

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 503**

51 Int. Cl.:

B32B 21/08 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/10 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.05.2015** **PCT/EP2015/060929**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.12.2015** **WO15180995**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2015** **E 15723505 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.03.2019** **EP 3148798**

54 Título: **Lámina protectora frente a UV de tres capas para placas estratificadas decorativas (HPL)**

30 Prioridad:

26.05.2014 DE 102014210007

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2019

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**PARUSEL, MARKUS;
ENDERS, MICHAEL;
GUENANTEN, CLAUDE y
GOLDER, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 728 503 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 protectora frente a UV de tres capas para placas estratificadas decorativas (HPL)

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a láminas para la aplicación a materiales de trabajo como lámina protectora frente a influencias atmosféricas. En particular, la presente invención se refiere a una lámina compuesta al menos por tres capas, que se caracteriza por una adherencia especialmente buena sobre el sustrato y propiedades ópticas especialmente buenas. A este respecto, en el caso de la capa externa se trata de una capa, que contiene un fluoropolímero, en el caso de la capa central de una capa de PMMA, que contiene al menos un absorbedor de UV y/o estabilizador de UV y en el caso de la capa más interna de una capa de PMMA, que contiene al menos un agente de adhesión, que mejora la adherencia sobre el sustrato.

15 A este respecto, la presente invención se refiere en particular a láminas protectoras frente a UV para denominados laminados de alta presión (HPL, *High Pressure Laminates*). Para la producción de estos HPL pueden comprimirse entre sí papeles impregnados con resina de melamina y de fenol a alta presión de al menos 5 MPa (espec.), temperaturas de más de 120°C y un tiempo de ciclo, que se encuentra por regla general a de 30 a 100 min. A este respecto, el material de trabajo compuesto así producido se dota de una capa de cubierta decorativa. Así pueden implementarse apariencias especiales, tales como, por ejemplo, imitaciones de madera o diseños lisos.

Estas placas estratificadas decorativas se utilizan en muchos campos de aplicación. A estos pertenecen, por ejemplo, tableros de mesa, hojas de puerta, muebles, encimeras de cocina así como placas para el revestimiento de paredes, terrazas o fachadas. Mientras que en las aplicaciones en interior no se necesita ninguna protección frente a UV especial, la superficie de resina de melamina en uso en exterior tiene que dotarse adicionalmente de una capa protectora, dado que las superficies de resina de melamina puras presentan ya tras un tiempo relativamente corto una degradación inequívoca. En particular, una mejora de la resistencia a las inclemencias del tiempo y a UV de los HPL para el uso en exterior es el campo de la presente invención.

30 Estado de la técnica

Una protección adecuada, es decir sobre todo duradera, de los HPL puede conseguirse, por ejemplo, mediante la compresión simultánea de una lámina protectora frente a UV a base de polimetacrilato (de metilo). En una forma de realización especial, el lado externo de la lámina protectora frente a UV está dotado adicionalmente de una capa de PVDF, para mejorar el comportamiento de ensuciamiento así como la resistencia a los productos químicos del material compuesto total.

Sin embargo, en el uso en exterior se estableció que la adherencia puramente física de la lámina protectora frente a UV de papeles recubiertos con la resina reactiva no es suficiente para garantizar un material compuesto resistente a lo largo de años. Debido a las influencias atmosféricas pudo observarse tras pocos años una delaminación de parcial a incluso completa de la lámina de la superficie de HPL.

Con ello, el objetivo consistía en desarrollar una protección frente a UV, con la que en combinación con los papeles impregnados con resina reactiva pueda implementarse un material compuesto resistente, que disponga de una resistencia a UV suficiente.

