polimerización de una composición cuyos constituyentes polimerizables comprenden, en base al peso de la composición polimerizable:

(a) entre 50,0 y 99,9 % en peso de metil metacrilato,

5 (b) entre 0,1 y 50,0 % en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4,

(c) entre 0,0 y 10,0 % en peso de por lo menos otro monómero copolimerizable con los monómeros (a) y (b).

10 {7} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {6}, en donde por lo menos 20 % en peso, más preferiblemente por lo menos 40 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 60 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso de las perlas de vidrio, en base al peso de las perlas de vidrio empleadas, tienen un diámetro mayor que el espesor promedio de la capa A.

{8} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {7}, en donde la capa B comprende:

entre 0,5 y 4,0 % en peso de un compuesto de tipo benzotriazol como un primer absorbente de UV;

entre 0,5 y 3,0 % en peso de un compuesto de tipo triazina como un segundo absorbente de UV; y

15 entre 0,2 y 2,0 % en peso de un compuesto de tipo HALS como un segundo estabilizante de UV, en base al peso total de la capa B.

{9} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {8}, en donde la lámina comprende además una capa promotora de adhesión C, en donde la capa B está localizada entre la capa A y la capa C, y la capa C comprende un copolímero promotor de adhesión que comprende:

(i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

20 (ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión.

{10} Lámina según cualquiera de las secciones {1} a {9}, en donde la capa A tiene un espesor entre 1,0 μm y 30,0 μm ; y la capa B tiene un espesor entre 15,0 μm y 150,0 μm .

25 {11} Procedimiento para la fabricación de la lámina según cualquiera de las secciones {1} a {10}, en donde el procedimiento comprende una etapa en la que la lámina se moldea en un procedimiento de moldeo de láminas, preferiblemente en un procedimiento con rodillos fríos a partir de una composición que comprende:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

30 entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la composición.

{12} Un artículo de múltiples capas, preferiblemente un laminado de alta presión, que comprende un sustrato que está por lo menos parcialmente cubierto por una lámina según cualquiera de las secciones {1} a {10}, en donde la capa A forma una superficie exterior del artículo de múltiples capas; la capa B está localizada entre la capa A y el sustrato; y la capa C, si está presente, está localizada entre la capa B y el sustrato.

35 {13} El artículo de múltiples capas según la sección {12}, en donde la capa B es adyacente a la capa A, y la capa C, si está presente, es adyacente a la capa B.

{14} Procedimiento para fabricar un artículo de múltiples capas según la sección {12} o {13}, en donde el procedimiento comprende una etapa de recubrir un sustrato con una lámina según cualquiera de las secciones {1} a {10} mediante la co-extrusión, laminación o laminación con extrusión.

40 {15} Procedimiento según la sección {14}, en donde el artículo de múltiples capas es un laminado de alta presión y la etapa de recubrir un sustrato con una lámina según cualquiera de las secciones {1} a {10} se lleva a cabo a una presión de no menos de 1 MPa, preferiblemente no menos de 4 MPa, más preferiblemente no menos de 6 MPa y una temperatura de no menos de 120°C.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una ilustración esquemática de una lámina mate de la presente invención que consiste en una capa A basada en fluoropolímero y una capa B basada en PMMA:

1. capa A basada en fluoropolímero
2. matriz de fluoropolímero
- 5 3. perlas de vidrio
4. capa B basada en PMMA

La Figura 2 ilustra esquemáticamente una realización de una lámina mate que comprende una capa A basada en fluoropolímero, una capa B basada en PMMA y una capa C promotora de adhesión:

1. capa A basada en fluoropolímero
- 10 2. matriz de fluoropolímero
3. perlas de vidrio
4. capa B basada en PMMA
5. capa C promotora de adhesión

15 La Figura 3 es una microfotografía de una lámina mate de la presente invención obtenida con un microscopio electrónico de barrido. Magnificación: 5000x, 10 kV, detector SED.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

La lámina de la presente invención comprende una capa A basada en fluoropolímero en la que las perlas de vidrio se dispersan de manera sustancialmente uniforme en una matriz polimérica. En una realización, la matriz polimérica comprende una combinación de un fluoropolímero, p. ej., PVDF, y por lo menos otro polímero más tal como polialquil(met)acrilato, como PMMA. En esta realización, el contenido del fluoropolímero oscila típicamente entre 40,0 y 97,0 % en peso, y el contenido del polialquil(met)acrilato oscila entre 0,0 y 45,0 % en peso, en base al peso total de la capa A. Esto corresponde a la relación en peso de fluoropolímero: polialquil(met)acrilato de aproximadamente 1: 1 a aproximadamente 1: 0. Como apreciará fácilmente el experto en la técnica, la composición exacta de la matriz polimérica en la capa A se puede ajustar dependiendo del uso destinado de la lámina. Una lámina particularmente resistente a la intemperie se puede obtener usando la combinación de PMMA/PVDF si la relación en peso de PVDF y PMMA oscila entre 1,0: 0,01 y 1: 1 (p/p), más preferiblemente entre 1,0: 0,15 y 1,0: 0,40 (p/p), en donde se prefiere particularmente la relación entre 1,0: 0,15 y 1,0: 0,30 (p/p).

Esferas de vidrio

30 Dependiendo del grado deseado de brillo de la lámina, el contenido de las perlas de vidrio dispersadas en la matriz polimérica usualmente oscila entre 3,0 y 30,0 % en peso, más preferiblemente entre 5,0 y 20,0 % en peso, y particular y preferiblemente entre 10,0 y 15,0 % en peso, en base al peso total de la capa A.

Las perlas de vidrio pueden tener una relación de aspecto de por lo menos aproximadamente 4: 1, más preferiblemente por lo menos aproximadamente 2: 1. Idealmente, las perlas de vidrio son sustancialmente esféricas, es decir, tienen una relación de aspecto de aproximadamente 1: 1.

35 Las perlas de vidrio ventajosamente tienen una distribución de tamaño estrecha. La distribución de tamaño se puede medir con un aparato convencional tal como un analizador del tamaño de partícula Malvern, p. ej., Mastersizer 2000. Típicamente, las perlas de vidrio son perlas de vidrio sólidas (es decir, no huecas), no se limitan a ninguna composición química y pueden tener o bien una superficie lisa o una superficie grabada. El grabado de la superficie se puede realizar convenientemente poniendo en contacto las perlas de vidrio con ácido nítrico por un tiempo suficiente como para producir el grado deseado de grabado de la superficie. Para lograr una adhesión óptima entre las perlas de vidrio y la matriz basada en fluoropolímero, las perlas de vidrio pueden también tener una capa de siloxano.

45 Dependiendo de las propiedades ópticas deseadas de la lámina y de la rugosidad de superficie deseada, el tamaño de las perlas de vidrio (diámetro promedio, peso promediado) típicamente se escoge entre 2,0 μm y 30,0 μm , preferiblemente entre 5,0 μm y 20,0 μm , incluso más preferiblemente entre 8,0 μm y 15,0 μm . Típicamente, si se usan perlas de vidrio con un diámetro promedio inferior a 2,0 μm , la superficie de la lámina resultante ya no luce mate. Por otro lado, el uso de perlas de vidrio con un diámetro promedio superior a 30,0 μm conduce a una rugosidad relativamente alta, lo que es indeseable para muchas aplicaciones.

- 5 El tamaño de las perlas de vidrio – indicado como valor d_{50} (es decir, 50 por ciento en volumen de las partículas que tienen un tamaño de partícula inferior al tamaño de partícula promedio) se puede medir de acuerdo con la norma estándar para mediciones de difracción láser ISO 13320 (2009). Típicamente, el tamaño de las perlas de vidrio se determina en cada caso (a una dispersión de las partículas en índice refractario de acetato de butilo: 1.462) por dispersión de luz láser (a temperatura ambiente 23 °C) usando un aparato Malvern Mastersizer 2000 de Malvern Instruments con la mini-dispersión MS1 a 2000 revoluciones por minuto y evaluación por Fraunhofer. Otro instrumento igualmente adecuado para este propósito es el analizador del tamaño de partícula con difracción láser Beckman Coulter LS 13 320.
- 10 Los inventores descubrieron que la lámina de la presente invención, además del sustrato laminado usando dicha lámina, demuestran un aspecto mate particularmente uniforme si por lo menos 20 % en peso, más preferiblemente por lo menos 40 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 60 % en peso, y en algunos casos incluso por lo menos 80 % en peso de las perlas de vidrio, en base al peso de las perlas de vidrio empleadas, tienen un diámetro mayor que el espesor promedio de la capa A. Sin desear estar influenciados por la teoría, parece ser que la capacidad de las perlas de vidrio de resistir a la presión mecánica externa a mayores temperaturas durante el proceso de laminación, en dicha realización, es particularmente alta.
- 15 El espesor promedio de la lámina y el espesor promedio de las capas individuales se determinan ventajosamente usando fotomicrografías obtenidas usando un microscopio electrónico de barrido tal como JEOL JSM-IT300 (comercialmente disponible de JEOL GmbH, Freising, Alemania). Una muestra con un tamaño adecuado para medición se puede obtener congelando la lámina en nitrógeno líquido y rompiéndola mecánicamente. La superficie de fractura recién obtenida se fotografía usando el microscopio electrónico de barrido.
- 20 Para asegurar que se obtengan buenas propiedades mecánicas de la lámina, las perlas de vidrio preferiblemente no son huecas, es decir, son sólidas.
- 25 El índice refractario de las perlas de vidrio, medido para la línea Na-D (589 nm) a 20 °C se selecciona para diferir entre el índice refractario de la matriz de material polimérico en la capa A a base de fluoropolímero entre 0,01 y 0,2 unidades.
- La composición mecánica de las perlas de vidrio no está particularmente limitada, y se puede emplear prácticamente cualquier clase de vidrio comercialmente disponible. Esto incluye en particular vidrio de sílice esfumada, vidrio de sílice de cal sodada, vidrio de borosilicato sódico, vidrio de pomo-óxido, vidrio de aluminosilicato y vidrio de óxido, en donde se prefiere particularmente el uso de sílice de cal sodada.
- 30 El índice refractario de un vidrio de sílice de cal sodada usualmente oscila entre 1,51 y 1,52. En una realización particularmente preferida, las perlas de vidrio tienen la siguiente composición:
- entre 70,0 y 75,0 % en peso de SiO_2
 - entre 12,0 y 15,0 % en peso de Na_2O
 - entre 0,0 y 1,5 % en peso de K_2O
 - 35 entre 7,0 y 12,0 % en peso de CaO
 - entre 0,0 y 5,0 % en peso de MgO
 - entre 0,1 y 2,5 % en peso de Al_2O_3
 - entre 0,0 y 0,5 % en peso de Fe_2O_3
- 40 Los ejemplos de perlas de vidrio adecuadas son productos Spherglass® tales como Spherglass® 7025 y Spherglass® 5000 disponibles de Potters Industries LLC. o perlas de vidrio Omicron®, Omicron® NP3 y Omicron®NP5 obtenibles de Sovitec Mondial S.A.
- 45 En algunas realizaciones, la matriz polimérica de la capa A a base de fluoropolímero consiste sustancialmente en uno o varios fluoropolímeros tales como PVDF. En estas realizaciones, el contenido del fluoropolímero(s) típicamente oscila entre 85,0 y 97,0 % en peso, más preferiblemente entre 88,0 y 95,0 % en peso y particular y preferiblemente entre 90,0 % en peso y 92,0 % en peso, en base al peso total de la capa A basada en fluoropolímero. Por consiguiente, la capa A basada en fluoropolímero típicamente comprende entre 4,0 y 15,0 % en peso, preferiblemente entre 5,0 y 12,0 % en peso, particular y preferiblemente entre 8,0 % en peso y 10,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la capa A basada en fluoropolímero.

