(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 261 073**

(21) Número de solicitud: 200500910

(51) Int. Cl.:
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 23/08 (2006.01)

(12) PATENTE DE INVENCIÓN B1

(22) Fecha de presentación: **15.04.2005**

(30) Prioridad: **23.02.2005 FR 05 01831**

(43) Fecha de publicación de la solicitud: **01.11.2006**

Fecha de la concesión: **19.10.2007**

(45) Fecha de anuncio de la concesión: **16.12.2007**

(45) Fecha de publicación del folleto de la patente: **16.12.2007**

(73) Titular/es: **ARKEMA**
4-8 cours Michelet
92800 Puteaux, FR

(72) Inventor/es: **Bonnet, Anthony y**
Duc, Sandrine

(74) Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

(54) Título: **Utilización de una película multicapa protectora a base de PVD y de PMMA.**

(57) Resumen:
Utilización de una película multicapa protectora a base de PVD y de PMMA, para la protección de un substrato que desprende compuestos volátiles, y que comprende:
• una capa superficial, que comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado;
• una capa adhesiva, que comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque, caracterizada porque el espesor de la capa superficial está comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de manera más preferente entre 3 y 8 μm y el espesor de la capa adhesiva está comprendido entre 30 y 75 μ, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm.
La invención se refiere, igualmente, a una estructura multicapa que asocia una película multicapa con un material celulósico o lignocelulósico, impregnado con una cola en su superficie o en la masa.

FIG.1



ES 2 261 073 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Utilización de una película multicapa protectora a base de PVD y de PMMA.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a la utilización de una película multicapa a base de un polímero fluorado y de un polímero acrílico, para proteger un substrato que permite evitar la retención de compuestos volátiles por la película multicapa. En particular, la invención se refiere al caso e el que el substrato sea un material termoplástico, principalmente un perfil de PVC o de ABS. La invención se refiere, igualmente, al caso en que el substrato sea un material termoduro, principalmente un poliéster insaturado. La invención se refiere, igualmente, al caso en que el substrato sea un material celulósico o lignocelulósico, impregnado con una cola.

Debido a su resistencia, muy buena, a la intemperie, a las radicaciones y a los productos químicos, las películas de polímero fluorado (principalmente de polifluoruro de vinilideno, PVDF) son utilizadas para la protección de objetos o de materiales. Los materiales pueden ser muy diversos, puede tratarse, principalmente, de materiales termoplásticos o de materiales termoduros. Sin embargo, las películas de polímero fluorado presentan una adherencia intrínseca bastante baja, de manera que es necesario aplicar entre la película y el substrato, a ser protegido, una composición adhesiva, que está constituida por un polímero acrílico o por una mezcla de polímero acrílico y de polímero fluorado. Esta composición es coestruida con el polímero fluorado para formar una película bicapa y, a continuación, esta película se fija sobre el substrato por ejemplo por prensado en caliente. También se puede disponer la película bicapa en un molde, estando dispuesta la capa de polímero fluorado contra la pared del molde y, a continuación, inyectar en el molde el precursor del material termoduro y, a continuación, se provoca la reticulación para obtener un material termoduro de PVDF.

Para evitar la deslaminación de la película multicapa, es necesario que la composición adhesiva conserve un buen comportamiento termomecánico y que mantenga una buena adherencia en condiciones de utilización cuando la película y el substrato sean solicitados mecánicamente, incluso a una temperatura mayor que 40ºC.

Además, la película multicapa debe conservar un aspecto superficial bonito una vez aplicada sobre el substrato. Por lo tanto, debe recubrir perfectamente al substrato sin que haya defectos en la interfase entre la película y el substrato. de este modo, en el caso del PVC o del ABS, principalmente en cado de perfiles de PVC, se aplica, a veces, un disolvente clorado (tricloroacetato por ejemplo) con el fin de limpiar la superficie. Una parte del disolvente puede ser retenida en el material y, a continuación, desprenderse, en estado de vapor, poco a poco, una vez que la película multicapa haya sido aplicada. En el caso de la protección de los materiales termoduros, por ejemplo, de las resinas de poliésteres insaturados o de las resinas fenólicas, la formación del material termoduro se hace en caliente y va acompañada, frecuentemente, por el desprendimiento de compuestos volátiles. Por ejemplo, en el caso de una resina poliéster insaturada, un poliéster insaturado se diluye en el monómero con instauración etilénica para ajustar la viscosidad de la mezcla. El monómero sirve a la vez de disolvente del poliéster y de agente de reticulación (o de endurecimiento). El monómero con instauración etilénica es susceptible de ser liberado cuando la resina es calentada. Otro ejemplo en el caso de un material termoduro es el de las resinas fenólicas que liberan agua durante la formación en caliente de la resina.