Este objetivo técnico se alcanzó, por ejemplo, en el documento EP 1 664 191, dotando el lado de lámina, que se comprime con los papeles impregnados con resina de melamina, con un agente de adhesión, por ejemplo, a base de anhídridos de ácido. A este respecto, el anhídrido se encuentra como grupo funcional en un polimetacrilato. Durante la operación de prensado de HPL, el anhídrido reacciona con la resina de melamina a través de una adición nucleófila. Mediante la combinación de unión física y química de la lámina así como la utilización de un paquete de protección frente a UV, pueden producirse así laminados de alta presión decorativos, que son resistentes en el uso en exterior a lo largo de años. Opcionalmente, estas láminas según el documento EP 1 664 191 se encuentran como láminas coextruidas con una capa externa de PVDF.

Sin embargo, por último se dieron a conocer diferentes desventajas, en particular en las láminas coextruidas. Estas aparecen en particular en el caso de un uso muy prolongado o en el caso de una exposición a la intemperie artificial realizada en comparación de los HPL dotados de manera correspondiente. A este respecto, estas láminas coextruidas presentaban directamente tras la compresión un denominado reflejo azulado, es decir una coloración que tiende al azul. Para contrarrestar este efecto, la lámina coextruida puede dotarse también de cantidades de agente de adhesión solo muy reducidas. Sin embargo, en tales láminas, que no presentan o solo presentan todavía un reflejo azulado muy reducido, tras la exposición a la intemperie se produce una delaminación o bien entre las capas coextruidas o bien con respecto al verdadero HPL. A menudo pudieron observarse también ambos efectos - delaminación y reflejo azulado, pudiendo observarse en el caso de un porcentaje de agente de adhesión mayor más bien una tendencia al reflejo azulado y a la delaminación de las capas coextruidas, y en el caso de porcentajes educidos una tendencia a la delaminación con respecto al HPL.

En el documento US 2008/0311406 se describe una lámina de tres capas, que está constituida por: A.) una capa externa de PVDF, B.) una capa intermedia, compuesta por una combinación de PVDF-PMMA, que contiene absorbedor de UV, tal como, por ejemplo, Tinuvin 234, y C.) una capa de agente de adhesión, que contiene entre otros un anhídrido de ácido metacrílico. La lámina se caracteriza en particular porque en la prueba de almacenamiento en agua durante 2 h a 100°C no presenta ninguna coloración blanca y además en relación con papeles impregnados con resina de melamina una buena adherencia. Sin embargo, a este respecto, el alto porcentaje de PVDF en la capa intermedia B representa una desventaja económica.

El documento WO 2013/160121 A1 describe una lámina de PMMA, que presenta al menos dos capas, que presentan en cada caso un material de matriz de PMMA, caracterizada porque al menos una de las dos capas contiene agentes de modificación de la resistencia al impacto, y porque la capa interna contiene además del material de matriz de PMMA entre el 2,0 y el 20% en peso de un PMMA oligomérico, con un peso molecular promedio en peso medido por medio de SEC frente a un patrón de PMMA de entre 300 y 1500 g/mol.

Objetivo

Por consiguiente, un objetivo de la presente invención era poner a disposición, en cuanto al estado de la técnica, una lámina novedosa para la mejora de los HPL, que tampoco en el uso en exterior prolongado bajo la influencia atmosférica presente delaminaciones, un reflejo azulado y si un aspecto excelente, por ejemplo, con un velo reducido.

En particular, un objetivo de la presente invención era poner a disposición una lámina novedosa para HPL que en el caso de la compresión sobre los HPL presente una buena adherencia inicial así como a largo plazo.

Además, proporcionar una lámina que, además de una alta estabilidad frente a la exposición a la intemperie propia, garantice una protección suficiente para objetos sensibles a la exposición a la intemperie, tales como HPL, frente a la humedad, el viento, la radiación solar y en particular la radiación UV, era un objetivo de la presente invención.

Objetivos adicionales no mencionados explícitamente se obtienen de la siguiente descripción así como de los ejemplos y las reivindicaciones del presente documento.