Fluoropolímero

Dependiendo del uso destinado de la lámina de la presente invención, el fluoropolímero se puede seleccionar entre fluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilo (PVF), politetrafluoroetileno (PTFE), polietilentetrafluoroetileno (ETFE), etileno-propileno fluorado (FEP) o una mezcla de estos.

5 Los polímeros de PVDF utilizados en la lámina en general son fluoroplásticos transparentes, semicristalinos, termoplásticos. Ventajosamente, el PVDF tiene un punto de fusión altamente cristalino. La resistencia al calor de la lámina es particularmente alta, cuando el punto de fusión cristalino del PVDF es por lo menos 150 °C y más preferiblemente por lo menos 160 °C. El límite superior del punto de fusión cristalino es preferiblemente alrededor de 175 °C, lo que equivale al punto de fusión cristalino del PVDF. Se prefiere además que el peso molecular promedio en peso Mw del PVDF oscile entre 50 000 y 300 000 g/mol, más preferiblemente entre 80 000 y 250 000 g/mol, incluso más preferiblemente entre 150 000 y 250 000 g/mol según lo determinado por GPC.

10 La unidad fundamental para PVDF es fluoruro de vinilideno, que se polimeriza mediante un catalizador específico para dar PVDF en agua de gran pureza bajo condiciones controladas de presión y temperatura. El fluoruro de vinilideno se puede obtener, a modo de ejemplo, de fluoruro de hidrógeno y metilcloroformo como materiales de partida, usando clorodifluoroetano como precursor. En principio, cualquier grado comercial de PVDF, como los 15 grados Kynar® producidos por Arkema, grados Dyneon® producidos por Dyneon, o grados Solef® producidos por Solvay, es adecuado para uso en la presente invención. Por ejemplo, se pueden emplear los siguientes productos comerciales: Kynar® 720 (contenido de fluoruro de vinilideno: 100 % en peso, punto de fusión cristalino: 169 °C) y Kynar® 710 (contenido de fluoruro de vinilideno: 100 % en peso, punto de fusión cristalino: 169 °C) fabricados por ARKEMA; T850 (contenido de fluoruro de vinilideno: 100 % en peso, punto de fusión cristalino: 173 °C) fabricado por KUREHA Corporation; Solef® 1006 (contenido de fluoruro de vinilideno: 100 % en peso, punto de fusión cristalino: 20 174 °C) y Solef® 1008 (marca) (contenido de fluoruro de vinilideno: 100 % en peso, punto de fusión cristalino: 174 °C) fabricados por Solvay Solexis.

25 El PVDF contiene 3 modos de enlace de monómero: enlace de cabeza a cabeza; enlace de cola a cola; y enlace de cabeza a cola, en donde el enlace de cabeza a cabeza y el enlace de cola a cola se denominan "heteroenlaces". La resistencia química de la capa A es particularmente alta cuando la "tasa de heteroenlace" en el PVDF no es superior a 10 % en mol. Desde el punto de vista de reducir la tasa de heteroenlace, el PVDF es preferiblemente una resina producida por polimerización con suspensión.

La tasa de heteroenlace se puede determinar a partir del pico de un espectro ¹⁹F-NMR del PVDF como se indica en el documento EP 2 756 950 A1.

30 Típicamente, el fluoropolímero no está reticulado y por lo tanto es adecuado para procesamiento termoplástico.

El PVDF puede incluir un agente opacificador hasta un grado tal que no se deteriore la transparencia de la capa A. Como el agente opacificador, se pueden emplear un agente opacificador orgánico y un agente opacificador inorgánico.

35 En una realización, el fluoropolímero es un PVDF predominantemente amorfo, o microcristalino con un valor de opacidad de menos de 5. El valor de opacidad se mide para este fin en una lámina de fluoropolímero puro (PVDF) de 30 μm de espesor a 23°C de conformidad con ASTM D1003. Los ejemplos de tipos de PVDF que son particularmente adecuados con valor de opacidad apropiadamente bajo son Solef® 9009 de Solvay, T850 de Kureha y Kynar® 9000HD de Arkema.

Polialquil(met)acrilato

40 Como ya se mencionó, la capa A a base de fluoropolímero puede además comprender hasta 45 % en peso de polialquil(met)acrilato tal como polimetil(met)acrilato (PMMA). El PMMA en general se obtiene por polimerización de radicales libres de mezclas que comprenden metil metacrilato. Estas mezclas en general comprenden por lo menos 40 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 80 % en peso, e incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, en base al peso de los monómeros, de metil metacrilato.

45 Estas mezclas para producción de PMMA pueden también comprender otros (met)acrilatos copolimerizables con metil metacrilato. El término "(met)acrilato" tal como se emplea en la presente memoria, abarca metacrilatos, acrilatos y mezclas de estos. Los (met)acrilatos pueden derivar de alcoholes saturados, p. ej., metil acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, *n*-butil (met)acrilato, *terc*-butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, pentil (met)acrilato y 2-etilhexil (met)acrilato; o de alcoholes insaturados, p. ej., oleíl (met)acrilato, 2-propinil (met)acrilato, alil (met)acrilato, vinil (met)acrilato; y también aril (met)acrilatos, como bencil (met)acrilato o fenil (met)acrilato, 50 cicloalquil (met)acrilatos, como 3-vinilciclohexil (met)acrilato, bornil (met)acrilato; hidroxialquil (met)acrilatos, como 3-hidroxipropil (met)acrilato, 3,4-dihidroxibutil (met)acrilato, 2-hidroxietil (met)acrilato, 2-hidroxipropil (met)acrilato; glicol di(met)acrilatos, como 1,4-butanodiol (met)acrilato, (met)acrilatos de alcoholes etéreos, p. ej., tetrahidrofurfuril (met)acrilato, viniloxietoxietil (met)acrilato; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, p. ej., *N*-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, *N*-(dietilfosfona)-(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; 55 metacrilatos que contienen azufre, como etilsulfinitil (met)acrilato, 4-tiocianatobutil (met)acrilato, etilsulfoniletil

(met)acrilato, tiocianatometil (met)acrilato, metilsulfonilmetil(met)acrilato, bis((met)acriloiloxietil) sulfuro; (met)acrilatos polifuncionales, como o trimetiloilpropano tri(met)acrilato.

La reacción de polimerización en general se inicia con iniciadores de radicales libres conocidos. Entre los iniciadores preferidos se encuentran, entre otros, los iniciadores azo conocidos por los expertos en la técnica, p. ej., AIBN
 5 compuestos 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y compuestos peroxi, como peróxido de metil etil cetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, 2-etilperhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metil isobutil cetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoilo, peroxibenzoato de terc-butilo, *terc*-butilperoxi isopropil carbonato, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2-etilperoxihexanoato de terc-butilo, 3,5,5-trimetilperoxihexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(*terc*-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(*terc*-
 10 butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de *terc*-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-*terc*-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos anteriormente mencionados entre sí y mezclas de los compuestos anteriormente mencionados con compuestos que no se han mencionado pero que asimismo pueden formar radicales libres.

Los compuestos que se han de polimerizar pueden comprender no solamente los (met)acrilatos anteriormente descritos sino también otros monómeros insaturados que son copolimerizables con metil metacrilato y con los (met)acrilatos antes mencionados. Entre estos se encuentran, entre otros, 1-alquenos, tales como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, tales como vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno; acrilonitrilo; vinil ésteres, tales como acetato de vinilo, estireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en la cadena lateral, p. ej., α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en el anillo, p. ej., viniltolueno y p-metilestireno, estirenos halogenados, como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos de vinilo heterocíclicos, como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, *N*-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, *N*-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinilbutirolactama, viniloxolano, 25 vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados; vinil éteres e isoprenil éteres; derivados de ácido maleico, como anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida y dienos, tales como divinilbenceno.

La cantidad de estos comonómeros en general utilizada es entre 0,0 % en peso y 60,0 % en peso, preferiblemente entre 0,0 y 40,0 % en peso y particular y preferiblemente entre 0,0 y 20,0 % en peso, en base al peso de los monómeros, y los compuestos aquí se pueden usar individualmente o en la forma de una mezcla.

Se da también preferencia a PMMA que se puede obtener por polimerización de una composición que contiene, como constituyentes polimerizables:

- (a) entre 50,0 y 99,9 % en peso de metil metacrilato,
- (b) entre 0,1 y 50,0 % en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4,
- 35 (c) entre 0,0 y 10,0 % en peso de monómeros co-polimerizables con los monómeros (a) y (b).

El uso del componente (c) en el intervalo de 8,0 a 10,0 % en peso, en donde el componente (c) es preferiblemente *n*-butil acrilato, eleva la estabilidad intrínseca de la lámina. A medida que la proporción del componente (c) aumenta, la estabilidad de la lámina aumenta. No obstante, un incremento más allá de los valores limitantes es desventajoso.

Incluso en otra realización, se da preferencia al PMMA compuesto por 85,0 a 99,5 % en peso de metil metacrilato y 0,5 a 15,0 % en peso de metil acrilato, en donde las cantidades se basan aquí en 100 % en peso de los constituyentes polimerizables. Los copolímeros particularmente ventajosos son aquellos obtenibles por copolimerización de 90,0 a 99,5 % en peso de metil metacrilato y de 0,5 a 10,0 % en peso de metil acrilato, en donde las cantidades se basan en 100 % en peso de los constituyentes polimerizables. Por ejemplo, el PMMA puede comprender 91,0 % en peso de metil metacrilato y 9,0 % en peso de metil acrilato, 96,0 % en peso de metil metacrilato y 4,0 % en peso de metil acrilato o 99,0 % en peso de metil metacrilato y 1,0 % en peso de metil acrilato. Los puntos de ablandamiento Vicat, VSP (ISO 306-B50) de dicho PMMA son típicamente por lo menos 90°C, preferiblemente entre 95°C y 112°C.