Solución

Los objetivos se alcanzan mediante la puesta a disposición de una lámina protectora frente a UV novedosa, que es adecuada para la compresión sobre placas estratificadas (HPL). Esta lámina protectora presenta de fuera a dentro las siguientes capas unidas entre sí: una capa A, que contiene un fluoropolímero, una capa de PMMA B, que contiene al menos un estabilizador y/o absorbedor de UV y una capa C, que contiene al menos un agente de adhesión y al menos un poli(met)acrilato. Preferiblemente, las capas B y C presentan ambas en cada caso al menos un estabilizador y/o absorbedor de UV.

A este respecto, la capa C puede comprimirse con un papel impregnado con resina, preferiblemente con un papel impregnado con resina de melamina para dar un HPL. Además, la lámina protectora está caracterizada porque las capas B y la capa C presentan al menos un agente de modificación de la resistencia al impacto. Preferiblemente, la capa A presenta un grosor de entre 1 y 25 µm, preferiblemente entre 5 y 20 µm, la capa B un grosor de entre 15 y 125 µm, preferiblemente entre 10 y 100 µm, de manera especialmente preferible entre 10 y 60 y la capa C un grosor de entre 1 y 25 µm, preferiblemente entre 5 y 20 µm.

Sorprendentemente, en la construcción según la invención de las láminas protectoras se encontró que mediante el desacoplamiento de la capa de agente de adhesión C de la capa de fluoropolímero A se cumplen todas las características técnicas necesarias para la producción de HPL, tal como una alta resistencia a productos químicos, una alta protección frente a UV, una buena unión química o un aspecto óptico muy bueno, y que el HPL dotado de la lámina protectora adicionalmente no presenta ni directamente tras la compresión ni tras la exposición a la intemperie un reflejo azulado. Además, una delaminación tras la exposición a la intemperie solo puede observarse con muy poca frecuencia y en comparación con el estado de la técnica en una medida claramente reducida.

Según la invención, las láminas protectoras según la invención son adecuadas para la producción de HPL, también para la producción de los denominados MPL (laminados de presión media, *Medium Pressure Laminates*) o los denominados CPL (laminados de presión continua, *Continuous Pressure Laminates*). Los MPL se producen en comparación con los HPL a menores presiones y/o temperaturas. Los CPL se producen en las mismas condiciones que los HPL, solo con tiempos de ciclos más cortos de entre 2 y 30 min.

En el caso de los estabilizadores de UV contenidos en las capas B y/o C, preferiblemente en la capa B o en las capas B y C para la estabilización frente a UV, se trata por regla general de aminas impedidas estéricamente (*Hindered Amine Light Stabilizer*; compuestos HALS). En el caso de los absorbedores de UV contenidos alternativa o adicionalmente puede tratarse de benzofenonas, ésteres de ácido salicílico, ésteres de ácido cinámico,

oxalanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas, benzotriazoles o malonatos de bencilideno, preferiblemente de triazinas y/o benzotriazoles y de manera especialmente preferible de una mezcla de triazinas y benzotriazoles. Alternativamente, los absorbedores de UV también pueden estar polimerizados en el material de matriz por medio de un grupo activo para la polimerización. Una lista exhaustiva de compuestos adecuados y su concentración preferida en las capas de PMMA, tal como la capa B, se encuentra en el documento EP 1 963 415.

En el caso de los agentes de modificación de la resistencia al impacto en las capas B y C se trata preferiblemente de partículas de núcleo-envuelta o de núcleo-envuelta-envuelta. Preferiblemente, al menos una envuelta está compuesta de un poli(met)acrilato. En particular se prefieren partículas con un núcleo blando, es decir un núcleo, que presenta una temperatura de transición vítrea por debajo de 0°C, preferiblemente por debajo de -10°C y una envuelta con una temperatura de transición vítrea por encima de 20°C, preferiblemente por encima de 70°C. A este respecto, por regla general la fase blanda se compone principalmente de unidades de repetición de acrilato con de 1 a 6 átomos de carbono en el resto alquilo y la fase dura principalmente de unidades de repetición de MMA. Los agentes de modificación de la resistencia al impacto tienen preferiblemente un diámetro de partícula medio de desde 10 hasta 150 nm. La determinación del diámetro de partícula tiene lugar en el caso de los agentes de modificación de la resistencia al impacto por medio de mediciones según el método de la ultracentrífuga. Una descripción más exacta de agentes de modificación de la resistencia al impacto adecuados para un material de matriz de PMMA se encuentra en el documento WO 2007/073952. A este respecto han resultado ser especialmente favorables agentes de modificación de la resistencia al impacto, que se procesaron según un procedimiento descrito en la solicitud de patente europea con el número de expediente 13193654.4.