Las longitudes de las cadenas de los polímeros de PMMA se pueden ajustar por polimerización de la mezcla de monómeros en presencia de reguladores de peso molecular, en donde los ejemplos particulares son los mercaptanos conocidos para este propósito, p. ej., *n*-butil mercaptano, *n*-dodecil mercaptano, 2-mercaptoetanol o 2-etilhexil tioglicolato o pentaeritritol tetraeritrolato; en donde las cantidades en general utilizadas de los reguladores de peso molecular son entre 0,05 y 5,0 % en peso, en base al peso de la mezcla monomérica, dándose preferencia a cantidades comprendidas entre 0,1 y 2,0 % en peso y preferencia particular a cantidades comprendidas entre 0,2 y 1,0 % en peso, en base a la mezcla monomérica (cf. H. Rauch-Puntigam, Th. Volker, "Acryl- und Methacrilverbindungen" ["Acrylic and Methacrylic Compounds"], Springer, Heidelberg, 1967; Houben-Weil, Methoden
 55

der organischen Chemie, [Métodos de Química Orgánica], Vol. XIV/1, página 66, Georg Thieme, Heidelberg, 1961, o Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, Vol. 1, páginas 296 et seq., J. Wiley, Nueva York, 1978).

5 La masa molar promedio en peso M_w del PMMA empleado es usualmente superior a 80 000 g/mol, determinada por cromatografía de permeación en gel (GPC con referencia a PMMA como estándar de calibración, como para todas las determinaciones de M_w en el PMMA de la matriz), más preferiblemente $\geq 120 000$ g/mol. Para los propósitos de la invención, es posible lograr láminas de resistencia a la intemperie incluso mayor si la masa molar promedio en peso M_w del PMMA es superior a 140 000 g/mol. La masa molar promedio en peso M_w del PMMA en general oscila entre 80 000 g/mol y 300 000 g/mol. Se obtienen resistencias a la intemperie particularmente buenas de láminas con PMMA que tiene una masa molar promedio M_w en el intervalo de 80 000 g/mol a 180 000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de 100 000 g/mol a 180 000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de 120 000 g/mol a 180 000 g/mol, en cada caso determinada por GPC contra estándares de calibración de PMMA.

Típicamente, el PMMA no está reticulado y por lo tanto es adecuado para procesamiento termoplástico.

15 De acuerdo con la presente invención, la lámina comprende por lo menos la capa A y una capa B adicional (cf. Figura 1). De acuerdo con la presente invención, la capa A es directamente adyacente a la capa B. Cuando la lámina de la presente invención se usa para protección de un artículo, la capa A basada en fluoropolímero forma una superficie exterior de dicho artículo, mirando así al medio ambiente. La capa B está localizada debajo de la capa A es decir, más próxima a la superficie del artículo.

20 Si bien la capa B puede además comprender por lo menos un fluoropolímero tal como PVDF, la composición de la capa B típicamente difiere de la composición de la capa A basada en fluoropolímero. En particular, la capa B está por lo general prácticamente libre de perlas de vidrio e incluso más preferiblemente, prácticamente libre de cualquier partícula dispersada.

La composición de la capa B es la siguiente, en base al peso total de la capa B:

entre 0,0 y 100,0 % en peso, preferiblemente entre 10,0 y 90,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;

entre 0,0 y 95,0 % en peso, preferiblemente entre 10,0 y 90,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;

25 entre 0,0 y 40,0 % en peso, preferiblemente entre 10,0 y 30,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 1,0 to 4,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;

entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y

entre 0,0 y 20,0 % en peso, preferiblemente entre 0,0 y 10,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende

30 (i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero.

35 El contenido acumulativo del poli(metil)metacrilato y de uno o varios modificadores de impacto en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, todavía más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.

Por ejemplo, la capa B puede comprender

entre 10,0 y 90,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;

40 entre 10,0 y 90,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;

entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 1,0 y 4,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;

entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y

entre 0,0 y 20,0 % en peso, preferiblemente entre 0,0 y 10,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende

45 (i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero.

5 Preferiblemente, el polialquil(met)acrilato en la capa B es el PMMA anteriormente descrito, y el fluoropolímero es el PVDF anteriormente descrito.

Modificadores de impacto

10 Los modificadores de impacto para uso en la presente invención son por sí mismos conocidos y pueden tener distintas composiciones químicas y distintas arquitecturas poliméricas. Los modificadores de impacto pueden ser reticulados o termoplásticos. Además, los modificadores de impacto pueden estar en forma particulada, como partículas de núcleo-envoltura o núcleo-envoltura-envoltura. Típicamente, los modificadores de impacto particulados tienen un diámetro de partícula promedio entre 20 y 400 nm, preferiblemente entre 50 y 300 nm, más preferiblemente entre 100 y 285 nm, y lo más preferiblemente entre 150 y 270 nm. "Particulado" en este contexto significa modificadores de impacto reticulados que en general tienen una estructura núcleo-envoltura o núcleo-envoltura-envoltura.

15 En el caso más simple, los modificadores de impacto particulados son partículas reticuladas obtenidas mediante polimerización en emulsión cuyo tamaño de partícula promedio oscila entre 10 y 150 nm, preferiblemente entre 20 y 100 nm, en particular entre 30 y 90 nm. Están generalmente compuestos por al menos 40,0 % en peso, preferiblemente entre 50,0 y 70,0 % en peso de metil metacrilato, entre 20,0 y 40,0 % en peso, preferiblemente entre 25,0 y 35,0 % en peso de butil acrilato, y entre 0,1 y 2,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 1,0 % en peso de un monómero de reticulación, p. ej., un (met)acrilato polifuncional, p. ej., alil metacrilato y, si es apropiado, otros monómeros, p. ej., entre 0,0 y 10,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 5,0 % en peso, de alquil C₁-C₄ metacrilatos, como etil acrilato o butil metacrilato, preferiblemente metil acrilato, u otros monómeros polimerizables en forma vinílica, p. ej., estireno.

20

25 Los modificadores de impacto preferidos son partículas poliméricas que pueden tener una estructura núcleo-envoltura de dos o tres capas y que se obtienen por polimerización en emulsión (ver, por ejemplo, los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). La presente invención requiere tamaños de partícula adecuados de estos polímeros en emulsión en el intervalo de 10 a 150 nm, preferiblemente entre 20 y 120 nm, particular y preferiblemente entre 50 y 100 nm.

30 Una estructura de tres capas o tres fases con un núcleo y dos envolturas se puede preparar de la siguiente manera. La envoltura más interna (dura) puede, por ejemplo, estar compuesta en esencia por metil metacrilato, por proporciones pequeñas de comonómeros, p. ej., etil acrilato, y de una proporción de agente de reticulación, p. ej., alil metacrilato. La envoltura media (blanda) puede, por ejemplo, estar compuesta por butil acrilato y, si es apropiado, estireno, mientras que la envoltura más externa (dura) es en esencia la misma que el polímero de matriz, generando de este modo compatibilidad y buen enlace a la matriz. La proporción de polibutil acrilato en el modificador de impacto es decisiva para la acción modificadora de impacto y está preferiblemente en el intervalo de 20,0 a 40,0 % en peso, particular y preferiblemente en el intervalo de 25,0 a 35,0 % en peso.

35

Se da también preferencia en particular para la producción de láminas, de manera no taxativa, al uso de un sistema conocido en principio a partir del documento EP 0 528 196 A1 que es un polímero de impacto modificado de dos fases compuesto por:

40 a1) entre 10,0 y 95,0 % en peso de una fase dura coherente cuya temperatura de transición vítrea T_g está encima de 70°C, compuesta por

a11) entre 80,0 y 100 % en peso (en base a a1) de metil metacrilato y

a12) entre 0,0 % en peso y 20,0 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres, y

45 a2) entre 90,0 y 5,0 % en peso de una fase resistente cuya temperatura de transición vítrea T_g es inferior a -10°C, distribuidos en la fase dura y compuestos por

a21) entre 50,0 y 99,5 % en peso de un alquil C₁-C₁₀ acrilato (basado en a2)

a22) entre 0,5 y 5,0 % en peso de un monómero de reticulación que tiene dos o más radicales etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres, y

50 a23) si es apropiado, otros monómeros etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres, en donde por lo menos 15,0 % en peso de la fase dura a1) tiene un enlace covalente a la fase resistente a2).

El modificador de impacto bifásico se puede producir con una reacción de polimerización en emulsión de dos etapas en agua, como se describe a modo de ejemplo en el documento DE-A 38 42 796. En la primera etapa, se produce la fase resistente a2), compuesta por al menos 50,0 % en peso, preferiblemente más de 80,0 % en peso, de alquil acrilatos inferiores, produciendo así la temperatura de transición vítrea Tg inferior a -10°C para esta fase. Los monómeros de reticulación a22) utilizados comprenden (met)acrilatos de dioles, p. ej., etilenglicol dimetacrilato o 1,4-butanodiol dimetacrilato, compuestos aromáticos que tienen dos grupos vinilo o alilo, p. ej., divinilbenceno, u otros agentes de reticulación que tienen dos radicales etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres, p. ej., alil metacrilato, como agente de unión de injertos. Los agentes reticulantes que se pueden mencionar a modo de ejemplo y que tienen tres o más grupos insaturados capaces de polimerización de radicales libres, p. ej., grupos alilo o grupos (met)acrílicos son trialil cianurato, trimetilpropano triacrilato y trimetilpropano tri(met)acrilato, y pentaeritritil tetraacrilato y pentaeritritil tetra(met)acrilato. El documento US 4.513.118 ofrece otros ejemplos de esto.

Los monómeros etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres y mencionados en a23) pueden ser, a modo de ejemplo, ácido acrílico o metacrílico, o sus alquil ésteres que tienen entre 1 y 20 átomos de carbono pero que no se mencionaron precedentemente, y el radical alquilo aquí puede ser lineal, ramificado o cíclico. Asimismo, a23) puede comprender otros comonómeros alifáticos que son capaces de polimerización de radicales libres y que son copolimerizables con los alquil acrilatos a21). No obstante, la intención es excluir las proporciones significativas de comonómeros aromáticos, como estireno, α -metilestireno o viniltolueno, ya que llevan a propiedades indeseadas del producto resultante – especialmente en la intemperie.

Cuando la fase resistente se produce en la primera etapa, se debe prestar cautelosa atención a ajustar el tamaño de partícula y su polidispersidad. El tamaño de partícula de la fase resistente aquí depende en esencia de la concentración del emulsionante. El tamaño de partícula puede controlarse ventajosamente mediante el uso de una semilla de látex. Las partículas cuyo tamaño de partícula promedio (promedio en peso) es inferior a 130 nm, preferiblemente inferior 70 nm, y cuya polidispersidad del tamaño de partícula P_{80} es inferior a 0,5 (en donde P_{80} se determina a partir de una evaluación acumulativa de la distribución del tamaño de partícula determinada por ultracentrifugación; la relación es: $P_{80} = [(r_{90} - r_{10})/r_{50}] - 1$, en donde r_{10} , r_{50} , r_{90} = radio de partícula acumulativa promedio, en donde el valor mayor que 10, 50, 90% de los radios de partículas y es más pequeño que 90, 50, 10% de los radios de partículas), preferiblemente inferior a 0,2, se obtienen usando concentraciones de emulsionante de 0,15 a 1,0 % en peso, en base a la fase acuosa. Esto rige especialmente para emulsionantes aniónicos, en donde los ejemplos particularmente preferidos son parafinas alcoxiladas y sulfatadas. Los ejemplos de iniciadores de polimerización utilizados son 0,01 a 0,5 % en peso de peroxodisulfato de metales alcalinos o peroxodisulfato de amonio, en base a la fase acuosa, y la reacción de polimerización se inicia a temperaturas de 20 a 100°C. Se da preferencia al uso de sistemas de oxidación reductora, en donde un ejemplo es una combinación compuesta por 0,01 a 0,05 % en peso de hidroperóxido orgánico y de 0,05 a 0,15 % en peso de hidroximetilsulfonato sódico, a temperaturas comprendidas entre 20 y 80°C.

La temperatura de transición vítrea de la fase dura a1) de la cual por lo menos 15 % en peso tiene unión covalente a la fase resistente a2) es por lo menos 70°C, y esta fase puede estar compuesta exclusivamente por metil metacrilato. Hasta 20 % en peso de uno o más monómeros etilénicamente insaturados capaces de polimerización de radicales libres puede estar presente como comonómeros a12) en la fase dura, y la cantidad de alquil (met)acrilatos utilizada aquí, preferiblemente alquil acrilatos que tienen entre 1 y 4 átomos de carbono, es tal que la temperatura de transición vítrea no es inferior a la temperatura de transición vítrea antes mencionada.

La polimerización de la fase dura a1) procede asimismo en emulsión en una segunda etapa, usando auxiliares convencionales, por ejemplo aquellos también utilizados para polimerización de la fase resistente a2).

Los modificadores de impacto termoplásticos tienen un mecanismo de acción diferente de los modificadores de impacto particulados. En general se mezclan con el material de matriz. En el caso de que se formen dominios, como ocurre por ejemplo en el caso del uso de copolímeros en bloque, los tamaños preferidos para estos dominios, en donde el tamaño se puede determinar, por ejemplo, por microscopia electrónica, corresponden a los tamaños preferidos para las partículas de núcleo-envoltura.

Hay varias clases de modificadores de impacto termoplásticos. Un ejemplo de estos son los TPU alifáticos (poliuretanos termoplásticos) p. ej., los productos comerciales Desmopan® de Covestro AG. Por ejemplo, los TPU Desmopan® WDP 85784A, WDP 85092A, WDP 89085A y WDP 89051D, en donde todos tienen índices refractarios entre 1,490 y 1,500, son particularmente adecuados como modificadores de impacto.

Otra clase de polímeros termoplásticos para uso de acuerdo con la lámina de la presente invención como modificadores de impacto son los copolímeros en bloque de metacrilato-acrilato, especialmente TPE acrílico, que comprende copolímeros en tribloque PMMA-poli-*n*-butil acrilato-PMMA, y que se comercializan con el nombre Kurarity® por Kuraray. Los bloques de poli-*n*-butil acrilato forman nanodominios en la matriz polimérica que tienen un tamaño entre 10 y 20 nm.

La capa B a base de PMMA puede contener entre 0,0 y 95,0 % en peso, preferiblemente entre 10 y 90 % en peso, particular y preferiblemente entre 15 y 85 % en peso, por ejemplo entre 25 y 35 % en peso o entre 80 y 90 % en

5 peso, en base al peso de la capa B, de modificadores de impacto si son partículas reticuladas, especialmente de núcleo-envoltura o núcleo-envoltura-envoltura. Las láminas que comprenden entre 25 y 35 % en peso de modificadores de impacto en la capa B basada en PMMA son relativamente rígidas y son particularmente ventajosas para uso en laminados de alta presión. Las láminas que tienen entre 80 y 90 % en peso de modificadores de impacto en la capa B a base de PMMA son altamente adecuadas para aplicaciones en las que se desea una gran flexibilidad mecánica.

10 En el caso de que los modificadores de impacto utilizados sean materiales termoplásticos, por ejemplo, los TPU alifáticos o TPE acrílicos mencionados, estos están usualmente presentes en el material de matriz en una concentración entre 3,0 y 90 % en peso, preferiblemente entre 6,0 y 25 % en peso y particular y preferiblemente entre 9,0 y 15 % en peso, en base al peso de la capa B.

El contenido acumulativo del PMMA y del modificador de impacto (en lo sucesivo "PMMA modificado con impacto") en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.

15 Absorbentes de rayos UV y estabilizantes de rayos UV

Los estabilizantes de luz se conocen y describen en detalle a modo de ejemplo en Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag, 5ta edición, 2001, pág. 141 ff. Se entiende que los estabilizantes de luz incluyen absorbentes de UV, estabilizantes de UV y depuradores de radicales libres.

20 Los absorbentes de UV pueden, a modo de ejemplo, derivar del grupo de benzofenonas sustituidas, ésteres salicílicos, ésteres cinámicos, oxanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas o bencilidenomalonato. Los representantes más conocidos de los estabilizantes de UV/depuradores de radicales libres son provistos por el grupo de las aminas con impedimento estérico (estabilizantes de luz de amina con impedimento, HALS).

25 Preferiblemente, la combinación de los absorbentes de UV y estabilizantes de UV utilizada en la capa B está compuesta por los siguientes componentes:

- componente A: un absorbente de UV de tipo benzotriazol,
- componente B: un absorbente de UV de tipo triazina,
- componente C: un estabilizante de UV (compuesto HALS).

Los componentes individuales se pueden usar en la forma de una sustancia individual o en una mezcla.

30 Los ejemplos de absorbentes de UV de tipo benzotriazol (Componente A) que se pueden utilizar son 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-di(α,α -dimetilbencil)fenil]-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-butil-5-metilfenil)-5-chlorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-*terc*-amilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-*terc*-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-sec-butil-5-*terc*-butilfenil)benzotriazol y 2-(2-hidroxi-5-*terc*-octilfenil)benzotriazol, fenol, 2,2'-metilenobis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)].

35 Las cantidades empleadas de los absorbentes de UV de tipo benzotriazol están comprendidas entre 0,1 y 10,0 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 6,0 % en peso y particular y preferiblemente entre 0,5 y 4,0 % en peso, en base al peso de la capa B basada en PMMA. También es posible usar mezclas de diferentes absorbentes de UV de tipo benzotriazol.

40 Los absorbentes de UV de tipo triazina (Componente B) tal como 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-hexiloxifenol preferiblemente se usan en combinación con el Componente A.

Las cantidades utilizadas en el absorbente de UV de tipo triazina oscilan entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,2 y 3,0 % en peso, y particular y preferiblemente entre 0,5 y 2,0 % en peso, en base al peso de la capa B. También es posible usar mezclas de distintas triazinas.

45 Los estabilizantes de UV de amina con impedimento estérico, HALS (Estabilizante de luz de amina con impedimento) se conocen por sí mismos. Se pueden usar para inhibir fenómenos de envejecimiento en pinturas y plásticos, especialmente en productos de poliolefina (*Kunststoffe*, 74 (1984) 10, pág. 620-623; *Farbe + Lack*, Volumen 96, 9/1990, pág. 689-693). El grupo tetrametilpiperidina presente en los compuestos HALS es responsable del efecto estabilizador. Esta clase de compuesto puede no tener sustitución en el piperidina nitrógeno o tener sustitución con grupos alquilo o acilo en el piperidina nitrógeno. Las aminas con impedimento estérico no se absorben en la región UV. Depuran radicales libres que se han formado, mientras que los absorbentes de UV no pueden hacer esto. Los

50

ejemplos de compuestos HALS que tienen efecto estabilizador y que también se pueden utilizar en la forma de mezclas son: bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)-decane-2,5-diona, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) succinato, poli(*N*-β-hidroxi-etil-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina succinato) o bis(*N*-metil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil) sebacato.

- 5 Las cantidades utilizadas de los compuestos HALS en la capa B son típicamente entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,1 y 3,0 % en peso y muy particular y preferiblemente entre 0,2 y 2,0 % en peso, en base al peso de la capa B. También es posible usar mezclas de distintos compuestos HALS.

Otros co-estabilizantes que se pueden utilizar son los compuestos HALS descritos anteriormente, disulfitos, como disulfito sódico, y fenoles y fosfitos con impedimento estérico. Dichos co-estabilizantes pueden estar presentes en una concentración de 0,1 a 5,0 % en peso, en base al peso de la capa B.

Los fenoles con impedimento estérico son particularmente adecuados para uso en la lámina de la presente invención. Los fenoles con impedimento estérico preferidos incluyen, entre otros, derivados de 6-*terc*-butil-3-metilfenilo, 2,6-di-*terc*-butil-*p*-cresol, 2,6-*terc*-butil-4-etil fenol, 2,2'-metilenobis-(4-etil-6-*terc*-butil fenol), 4,4'-butilidenobis(6-*terc*-butil-*m*-cresol), 4,4'-tiobis(6-*terc*-butil-*m*-cresol), 4,4'-dihidroxi difenil ciclohexano, bisfenol alquilado, fenol estirenado, 2,6-di-*terc*-butil-4-metil fenol, *n*-octadecil-3-(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxi fenil)propionato, 2,2'-metilenobis(4-metil-6-*terc*-butil fenol), 4,4'-tiobis(3-metil-6-*terc*-butilfenilo), 4,4'-butilidenobis(3-metil-6-*terc*-butilfenol), estearil-β(3,5-di-4-butil-4-hidroxi fenil)propionato, 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-*terc*-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3-5-di-*terc*-butil-4hidroxibencil)benceno, tetraquis-[metileno-3(3',5'-di-*terc*-butil-4'-hidroxifenil)propionato]metano. Los fenoles con impedimento estérico comercialmente disponibles incluyen SUMILIZER BHT BP-76, WXR, GA-80 and BP-101 (SUMITOMO), IRGANOX 1076, 565, 1035, 1425WL, 3114, 1330 y 1010 (BASF SE), MARK AO-50,-80, -30, -20, -330 y -60 (ADEKA ARGUS), y TOMINOX SS, TT (YOSHITOMI), IONOX WSP (ICI), SANTONOX (MONSANTO), ANTAGECRYSTAL (KAWAGUCHI), NOCLIZER NS-6 (OUCHI SHINKO), TOPANOL CA (ICI), CYANOX 1790 (ACC).