El poli(met)acrilato-plástico modificado en cuanto a la resistencia al impacto de la capa de PMMA B está compuesto por regla general por del 20 al 80% en peso, preferiblemente del 30 al 75% en peso del material de matriz de PMMA y por del 20 al 80% en peso, preferiblemente del 25 al 70% en peso de agentes de modificación de la resistencia al impacto. En estos datos no se tienen en cuenta sustancias de adición, tales como, por ejemplo, agentes de esparcido, agentes de mateado y eventuales aditivos o colorantes adicionales.

En el caso del material de matriz de PMMA en la capa B y en el caso del poli(met)acrilato en la capa C se trata preferiblemente en cada caso de un polímero, que se obtiene mediante una polimerización de una composición que consiste en del 80 al 100% en peso de metacrilato de metilo y del 0 al 20% en peso de uno o varios monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, adicionales, preferiblemente acrilatos de alquilo. A este respecto, el PMMA en la capa B y el poli(met)acrilato en la capa C pueden ser idénticos o diferentes en cuanto a la composición y/o el peso molecular. Estos polímeros se denominan, sin tener en cuenta los agentes de modificación de la resistencia al impacto, por lo demás materiales de matriz. Una especificación para la producción de materiales de matriz adecuados y una lista de los comonómeros que puede usarse se encuentran en el documento EP 1 963 415.

En una forma de realización especial, en el caso de la capa B se trata de una capa de PMMA que puede cargarse mecánicamente. Esto significa que el material de matriz de PMMA usado en la misma presenta un peso molecular especialmente alto. Este peso molecular especialmente alto se encuentra entre 100000 y 200000 g/mol, preferiblemente entre 120000 y 170000 g/mol.

Las capas A, B y C de la lámina protectora según la invención pueden contener además de los componentes descritos sustancias de adición adicionales, tales como, por ejemplo, colorantes, adyuvantes de procesamiento o estabilizadores adicionales.

En el caso del fluoropolímero en la capa A se trata preferiblemente de PVDF, PVF, PETFE (polietilentetrafluoroetileno) o de PFEVE (poli(vinil éter de fluoroetileno)). De manera particularmente preferible, este fluoropolímero es un PVDF mayoritariamente amorfo o uno microcristalino con un velo menor de 5. Resulta especialmente ventajoso que la capa A esté compuesta exclusivamente de PVDF y aditivos opcionales. En el caso de estos aditivos puede tratarse, por ejemplo, de agentes de protección frente a UV, pigmentos, agentes de mateado, estabilizadores o aditivos de protección frente al rayado adicionales. Ejemplos de tipos de PVDF especialmente muy adecuados con un velo correspondientemente reducido son Solef® 9009 de la empresa Solvay y Kynar® 9000HD de la empresa Arkema. El velo se mide para ello en una lámina de fluoropolímero (PVDF) puro de 30 µm de grosor a 23°C según la norma ASTM D1003.