En una realización preferida, la capa B comprende:

- 25 entre 0,5 y 4,0 % en peso de un compuesto de tipo benzotriazol como un primer absorbente de UV;
entre 0,5 y 3,0 % en peso de un compuesto de tipo triazina como un segundo absorbente de UV; y
entre 0,2 y 2,0 % en peso de un compuesto de tipo HALS como un estabilizante de UV, en base al peso total de la capa B.

Copolímero promotor de adhesión

30 Típicamente, el copolímero promotor de adhesión en la capa B y/o en la capa C, si esta capa está presente, comprende:

- (i) 50,0 a 95 % en peso de éster de ácido metacrílico de un alcohol C1-C6,
(ii) 0,5 a 15,0 % en peso de un monómero promotor de adhesión,
(iii) 5,0 a 25,0 % en peso de por lo menos una sustancia aromática de vinilo, además de opcionalmente
35 (iv) 0,0 a 5,0 % en peso de alquilacrilato que tiene 1 a 6 átomos de carbono en el grupo éster.

Por ejemplo, el copolímero promotor de adhesión en la capa B y/o en la capa C, si esta capa está presente, puede comprender

- (i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;
(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y
40 (iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión.

Los monómeros (i) se seleccionan del grupo de alquil(met)acrilatos que tienen 1 a 6 átomos de carbono en el grupo éster, como etilmetacrilato, propilmetacrilato, isopropilmetacrilato, butilmetacrilato, isobutilmetacrilato, *terc*-butilmetacrilato, pentilmetacrilato, isopentilmetacrilato, hexilmetacrilato, 2,2-dimetilbutilmetacrilato, ciclopentilmetacrilato y ciclohexilmetacrilato, además del metilmetacrilato particularmente preferido.

Los monómeros (iii) se pueden seleccionar de un grupo de sustancias aromáticas de vinilo tales como α-halógeno estireno, *p*-metilestireno, *p-terc*-butilestireno, vinilnaftaleno, así como también, preferiblemente, α-metil estireno y estireno, en donde el estireno se prefiere particularmente.

Los monómeros promotores de adhesión (ii) son aquellos monómeros capaces de polimerización de radicales libres que tienen grupos funcionales que pueden interactuar con los materiales que se han de recubrir. Esta interacción se lleva a cabo por lo menos mediante un enlace químico (covalente). Además, se puede promover, a modo de ejemplo, con enlace de hidrógeno, formando complejo, fuerzas dipolares o compatibilidad termodinámica (inter-relacionando las cadenas poliméricas) o similares. Estas interacciones en general implican heteroátomos, como nitrógeno u oxígeno. Los grupos funcionales que se pueden mencionar son el grupo amino, en particular el grupo dialquilamino, grupo amida (cíclico), grupo imida, grupo hidroxilo, grupo (ep)oxi, grupo carboxi, grupo (iso)ciano. Estos monómeros se conocen por sí mismos (cf. H. Rauch Puntigam, Th. Volker, Acryl und Methacrylverbindungen, Springer-Verlag 1967; Kirk-Othmer, Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd. Ed., Vol. 1, pág. 394-400, J. Wiley 1978; DE-A 25 56 080; DE-A 26 34 003).

Los monómeros mejoradores de adhesión por lo tanto preferiblemente pertenecen a la clase de monómeros de los heterociclos de vinilo que contienen nitrógeno que preferiblemente tienen anillos de 5 miembros junto con anillos de 6 miembros, y/o de los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables y/o de los ésteres sustituidos con hidroxialquilo, alcoxialquilo, epoxi o aminoalquilo o amidas de ácido fumárico, maleico, itacónico, acrílico o metacrílico. Los monómeros heterocíclicos de nitrógeno que pueden mencionarse particularmente son aquellos de la clase de los vinilimidazoles, de las vinil-lactamas, de los vinilcarbazoles y de las vinilpiridinas. Los ejemplos de estos compuestos de imidazol monoméricos, que no tienen como fin representar ninguna forma de restricción, son *N*-vinilimidazol (también denominado vinil-1-imidazol), *N*-vinilmetil-2-imidazol, *N*-viniletil-2-imidazol, *N*-vinilfenil-2-imidazol, *N*-vinildimetil-2,4-imidazol, *N*-vinilbencimidazol, *N*-vinilimidazolina (también denominada vinil-1-imidazolina), *N*-vinilmetil-2-imidazolina, *N*-vinilfenil-2-imidazolina y vinil-2-imidazol.

Los ejemplos particulares que se pueden mencionar de monómeros derivados de las lactamas son compuestos tales como los siguientes: *N*-vinilpirrolidona, *N*-vinilmetil-5-pirrolidona, *N*-vinilmetil-3-pirrolidona, *N*-viniletil-5-pirrolidona, *N*-vinildimetil-5,5-pirrolidona, *N*-vinilfenil-5-pirrolidona, *N*-alilpirrolidona, *N*-vinilpirolidona, *N*-vinilpiperidona, *N*-vinildietil-6,6-piperidona, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinilmetil-7-caprolactama, *N*-viniletil-7-caprolactama, *N*-vinildimetil-7,7-caprolactama, *N*-alilcaprolactama, *N*-vinilcaprolactama.

Entre los monómeros que derivan de carbazol se pueden mencionar particularmente: *N*-vinilcarbazol, *N*-alilcarbazol, *N*-butenilcarbazol, *N*-hexenilcarbazol y *N*-(metil-1-etileno)carbazol. Entre los ácidos carboxílicos vinílicos copolimerizables se pueden mencionar, en particular, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico y sales, ésteres o amidas adecuados de los mismos. Se pueden mencionar también los siguientes: alquil ésteres sustituidos con epoxi o alcoxi de ácido (met)acrílico: glicidil metacrilato, 2-hidroxietil (met)acrilato, hidroxipropil (met)acrilato, 2-metoxietil (met)acrilato, 2-etoxietil (met)acrilato, 2-butoxietil (met)acrilato, 2-(2-butoxietoxi)etil metacrilato, 2-(etoxietiloxi)etil (met)acrilato, 4-hidroxibutil(met)acrilato, 2-[2-(2-etoxietoxi)etoxi]etil(met)acrilato, 3-metoxibutil-1-(met)acrilato, 2-alcoximetiletil (met)acrilato, 2-hexoxietil(met)acrilato.

Se pueden mencionar también los siguientes alquil ésteres sustituidos con amina de ácido (met)acrílico: 2-dimetilaminoetil (met)acrilato, 2-dietilaminoetil (met)acrilato, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil 1-(met)acrilato, 3-dimetilamino-2,2-dimetilpropil 1-(met)acrilato, 2-morfolinoetil(met)acrilato, 2-*terc*-butilaminoetil (met)acrilato, 3-(dimetilamino)propil (met)acrilato, 2-(dimetilaminoetoxietil)(met)acrilato.

Se pueden mencionar, a modo de ejemplo, los siguientes monómeros que son representativos de las (met)acrilamidas: *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-dimetilpropil]metacrilamida, *N*-[2-hidroxietil](met)acrilamida.

Es particularmente ventajoso usar "monómeros promotores de adhesión" (ii) seleccionados del grupo que consiste en GMA (glicidil metacrilato), derivados de ácido maleico, tales como ácido maleico, anhídrido maleico (MA), anhídrido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida, maleamidas (MA), fenilmaleimida y ciclohexilmaleimida, derivados de ácido fumárico, anhídrido metacrílico, anhídrido acrílico.

Preferiblemente, el monómero promotor de adhesión (ii) es anhídrido maleico.

Los alquilacrilatos (iv) se pueden incorporar opcionalmente en cantidades de hasta 5,0 % en peso para mejorar las propiedades reológicas del copolímero promotor de adhesión. Los alquilacrilatos que tienen 1 a 6 átomos de carbono en el grupo éster pueden ser, por ejemplo, etilacrilato, isopropilacrilato, propilacrilato, isobutilacrilato, *terc*-butilacrilato, pentilacrilato, hexilacrilato además de, preferiblemente, butilacrilato y el metilacrilato especialmente preferido.

En una realización preferida, el copolímero promotor de adhesión comprende:

(i) entre 50,0 y 95,0 % en peso, preferiblemente 60,0 y 90,0 % en peso, más preferiblemente entre 70,0 y 85,0 % en peso, incluso más preferiblemente entre 70 y 80 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,2 y 25,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 20,0 % en peso, más preferiblemente entre 1,0 y 15,0 % en peso e incluso más preferiblemente entre 5,0 y 12,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso, preferiblemente entre 2,0 y 15,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero.

5 En una realización particularmente preferida, el copolímero promotor de adhesión es un copolímero de MMA, estireno y anhídrido maleico.

Dependiendo del sustrato que se va a proteger, el copolímero promotor de adhesión se puede localizar en una capa C separada en lugar de la capa B a base de PMMA (cf. Figura 2). En esta realización, la capa C con un copolímero promotor de adhesión comprende

10 (i) entre 50,0 y 95,0 % en peso, preferiblemente entre 60,0 y 90,0 % en peso, más preferiblemente entre 70,0 y 85,0 % en peso, incluso más preferiblemente entre 70 y 80 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,2 y 25,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 20,0 % en peso, más preferiblemente entre 1,0 y 15,0 % en peso e incluso más preferiblemente entre 5,0 y 12,0 % en peso de anhídrido maleico; y

15 (iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso, preferiblemente entre 2,0 y 15,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero.

Típicamente, si está presente la capa C, el orden de las capas en la lámina de la presente invención es el siguiente: A-B-C. En una realización más preferida, la lámina de la presente invención consiste en las capas A, B y C localizadas en este orden con respecto unas de otras.