La capa C contiene preferiblemente entre el 5 y el 99% en peso, de manera especialmente preferible entre el 10 y el 60% en peso y de manera particularmente preferible entre el 15 y el 40% en peso de agente de adhesión. Según la invención, el agente de adhesión en la capa C se encuentra como copolímero, que presenta al menos un (met)acrilato y un anhídrido copolimerizable y/o un diácido copolimerizable. De manera especialmente preferible, en el caso del agente de adhesión se trata de un copolímero de MMA, estireno y anhídrido de ácido maleico. A este respecto, ha resultado ser muy ventajosa una composición, que contiene del 5 al 40% en peso, preferiblemente del 8 al 20% en peso de anhídrido de ácido maleico como componente copolimerizado. Un agente de adhesión de este tipo puede producirse en particular por medio de polimerización en sustancia o en disolución.

Sorprendentemente se estableció que una lámina protectora según la invención tampoco tiende a una delaminación tras una exposición a la intemperie a largo plazo, mientras que una lámina, que solo está compuesta por las capas A y C, se delamina en un porcentaje claramente mayor tras una exposición a la intemperie a largo plazo. Esto puede atribuirse, entre otros, al porcentaje de estireno en el agente de adhesión usado. Por consiguiente, en particular resulta sorprendente que pueda usarse el mismo agente de adhesión en la lámina protectora según la invención con una tendencia claramente reducida a la delaminación.

Además puede observarse que las capas A, que están compuestas por un PVDF con un porcentaje (micro)cristalino reducido y con ello con un velo especialmente reducido, en el caso de una coextrusión directa con la composición descrita de la capa C conducen a heterogeneidades de fluidez, que pueden reconocerse como bandas en el producto final. Sorprendentemente se encontró que una lámina protectora según la invención correspondiente con la capa B adicional no presenta estas bandas.

La lámina protectora según la invención puede producirse por medio de laminación, por medio de un procedimiento de colada o - preferiblemente - por medio de coextrusión. Un procedimiento preferido para la producción de la lámina protectora según la invención es una coextrusión de múltiples capas.

En una forma de realización especial, la capa A puede estructurarse adicionalmente en la superficie. Tales estructuras pueden ser, por ejemplo, mayores depresiones, veteados o mateados. En particular, las estructuraciones pueden implementarse por medio de superficies de prensados estructuradas de manera correspondiente, por ejemplo, en forma de placas de metal, durante la compresión de la lámina protectora según la invención sobre un papel impregnado con resina. Con ello, una lámina protectora, que presenta una capa A estructurada de este tipo, es al mismo tiempo también una forma de realización preferida de la presente invención.

Además de la lámina protectora según la invención, también forma parte de la presente invención su uso en forma de un procedimiento para la producción de los HPL, MPL o CPL. En particular, el uso de la lámina protectora según la invención para la producción de los HPL forma parte de la presente invención. En particular, este uso tiene lugar en el marco de un procedimiento, en el que la lámina protectora se prensa sobre papel impregnado con resina de melamina o de fenol, de manera preferible directamente sobre un papel decorativo impregnado con resina de melamina con una presión ≥ 5 MPa a una temperatura $\geq 120^\circ\text{C}$ con un tiempo de ciclo de entre 30 y 100 min.

A este respecto, los papeles impregnados con resina pueden encontrarse en particular en múltiples capas. Están especialmente extendidas formas de realización, en las que varias capas están impregnadas con una resina de fenol y entre estas y la lámina protectora se encuentra al menos una capa, que está impregnada con una resina de melamina. Esta capa está adicionalmente teñida o impresa y con ello representa una capa decorativa. También es posible que como capa decorativa se encuentre una capa delgada de chapa de madera real impregnada con resina de melamina, sobre la que entonces se presiona la lámina protectora.

En el caso de la compresión de la lámina protectora sobre los papeles impregnados con resina son posibles dos variantes. Por un lado, la lámina protectora puede prensarse sobre el HPL, MPL o CPL ya prefabricado, es decir prensado. En esta variante, la compresión puede tener lugar en el plazo de un tiempo menor. Sin embargo, se prefiere que la compresión de las capas de papel individuales y la unión con la lámina protectora tengan lugar en la misma etapa de procedimiento. En esta variante son ventajosos los tiempos de ciclo indicados anteriormente.

Ejemplos

Las pruebas de exposición a la intemperie se realizar en forma de una Xenotest Beta LM de la empresa Atlas según la norma DIN EN ISO 4892-2, método A, ciclo 1. Las evaluaciones ópticas y mecánicas tuvieron lugar tras 0 h, 1000 h, 2500 h, 3333 h, 10000 h y 15000 h.

Alternativamente se realizó un procedimiento acelerado basándose en la norma DIN EN ISO 4892-2, método A, ciclo 1, pero con una temperatura de panel negro de $70^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$, una temperatura de espacio de muestras de $40^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ así como una potencia de irradiación UV de 180 W/m^2 en el rango de longitud de onda de desde 300 hasta 400 nm. Las evaluaciones ópticas y mecánicas tuvieron lugar tras 0 h, 333 h, 833 h, 1666 h, 2500 h, 3333 h y 5000 h.

El velo se determinó según la norma ASTM D1003 a 23°C . Las mediciones para la determinación del velo de los fluoropolímeros tuvieron lugar en una monolámina de $30 \mu\text{m}$ de grosor correspondiente.

Como paquete de estabilizadores de UV se usó una mezcla del 46,3% en peso de Tinuvin® 360, el 18,7% en peso de Sabostab® 119FL y el 35,0% en peso de Tinuvin® 1600.

La producción de los HPL tuvo lugar mediante la compresión simultánea de las capas de papel impregnadas con resina y las láminas protectoras colocadas encima. La capa de núcleo consistía en papeles impregnados con resina de fenol. Entre estas y la lámina protectora se encontraba un papel decorativo impregnado con resina de melamina.

En el caso de los resultados según la tabla 1 se usó un primer HPL. En el caso de los resultados según la tabla 2 se usó un HPL construido de manera análoga, teñido con antracita.

La producción de las láminas protectoras tuvo lugar por medio de coextrusión adaptativa a través del proceso de rodillos de enfriamiento. Alternativamente es concebible una producción a través de una coextrusión de múltiples canales o la combinación de coextrusión adaptativa y de múltiples canales.

Como agente de adhesión se usó un copolímero del 75% en peso de MMA, el 15% en peso de estireno y el 10% en peso de anhídrido de ácido maleico. Este copolímero tenía un peso molecular promedio en peso M_w de aproximadamente 100000 g/mol (determinado por medio de GPC frente a un patrón de PMMA).

Datos generales con respecto al PMMA en las capas B y C: En este caso se utilizaron materiales de matriz con modificadores de la resistencia al impacto. En el caso de los modificadores de la resistencia al impacto se trata de partículas de núcleo-envuelta o de núcleo-envuelta-envuelta. Dado que la envuelta más externa de estas partículas se mezcla en cada caso completamente con el material de matriz, a continuación se atribuyen en cuanto a las composiciones las envueltas en cada caso externas al material de matriz y como modificador de la resistencia al impacto se indica solo el núcleo de una partícula de núcleo-envuelta o el núcleo y la envuelta interna de una partícula de núcleo-envuelta-envuelta. Este porcentaje se denominará a continuación fase blanda. A este respecto, esto comprende también opcionalmente núcleos "duros" en una partícula de núcleo-envuelta-envuelta.

PMMA en la capa B y C: En la capa B y C se utilizó – si no se indica lo contrario – un polímero modificado en cuanto a la resistencia al impacto, que contiene un material de matriz de PMMA del 92,8% en peso de MMA, el 7,3% en peso de acrilato de butilo y el 0,8% en peso de MA, así como la fase blanda de un (met)acrilato de núcleo-(envuelta-)envuelta como modificador de la resistencia al impacto.

En el ejemplo comparativo 1, el material de matriz de PMMA de la capa C consistía a diferencia de esto en el 92% en peso de MMA y el 8% en peso de acrilato de butilo.

En los ejemplos 1 y 2, el material de matriz de PMMA de la capa B consistía en cada caso en el 96% en peso de MMA, el 0,9% en peso de acrilato de etilo y el 3,1% en peso de acrilato de metilo.