20 Dependiendo del sustrato al que se aplica la lámina, la capa B puede además estar prácticamente libre del copolímero promotor de adhesión. En este caso, la capa B basada en PMMA puede comprender:

entre 10,0 y 90,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;

entre 10,0 y 90,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;

entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 1,0 y 4,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;

25 entre 0,0 y 5,0 % en peso, preferiblemente entre 0,5 y 3,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV, en base al peso total de la capa B.

El copolímero promotor de adhesión se puede obtener en un modo conocido por sí mismo mediante polimerización de radicales libres. A modo de ejemplo, el documento EP 264 590 A1 describe un procedimiento para preparar un copolímero a partir de una mezcla compuesta por metil metacrilato, compuesto vinilaromático, anhídrido maleico y, si es apropiado, alquil acrilato inferior, llevando a cabo la polimerización hasta 50 % de conversión en presencia o ausencia de un disolvente orgánico no polimerizable, y continuando la polimerización más allá de una conversión de por lo menos 50 % en el intervalo de temperatura de 75 a 150°C en presencia de un disolvente orgánico hasta por lo menos 80 % de conversión, y luego evaporando los constituyentes volátiles de bajo peso molecular.

30 El documento JP-A 60-147 417 describe un procedimiento para preparar un copolímero alimentando, a una temperatura entre 100 y 180°C, una mezcla de monómeros compuesta por metil metacrilato, anhídrido maleico y por lo menos un compuesto vinilaromático en un reactor de polimerización adecuado para polimerización en disolución o polimerización masiva, y polimerización del material. El documento DE-A 44 40 219 describe otro procedimiento de preparación.

Los copolímeros promotores de adhesión descritos en los documentos EP 264 590 A1 y JP-A 60-147 417 se pueden emplear ventajosamente en la lámina de la presente invención.

40 Propiedades de la lámina

Dependiendo del propósito contemplado, la lámina de la presente invención puede tener un espesor total entre 1,0 µm y 300,0 µm, más preferiblemente entre 1,0 µm y 200,0 µm, incluso más preferiblemente entre 5,0 µm y 100,0 µm.

45 El espesor de la lámina de la presente invención y de sus capas se puede determinar por barrido mecánico de acuerdo con la norma ISO 4593-1993. Adicionalmente, el espesor de la lámina de la presente invención y sus capas individuales se puede determinar usando un microscopio electrónico de barrido, como se describió anteriormente. Para este propósito, las muestras de lámina se pueden congelar en nitrógeno líquido, romper mecánicamente, y se pueden analizar las superficies obtenidas.

La capa A a base de fluoropolímero tiene un espesor de 1,0 µm a 30,0 µm, preferiblemente de 5,0 µm a 20,0 µm.

ES 2 703 724 T3

La capa B usualmente tiene un espesor de 10,0 µm a 200,0 µm, preferiblemente de 15,0 µm a 150,0 µm.

La capa promotora de adhesión C, si está presente, usualmente tiene un espesor de 1,0 µm a 30,0 µm, preferiblemente entre 5,0 µm y 20,0 µm.

5 La superficie exterior de la capa A de la lámina de la presente invención típicamente tiene un valor de rugosidad Rz a DIN 4768 de por lo menos 0,7 µm, preferiblemente entre 1,0 y 2,0 µm. Las mediciones de rugosidad se pueden llevar a cabo usando un instrumento comercialmente disponible tal como Form Talysurf 50 producido por Rank Taylor Hobson GmbH.

10 El brillo (R 60°) de la superficie exterior de la capa A a DIN 67530 (01/1982) es usualmente como máximo 40, preferiblemente como máximo 30, en particular entre 15 y 30. Las mediciones de brillo se pueden llevar a cabo usando un reflectómetro de laboratorio RL tal como un reflectómetro de Fa. Dr. Hach-Lange.

Procedimiento para la fabricación de la lámina

15 Dependiendo de la aplicación intencionada, la lámina de la presente invención se puede producir con cualquier espesor deseado. Un factor sorprendente aquí es la capacidad de retener un grado uniforme de acabado mate, incluso bajo presión mecánica a temperaturas en aumento, por ejemplo durante un procedimiento de laminación, una resistencia a la intemperie excepcional y estabilidad mecánica y una muy alta protección contra la intemperie y mecánica provista al sustrato. No obstante, para los propósitos de la invención se da preferencia a un moldeo de plástico relativamente delgado, a saber una película o una lámina, caracterizado por un espesor en el intervalo de 10,0 a 200,0 µm, preferiblemente en el intervalo de 40,0 a 120,0 µm, particular y preferiblemente en el intervalo de 50,0 a 90,0 µm.

20 Las mezclas de componentes individuales de las capas A, B y C se pueden preparar mediante mezcla seca de los componentes, que se producen en forma pulverulenta, granular o preferiblemente peletizada. Dichas mezclas pueden también procesarse mediante fusión y mezcla de los componentes individuales en el estado fundido o mediante fusión de pre-mezclas secas de los componentes individuales para dar una composición de moldeo lista para usar. A modo de ejemplo, esto puede tener lugar en extrusoras de un solo tornillo o de dos tornillos. El extrusado resultante puede luego peletizarse. Se pueden mezclar aditivos convencionales, auxiliares y/o cargas directamente o añadirse posteriormente por el usuario según sea necesario.

La lámina de múltiples capas de la presente invención puede luego producirse con métodos conocidos, por ejemplo co-extrusión o laminación, o por laminación con extrusión.

30 Una variante de producción particular se refiere a un procedimiento que comprende una etapa en la que la lámina de la presente invención se moldea en un procedimiento de moldeo de láminas, preferiblemente en un procedimiento con rodillos fríos a partir de una composición que comprende:

entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

entre 3,0 y 25,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la composición.

35 Dicha composición forma la capa A de la lámina resultante.

La composición de la capa B y, si está presente C, es como se describió anteriormente.

Aplicación de la lámina a un sustrato

40 Las láminas inventivas tienen una amplia gama de aplicaciones. Un uso preferido de las láminas es el recubrimiento de moldes de plástico. Aquí, es particularmente ventajoso recubrir los moldes de plástico que comprenden PVC, o que están compuestos por PVC. El sustrato protegido es ventajosamente a modo de ejemplo un perfil para ventana compuesto por aluminio, madera, plástico o un material compuesto, puede tolerar una lámina decorativa, preferiblemente compuesta por PVC. Este artículo luego se protege de la intemperie usando la lámina inventiva. Otro uso preferido de la lámina inventiva es el diseño de un acabado superficial durable de alta especificación para materiales de sustrato.

45 Como apreciará fácilmente el experto en la técnica, la lámina de la presente invención se aplica a un sustrato en un modo tal que la capa A forma la superficie exterior del sustrato recubierto. En otros términos, si la lámina de la presente invención consiste sustancialmente en las capas A y B, la capa B se localiza entre la capa A y el sustrato. En realizaciones en donde la lámina de la presente invención comprende además la capa C, la capa C está localizada entre la capa B y la superficie del sustrato recubierto.

En consecuencia, otro aspecto de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de un artículo recubierto, que comprende una etapa de aplicar una lámina a la superficie de dicho sustrato.

5 La aplicación de la lámina inventiva al sustrato es en todos los casos relativamente simple. La lámina preferiblemente se aplica mediante co-extrusión al material que se va a proteger. También es posible la aplicación de la lámina mediante laminación de la lámina al material que se va a proteger. Se da también preferencia a un uso que se caracteriza porque la lámina se aplica mediante laminación por extrusión al material que se ha de proteger. Preferiblemente, la laminación por extrusión se lleva a cabo a una temperatura mayor o igual a 120° C y tras la aplicación de una presión mecánica mayor o igual a 1 MPa, preferiblemente mayor o igual a 2 MPa, más preferiblemente mayor o igual a 4 MPa, más preferiblemente mayor o igual a 6 MPa, más preferiblemente mayor o igual a 7 MPa.

En una realización de la presente invención, el artículo propiamente dicho puede ser una lámina o una hoja, que puede convenientemente almacenarse y/o manipularse en forma de rollo.

15 En una realización particularmente preferida, los materiales de múltiples capas obtenibles usando la lámina de la invención son laminados de alta presión (HPL) decorativos de acuerdo con EN 438-6, compuestos por capas de entramado de material fibroso (p. ej., papel), impregnadas con resinas curables, en donde están unidas unas a las otras mediante el procedimiento de alta presión anteriormente descrito. La capa superficial del material, en donde uno o ambos lados tienen colores o diseños decorativos, se impregna con resinas basadas en plásticos de amino, p. ej., resinas de melamina. Los grupos amino o metilamino presentes en la capa decorativa durante el procedimiento de alta presión sirven luego como parejas de reacción para la unión covalente a la capa de polimetacrilato (en este caso láminas) para acabado de superficies. Los correspondientes laminados de alta presión se describen, entre otros, en el documento US 2017/019 7391 A1.

Por consiguiente, un aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un laminado de alta presión usando la lámina anteriormente descrita.

25 El procedimiento de alta presión produce un enlace duradero entre la capa decorativa y la capa de polimetacrilato aplicada de acuerdo con la invención. La fijación de la temperatura durante el procedimiento y la interpenetración asociada del papel decorativo saturado con resina de melamina en la lámina asegura la formación suficiente de enlaces covalentes y por lo tanto la unión duradera al material.

30 El procedimiento de alta presión se define como uso simultáneo de calor (temperatura superior o igual a 120°C) y alta presión (mayor o igual a 5 MPa), en donde el resultado es que las resinas curables fluyen y luego se endurecen para producir un material no poroso homogéneo de densidad relativamente alta (por lo menos 1,35 g/cm³) que tiene la estructura de superficie requerida.

35 Cabe destacar que durante la preparación de laminados de alta presión, la rugosidad de la superficie y el acabado mate de la lámina de la presente invención permanecen prácticamente inalterados a pesar del uso de altas temperaturas y presiones. En el laminado resultante, las perlas de vidrio sobresalen de la superficie de la capa A y permanecen visibles, incluso si las temperaturas durante la fabricación del laminado son tan altas como 170°C.

Imágenes SEM

Se obtuvieron imágenes SEM usando un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM-IT300, comercialmente obtenible de JEOL Ltd.

Los parámetros de medición fueron los siguientes:

40 Flujo variable de electrones de un filamento de tungsteno (cátodo)

Sistema de vacío:	Bomba rotatoria / bomba de difusión de aceite
X-Y-Z-rotación-inclinación:	totalmente motorizada
Distancia de trabajo (WD):	5 a 70 mm (común: 10 mm)
Rotación de la muestra:	360°
Inclinación de la muestra:	- 5 a máx. 90° (dependiendo de WD)
Magnificación:	10x a 300 000x

Resolución máxima:	~ 3 nm
Detectores:	Electrones secundarios (SE)
	Electrones dispersados de fondo (BSE, 5 segmentos)
	Análisis de rayos X de dispersión de energía (EDS)

Preparación de la muestra

5 Para la medición del espesor de la lámina, las muestras se congelaron usando nitrógeno líquido y se rompieron mecánicamente. Para este propósito, se efectuó una fractura quebradiza. La superficie de la fractura obtenida se analizó.

Capa eléctricamente conductora

Todas las preparaciones estándar se salpicaron con oro para obtener una superficie eléctricamente conductora.

Mediciones en la imagen

10 Se midieron el espesor promedio de la lámina y el espesor promedio de las capas individuales en la imagen SEM. Para permitir las mediciones subsiguientes de imágenes existentes, todas las imágenes, así como los parámetros de medición relevantes, se almacenaron en una base de datos de imágenes SEM.

Ejemplos

Ejemplo 1 (lámina comparativa)

15 Se preparó una lámina de PMMA/PVDF sin perlas de vidrio y con un espesor total de 50 µm co-extrusión a 240-250°C (temperatura de fusión) a una velocidad de extrusión de 7,3 m/min usando una extrusora de un solo tornillo de 35 mm de diámetro y una coextrusora de un solo tornillo de 25 mm de diámetro.

El espesor de la capa A de PVDF co-extruida fue 5 µm. La capa A consistió en 100 % en peso PVDF T850, disponible de Kureha.

20 El espesor de la capa B basada en PMMA co-extruida fue 45 µm. La capa B se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistió en

a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de

61,3 % en peso de metil metacrilato,

38,0 % en peso de butil acrilato,

25 0,7 % en peso de alil metacrilato,

b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,

c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE.,

d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.

d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE

30 Ejemplo 2 (lámina de acuerdo con la invención)

Se preparó una lámina mate de PMMA/PVDF con un espesor de 50 µm por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

La capa A a base de PVDF co-extruida tenía un espesor de 5 µm y la siguiente composición:

a) 90 % en peso de PVDF T850, disponible de Kureha Corp.,

35 b) 10 % en peso de perlas de vidrio Omicron® NP3 P0, disponibles de Sovitec Mondial SA.

La capa B basada en PMMA tenía un espesor de 45 µm y se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistió en

- a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de
- 5 61,3 % en peso de metil metacrilato
- 38,0 % en peso de butil acrilato,
- 0,7 % en peso de alil metacrilato,
- b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,
- c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,
- 10 d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,
- d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE.

Ejemplo 3 (lámina de acuerdo con la invención)

Se preparó una lámina mate de PMMA/PVDF con un espesor de 50 µm por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

- 15 La capa A basada en PVDF co-extruida tenía un espesor de 5 µm y la siguiente composición:

- a) 90 % en peso de PVDF T850, disponible de Kureha Corp.,
- b) 10 % en peso de perlas de vidrio Spheriglass® 5000 CP-26, disponibles de Potters Ind. LLC.

La capa B basada en PMMA tenía un espesor de 45 µm y se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistió en

- 20 a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de
- 61,3 % en peso de metil metacrilato,
- 38,0 % en peso de butil acrilato,
- 0,7 % en peso de alil metacrilato,
- 25 b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,
- c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,
- d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,
- d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE.

Ejemplo 4 (lámina de acuerdo con la invención)

- 30 Se preparó una lámina mate de PMMA/PVDF con un espesor de 50 µm por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

La capa A basada en PVDF co-extruida tenía un espesor de 5 µm y la siguiente composición:

- a) 93,0 % en peso de PVDF T850, disponible de Kureha Corp.,
- b) 7,0 % en peso de perlas de vidrio Omicron® NP3 P0, disponibles de Sovitec Mondial SA.

- 35 La capa B basada en PMMA tenía un espesor de 45 µm y se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistía en

- a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo acrílico polimérico con una composición de
- 61,3 % en peso de metil metacrilato,
- 38,0 % en peso de butil acrilato,

ES 2 703 724 T3

0,7 % en peso de alil metacrilato,

b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,

c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,

d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,

5 d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE.

Las láminas de los Ejemplos 1 a 4 se laminaron luego a una película decorativa de PVC negra. Posteriormente, se midió el brillo de las películas decorativas de PVC recubiertas de conformidad con la norma DIN 67530 en un ángulo de 60° usando el reflectómetro portátil REFO 60 de Dr Hach-Lange.

10 El límite elástico y la resistencia a la tracción nominal al quiebre de las láminas de PMMA/PVDF co-extruidas se midieron de conformidad con ISO 527-3 /2/100 utilizando UPM Z005 de Zwick.

Ejemplo 5 (lámina comparativa)

Se preparó una lámina de PMMA/PVDF sin perlas de vidrio por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

15 El espesor de la capa A de PVDF co-extruida fue entre 5 µm y 8 µm. La capa A consistió en 100 % en peso PVDF T850, disponible de Kureha.

El espesor de la capa B basada en PMMA co-extruida fue 45 µm. La capa B se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistió en

a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto de envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de

20 61,3 % en peso de metilmetacrilato,

38,0 % en peso de butil acrilato,

0,7 % en peso de alil metacrilato,

b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,

c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,

25 d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,

d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE

Ejemplo 6 (lámina de acuerdo con la invención)

Se preparó una lámina mate de PMMA/PVDF con un espesor de 53 µm por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

30 Posteriormente, la lámina se analizó como se describió anteriormente, usando un microscopio electrónico de barrido. La microfotografía obtenida se muestra en la Figura 3.

La capa A basada en PVDF co-extruida tenía un espesor de 5 µm a 10 µm y la siguiente composición:

a) 75 % en peso de PVDF T850, disponible de Kureha Corp.,

35 b) 25 % en peso de perlas de vidrio Spherglass® 7010 CP-26 (diámetro inferior a 10 µm), disponibles de Potters Ind. LLC.

La capa B basada en PMMA tenía un espesor de 45 µm y se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistió en

a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de

40 61,3 % en peso de metil metacrilato,

38,0 % en peso de butil acrilato,

ES 2 703 724 T3

0,7 % en peso de alil metacrilato,

b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,

c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,

d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,

5 d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE.

Ejemplo 7 (lámina de acuerdo con la invención)

Se preparó una lámina mate de PMMA/PVDF con un espesor de 53 µm por co-extrusión bajo las mismas condiciones que en el Ejemplo 1.

La capa A basada en PVDF co-extruida tenía un espesor de 5 µm a 10 µm y la siguiente composición:

10 a) 83,33 % en peso de PVDF T850, disponible de Kureha Corp.,

b) 16,67 % en peso de perlas de vidrio Spheriglass® 7010 CP-26 (diámetro inferior a 10 µm), disponible de Potters Ind. LLC.

La capa B basada en PMMA tenía un espesor de 45 µm y se preparó a partir de una mezcla compuesta que consistía en

15 a) 85,6 % en peso de un modificador de impacto con envoltura de núcleo de acrílico polimérico con una composición de

61,3 % en peso de metil metacrilato,

38,0 % en peso de butil acrilato,

0,7 % en peso de alil metacrilato,

20 b) 12,3 % en peso de PLEXIGLAS® 7H, disponible de Evonik Performance Materials GmbH,

c) 1,0 % en peso de Tinuvin® 360, disponible de BASF SE,

d) 0,4 % en peso de Sabostab® UV 119, disponible de Sabo S.p.A.,

d) 0,7 % en peso de Tinuvin® 1600, disponible de BASF SE.

Los resultados de las mediciones se resumen en la Tabla 1:

Ejemplo	Composición		% en peso de perlas de vidrio en la capa A	Brillo [60°] de la superficie de PVDF, DIN 67530	límite elástico, MPa, ISO 527-3 / 2 / 100	resistencia a la tracción nominal al quiebre, %, ISO 527-3 / 2 / 100
	capa B	capa A				
1	PMMA modificado al impacto de 45 µm con absorbentes/estabilizadores de UV	5 µm PVDF Kureha T850	0	52 - 60	37,7	80,2
2	PMMA modificado al impacto de 45 µm con absorbentes/estabilizantes de UV	5 µm PVDF Kureha T850 con 10 % en peso de perlas de vidrio Omicron® NP3 P0	10	16 - 19	35,2	78,1
3	PMMA modificado al impacto de 45 µm con absorbentes/estabilizantes de UV	5 µm PVDF Kureha T850 con 10 % en peso de perlas de vidrio Spherglass® Potters 5000 CP-26	10	20 - 22	33,3	81,9
4	PMMA modificado al impacto de 45 µm con absorbentes/estabilizantes de UV	5 µm PVDF Kureha T850 con 7 % en peso de perlas de vidrio Omicron® NP3 P0	7	23 - 26	35,6	86,4

Tabla 1

ES 2 703 724 T3

Las láminas mate de los Ejemplos 2-4 tuvieron un aspecto mate uniforme, mientras que la lámina del ejemplo 1 fue brillante, debido al brillo inherente de la capa de PVDF no modificada.

- 5 Cabe destacar que las láminas mate de los Ejemplos 2-4 tuvieron excelentes propiedades mecánicas y no exhibieron ningún blanqueamiento por tensión ni empeoramiento de los resultados de las pruebas de elasticidad al quiebre. El límite elástico medido estuvo solo ligeramente debajo del valor de la lámina no modificada del Ejemplo 1. Esto demuestra un grado sorprendentemente alto de adhesión entre la matriz de PVDF de la capa de PVDF y las perlas de vidrio allí incrustadas.

Ejemplos 8-10 Investigación de estabilidad térmica

- 10 En las siguientes pruebas se investigó la estabilidad térmica de los compuestos de moldeo de PVDF y las perlas de vidrio.

Ejemplo 8: Como referencia, se usó PVDF Kureha T850 no modificado.

Ejemplo 9: Una composición que consiste en PVDF Kureha T850 con 20 % en peso de perlas de vidrio Omicron® NP3 P0.

- 15 Ejemplo 10: Una composición que consiste en PVDF Kureha T850 con 20 % en peso de Spherglass® Potters 5000 CP-26

Las muestras de los Ejemplos 8-10 se sometieron a un análisis termogravimétrico (TGA). Las muestras no se acondicionaron. Las mediciones se llevaron a cabo a 240 °C durante 60 minutos bajo atmósfera de nitrógeno usando un aparato Q5000 de TA Instruments. Todas las muestras exhibieron, después de 40 minutos a 240°C, una degradación residual de aproximadamente 0,1%.

- 20 Bajo estas condiciones, las tres muestras exhibieron una conducta prácticamente idéntica.