Ejemplo comparativo 1:

Capa A: 5 μ m de Kureha KF Polymer T850 (PVDF) con un velo de 11,8

Capa C: capa de 45 μ m de grosor del 51,1% en peso de material de matriz de PMMA, el 20% en peso de agente de adhesión, el 26% en peso de fase blanda y el 2,9% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

El HPL mostraba tras la compresión y una exposición a la intemperie de 3333 h en la Xenotest Alpha-High-Energy una clara pérdida de adherencia entre las capas A y C (delaminación).

Ejemplo comparativo 2:

Capa A: 5 μ m de Solef® 9009 con un velo de 2,98.

Capa C: Capa de 45 μ m de grosor del 59,2% en peso de material de matriz de PMMA, el 15% en peso de agente de adhesión, el 24% en peso de fase blanda y el 1,8% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

El HPL mostraba tras la compresión un claro reflejo azulado.

Ejemplo 1:

Capa A: 5 μ m de Solef® 9009

Capa B: Capa de 40 μ m de grosor del 65,5% en peso de material de matriz de PMMA, el 32,4% en peso de fase blanda de una partícula de núcleo-envuelta-envuelta y el 2,1% en peso de paquete de estabilizadores de UV.

Capa C: Capa de 5 μ m de grosor del 59,2% en peso de material de matriz de PMMA, el 15% en peso de agente de adhesión, el 24% en peso de fase blanda y el 1,8% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

Ejemplo 2:

Capa A: 5 μ m de Solef® 9009

Capa B: Capa de 40 µm de grosor del 65,5% en peso de material de matriz de PMMA, el 32,4% en peso de fase blanda de una partícula de núcleo-envuelta-envuelta y el 2,1% en peso de paquete de estabilizadores de UV.

- 5 Capa C: Capa de 5 µm de grosor del 55,5% en peso de material de matriz de PMMA, el 20% en peso de agente de adhesión, el 22,8% en peso de fase blanda y el 1,7% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

Ejemplo 3:

- 10 Capa A: 5 µm de Solef® 9009

- 15 Capa B: Capa de 40 µm de grosor del 69,4% en peso de material de matriz de PMMA, el 28,5% en peso de fase blanda de una partícula de núcleo-envuelta-envuelta y el 2,1% en peso de paquete de estabilizadores de UV.

- Capa C: Capa de 5 µm de grosor del 55,5% en peso de material de matriz de PMMA, el 20% en peso de agente de adhesión, el 22,8% en peso de fase blanda y el 1,7% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

Ejemplo 4:

- 20 Capa A: 5 µm de Solef® 9009

- 25 Capa B: Capa de 40 µm de grosor del 69,4% en peso de material de matriz de PMMA, el 28,5% en peso de fase blanda de una partícula de núcleo-envuelta-envuelta y el 2,1% en peso de paquete de estabilizadores de UV.

- 30 Capa C: Capa de 5 µm de grosor del 59,2% en peso de material de matriz de PMMA, el 15% en peso de agente de adhesión, el 24% en peso de fase blanda y el 1,8% en peso de paquete de estabilizadores de UV. En el caso del modificador de la resistencia al impacto se trataba de una partícula de núcleo-envuelta.

Tabla de resultados 1

Lámina protectora frente a UV	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 2
"reflejo azulado"	+	+	+	+	-
Prueba de almacenamiento en H ₂ O ^{1.)} 2 h a 100°C	+	+	+	+	- (velo)
Prueba de almacenamiento en H ₂ O 48 h a 65°C	+	+	+	+	+

^{1.)} Comprobación de la adherencia/prueba de corte en rejilla: aprobada

Tabla de resultados 2

Lámina protectora frente a UV	Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp. 1
Exposición a la intemperie Alpha High-Energy tras 3333 h	+	+	+	0	--
Prueba de almacenamiento en H ₂ O ^{1.)} 2 h a 100°C	+	+	+	+	-- (pérdida de adhesión)
Prueba de almacenamiento en H ₂ O 48 h a 65°C	+	+	+	+	+