Luego se analizó la distribución de peso molecular de la parte soluble de las muestras. Las muestras se disolvieron a 50°C en un eluyente estándar obtenible de System AC (basado en DMA como disolvente). Se empleó también el mismo sistema de eluyente para la medición. Los residuos no disueltos de las muestras (perlas de vidrio) se separaron antes del análisis por centrifugación.

- 25 Condiciones de medición de GPC:

Columnas: 1 Precolumna 8 x 50 mm + Columnas 3 GRAM 8 x 300 mm (empresa PSS en Mainz)

Precolumna GRAM 10 μ 8 x 50 mm

1 GRAM 30 Å 10 μ 8 x 300 mm

2 GRAM 10000 Å 10 μ 8 x 300 mm

3 GRAM 10000 Å 10 μ 8 x 300 mm

Instrumentos:

Agilent 1100 Series Pump G1310A

PSS SECcurity Inline-Degaser

Agilent 1100 Series Autosampler G1313A

Horno de columna Agilent 1100 Serie G1316A 60°C

Agilent 1100 Series RI-Detector G1362A 40°C

Agilent 1100 Series Control-Module G1323B

Eluyente:

N,N-Dimetilacetamida (HPLC-Grade) + 0.3% (3 g/l) LiBr

ES 2 703 724 T3

+ 0.1 mol (6 g/l) CH₃COOH + 1% H₂O

Caudal: 1 ml / min

Volumen inyectado: 100 µl

Detección: RI: Temperatura 40°C

Concentración de disolución de la muestra 2 g/l

Estándar: PMMA (f. ejemplo PSS (Mainz))

Concentración de la disolución estándar: 1 g/l (para Mw > 106: 0,5 g/l) (distribución estrecha)

Estándar interno: 1,2-Diclorobenceno, 0,5 µl / 100 µl (inyectoprograma del automuestreador)

5 Los estándares de la industria se basaron en la norma ISO 16014-1 Plásticos – Determinación de la masa molecular promedio y de la distribución de la masa molecular de polímeros usando cromatografía de exclusión de tamaño DIN 55672-2 Gelpermeationschromatographie (GPC) - Teil 2: *N,N*-Dimetilacetamid (DMAC) als Elutionsmittel Gel permeation chromatography (GPC) - Parte 2: *N,N*-Dimetilacetamida (DMAC) como desviación de disolvente con elución: temperatura (60°C en lugar de 80°C), composición de eluyente (adición de ácido y agua).

Las distribuciones de peso molecular medidas de las muestras se resumen en la Tabla 2:

Tabla 2

	Mn g/mol	Mw g/mol	PDI	Área del pico ml*V
Ejemplo 8	76 600	201 000	2,63	0,02079
Ejemplo 9	94 400	211 000	2,24	0,01936
Ejemplo 10	95 200	214 000	2,25	0,01867

10 Los datos de la Tabla 2 demuestran que no pudieron detectarse diferencias notables entre las muestras. Las tres muestras exhibieron una conducta prácticamente idéntica.

15 Estos resultados indican que, contrariamente a un prejuicio técnico común, no tiene lugar ninguna descomposición catalítica detectable del PVDF en la superficie de las perlas de vidrio a 240 °C. Por lo tanto, la estabilidad térmica de las láminas de la presente invención corresponde sustancialmente a la estabilidad térmica de las correspondientes láminas no modificadas.

Ejemplo 11

Para simular las condiciones durante un procedimiento de laminación, las láminas de los Ejemplos 5-7 se prensaron contra una placa de PMMA negra a 150°C y 180°C usando una placa de acero pulida o una placa de goma mate. Posteriormente se midieron los valores de brillo a 60°.

5 Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 3 que sigue:

Lámina	Brillo después de prensar a 150°C con una placa de acero	Brillo después de prensar a 180°C con una placa de acero	Brillo después de prensar a 150°C con una goma mate	Brillo después de prensar a 180°C con una goma mate
Ejemplo 5 (comparativo)	13 a 20	11 a 17	10 a 21	4 a 13
Ejemplo 6	2 a 4	3 a 4	2 a 4	1 a 1,5
Ejemplo 7	4 a 5	6 a 7	4 a 5	0 a 2

10 Las láminas de los Ejemplos 6 y 7 retienen sustancialmente su grado de brillo durante la laminación debajo y encima del intervalo de temperatura de fusión del PVDF (170°C). Ambos materiales tienen un aspecto mate homogéneo que es prácticamente independiente de la temperatura durante el procedimiento y de la textura superficial de la herramienta empleada. En particular, no se observaron áreas o bordes con mucho brillo no deseado.

Este no es el caso de la lámina del Ejemplo comparativo 5. Aquí, el grado de brillo depende en gran medida de los parámetros del procedimiento tales como la temperatura y de la superficie de la herramienta empleada. Esta dependencia torna el procedimiento de laminación más difícil y costoso, ya que son necesarios un intervalo de temperatura relativamente estrecho y herramientas específicas.

15

REIVINDICACIONES

1. Una lámina de múltiples capas co-extruida que comprende por lo menos una capa A y una capa B, en donde la capa A comprende, en base al peso total de la capa A:
- entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;
- 5 entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y
- entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio;
- y la capa B comprende, en base al peso total de la capa B:
- entre 0,0 y 100,0 % en peso de un poli(metil)metacrilato;
 - entre 0,0 y 95,0 % en peso de uno o varios modificadores de impacto;
- 10 entre 0,0 y 40,0 % en peso de un fluoropolímero;
- entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios absorbentes de UV;
 - entre 0,0 y 5,0 % en peso de uno o varios estabilizantes de UV; y
 - entre 0,0 y 20,0 % en peso de un copolímero promotor de adhesión que comprende
 - (i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;
- 15 (ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y
- (iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión; y
- en donde el contenido acumulativo del poli(metil)metacrilato y de uno o varios modificadores de impacto en la capa B es por lo menos 50 % en peso, preferiblemente por lo menos 60 % en peso, más preferiblemente por lo menos 70 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 80 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 90 % en peso, particular y preferiblemente por lo menos 95 % en peso, en base al peso de la capa B.
- 20
2. Lámina según la reivindicación 1, en donde la capa A comprende:
- entre 85,0 y 97,0 % en peso del fluoropolímero;
 - 0,0 % en peso del polialquil(met)acrilato; y
- 25 entre 3,0 y 15,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la capa A.
3. Lámina según la reivindicación 1 o 2, en donde el fluoropolímero se selecciona entre fluoruro de polivinilideno (PVDF), fluoruro de polivinilo (PVF), politetrafluoretileno (PTFE), polietilentetrafluoroetileno (ETFE), etileno-propileno fluorado (FEP) o una mezcla de estos.
- 30
4. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el fluoropolímero es un fluoruro de polivinilideno amorfo o un fluoruro de polivinilideno microcristalino, que preferiblemente tiene un peso molecular Mw entre 50 000 y 300 000 g/mol, determinado por GPC.
5. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde las perlas de vidrio son sustancialmente esféricas y tienen un diámetro promedio de 2,0 μm a 30,0 μm , preferiblemente entre 5,0 μm a 20,0 μm .
- 35
6. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el polialquil(met)acrilato es polimetil metacrilato que tiene un peso molar Mw promedio de 80 000 g/mol a 180 000 g/mol y se puede obtener por polimerización de una composición cuyos constituyentes polimerizables comprenden, en base al peso de la composición polimerizable:
- (a) entre 50,0 y 99,9 % en peso de metil metacrilato,
 - (b) entre 0,1 y 50,0 % en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4,
 - (c) entre 0,0 y 10,0 % en peso de por lo menos otro monómero más copolimerizable con los monómeros (a) y (b).
- 40
7. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde por lo menos 20 % en peso, más preferiblemente por lo menos 40 % en peso, incluso más preferiblemente por lo menos 60 % en peso, incluso más

preferiblemente por lo menos 80 % en peso de las perlas de vidrio, en base al peso de las perlas de vidrio empleadas, tienen un diámetro mayor que el espesor promedio de la capa A.

8. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la capa B comprende:

entre 0,5 y 4,0 % en peso de un compuesto de tipo benzotriazol como un primer absorbente de UV;

5 entre 0,5 y 3,0 % en peso de un compuesto de tipo triazina como un segundo absorbente de UV; y

entre 0,2 y 2,0 % en peso de un compuesto de tipo HALS como un estabilizante de UV, en base al peso total de la capa B.

10 9. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la lámina comprende además una capa C promotora de adhesión, en donde la capa B está localizada entre la capa A y la capa C, y la capa C comprende un copolímero promotor de adhesión que comprende:

(i) entre 70,0 y 95,0 % en peso de metil metacrilato;

(ii) entre 0,5 y 15,0 % en peso de anhídrido maleico; y

(iii) entre 0,0 y 25,0 % en peso de otros monómeros copolimerizables de vinilo que no tienen grupos funcionales distintos de la función vinilo, en base al peso del copolímero promotor de adhesión.

15 10. Lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la capa A tiene un espesor de 1,0 μm a 30,0 μm ; y la capa B tiene un espesor de 15,0 μm a 150,0 μm .

11. Procedimiento para la fabricación de la lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el procedimiento comprende una etapa en la que la lámina se moldea en un procedimiento de moldeo de láminas, preferiblemente en un procedimiento con rodillos fríos a partir de una composición que comprende:

20 entre 40,0 y 97,0 % en peso de un fluoropolímero;

entre 0,0 y 45,0 % en peso de un polialquil(met)acrilato; y

entre 3,0 y 30,0 % en peso de perlas de vidrio, en base al peso total de la composición.

25 12. Un artículo de múltiples capas, preferiblemente un laminado de alta presión, que comprende un sustrato que está por lo menos parcialmente cubierto por una lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la capa A forma una superficie exterior del artículo de múltiples capas; la capa B está localizada entre la capa A y el sustrato; y la capa C, si está presente, está localizada entre la capa B y el sustrato.

13. El artículo de múltiples capas según la reivindicación 12, en donde la capa B es adyacente a la capa A, y la capa C, si está presente, es adyacente a la capa B.

30 14. Procedimiento para fabricar un artículo de múltiples capas según la reivindicación 12 o 13, en donde el procedimiento comprende una etapa de recubrir un sustrato con una lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 mediante co-extrusión, laminación o laminación por extrusión.

35 15. Procedimiento según la reivindicación 14, en donde el artículo de múltiples capas es un laminado de alta presión y la etapa de recubrir un sustrato con una lámina según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 se lleva a cabo a una presión no inferior a 1 MPa, preferiblemente no inferior a 4 MPa, más preferiblemente no inferior a 6 Mpa, y una temperatura no inferior a 120°C.