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Lámina protectora frente a UV, adecuada para la compresión sobre placas estratificadas (HPL), caracterizada porque esta lámina protectora presenta de fuera a dentro las siguientes capas unidas entre sí: una capa A, que contiene un fluoropolímero, una capa de PMMA B, que contiene al menos un estabilizador y/o absorbedor de UV y una capa C, que contiene al menos un agente de adhesión, en cuyo caso se trata de un copolímero, que presenta al menos un (met)acrilato y un anhídrido y/o un diácido, y al menos un poli(met)acrilato, pudiendo comprimirse la capa C con un papel impregnado con resina para dar un HPL y presentando las capas B y C al menos un agente de modificación de la resistencia al impacto.
- 10 2.- Lámina protectora según la reivindicación 1, caracterizada porque la capa A presenta un grosor de entre 1 y 25 μm , la capa B un grosor de entre 15 y 125 μm y la capa C un grosor de entre 1 y 25 μm .
- 15 3.- Lámina protectora según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque las capas B y C presentan en cada caso al menos un estabilizador y/o absorbedor de UV.
- 20 4.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque ambas capas B y C presentan en cada caso un material de matriz de PMMA y agentes de modificación de la resistencia al impacto, y porque en el caso de los agentes de modificación de la resistencia al impacto se trata de partículas de núcleo-envuelta o de núcleo-envuelta-envuelta.
- 25 5.- Lámina protectora según la reivindicación 4, caracterizada porque en el caso del material de matriz de PMMA en la capa B y en el caso del poli(met)acrilato en la capa C se trata en cada caso de un polímero, que se obtiene mediante una polimerización de una composición que consiste en del 80 al 100% en peso de metacrilato de metilo y del 0 al 20% en peso de uno o varios monómeros polimerizables por radicales, etilénicamente insaturados, adicionales, preferiblemente acrilatos de alquilo.
- 30 6.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque las capas B y opcionalmente C para la estabilización frente a UV contienen compuestos HALS y triazinas y/o benzotriazoles.
- 35 7.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque en el caso del fluoropolímero en la capa A se trata de PVDF, PVF, PETFE o de PFEVE.
- 8.- Lámina protectora según la reivindicación 7, caracterizada porque en el caso del fluoropolímero se trata de un PVDF mayoritariamente amorfo con un velo menor de 5 o de un microcristalino con un velo menor de 5.
- 40 9.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque la capa A está compuesta exclusivamente de PVDF y aditivos opcionales.
- 45 10.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque la capa C contiene entre el 5 y el 99% en peso, preferiblemente del 10 al 40% en peso de agente de adhesión.
- 11.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada porque en el caso del agente de adhesión en la capa C se trata de un copolímero de MMA, estireno y anhídrido de ácido maleico.
- 50 12.- Lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada porque la capa A presenta una estructura en el lado externo tras una operación de prensado.
- 13.- Procedimiento para la producción de una lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizado porque la lámina protectora se produce por medio de coextrusión adaptativa o coextrusión de múltiples canales o una combinación de ambos procedimientos.
- 55 14.- Uso de una lámina protectora según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11 para la producción de los HPL, MPL o CPL.
- 15.- Uso según la reivindicación 14, caracterizado porque la lámina protectora se prensa directamente sobre una capa de papel impregnada con resina de melamina.
- 60 16.- Uso según la reivindicación 14 o 15, caracterizado porque la lámina protectora se prensa sobre un papel impregnado con resina de melamina con una presión $\geq 5 \text{ MPa}$ a una temperatura $\geq 120^\circ\text{C}$ con un tiempo de ciclo de entre 30 y 100 min en una prensa.
- 65 17.- Uso según la reivindicación 16, caracterizado porque en la prensa en el lado opuesto a la capa A se encuentra una superficie estructurada.