Finalmente, puede citarse el caso de la protección de los materiales celulósicos (por ejemplo de madera, panel de madera aglomerada o de papel,...) previamente impregnados con una cola susceptible de liberar compuestos volátiles (por ejemplo una cola de tipo hot-melt -termofusible- o una cola en dispersión o en solución en agua).

La solicitante ha encontrado que una película multicapa, que comprende:

- una capa superficial, que comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado;
- una capa adhesiva, que comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque,

caracterizada porque el espesor de la capa superficial está comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de manera más preferente entre 3 y 8 μm y el espesor de la capa adhesiva está comprendido entre 30 y 75 μ, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm,

permite proteger eficazmente al substrato que recubre, sin presentar limitaciones y evitando el problema de la retención de los compuestos volátiles.

Estado de la técnica y problema técnico

La patente US 4 226 904 describe el revestimiento de una placa de PMMA con una película multicapa de PVDF, cuyo espesor es, como máximo, la décima parte del espesor de la placa.

La patente US 4 317 860 describe el revestimiento de materiales termoplásticos tales como el ABS o el PVC con una película bicapa PVDF/PMMA. El espesor de la capa de PVDF varía desde 10 μm hasta algunas centenas de μm. El de la capa de PMMA varía desde algunas μm hasta 200 μm. El espesor de las capas de PVDF en los ejemplos son del orden de 75-100 μm.

La patente US 4 364 886 describe un substrato de ABS o de material termoduro a base de poliéster insaturado, recubierto con una película de PVDF, estando dispuesto un adhesivo entre el PVDF y el substrato. Este adhesivo es PMMA o bien una mezcla en peso de 30% de PMMA, de 40% de un elastómero acrílico, de 25% de ABS y de 5% de una mezcla de óxido de cinc y de sulfuro de cinc. Los espesores de las capas de PVDF en los ejemplos son del orden de 75-100 μm.

La patente US 5 242 976 describe una composición coextruible con PVDF para que se adhiera sobre substratos. La composición es una mezcla en peso de 27 hasta 50% de PMMA, de 17 hasta 36,5% de PVDF y de 25 hasta 47,45% de un elastómero acrílico. En todo este estado de la técnica anterior, citado anteriormente, no se ha hecho mención a los aditivos anti UV en la composición adhesiva.

La patente US 4 364 886 describe un substrato de ABS o de poliéster insaturado recubierto con una película de PVDF, estando dispuesto un adhesivo entre el PVDF y el substrato. Este adhesivo es una mezcla e peso de 30% de PMMA, de 40% de un elastómero acrílico y de 30% de ABS.

La patente US 4 415 519 describe un substrato de ABS o de PVC recubierto con una película de PVDF, estando dispuesto un adhesivo entre el PVDF y el substrato. Este adhesivo puede ser PMMA o bien una mezcla en peso de 40% de PMMA, 30% de PVDF y 30% de ABS o incluso una mezcla en peso de 30% de PMMA, de 40% de un derivado poliacrilico y de 30% de abs. El espesor de la capa de PVDF varía desde 10 μm hasta algunas centenas de μm. El de la capa de PMMA varía desde algunas μm hasta 200 μm. El espesor de las capas de PVDF en los ejemplos son del orden de 75-100 μm.

La patente EP 733475 B1 describe substratos revestidos con PVDF, comprendiendo la estructura, sucesivamente, el substrato, una capa adhesiva, una capa de PVDF que se ha hecho opaca a los UV y a la radiación visible y una capa de PVDF. La capa opaca de PVDF se obtiene por adición al PVDF de un producto elegido entre los óxidos metálicos, los pigmentos y las benzofenonas. Los ejemplos ilustran, únicamente, PVDF cargado con 15% en peso de óxido de cinc. Los espesores de las capas van desde 10 hasta 200-300 μm. En los ejemplos, los espesores den del orden de 50-100 μm.

La solicitud EP 1388414 describe la utilización de una película monocapa de PMMA o de una película bicapa de PMMA/PVDF para revestir un panel multicapa, estando aplicada la película contra una capa sobre la cual se ha depositado una resina fenólica. No han sido precisados los espesores de las dos capas de la película de PMMA/ PVDF. Tampoco se ha precisado que esté presente en la película un aditivo anti UV.

La solicitud EP 1405872 describe una película multicapa a base de PVDF, de PMMA o su mezcla para recubrir objetos de material termoduro. La capa adhesiva tiene un espesor entre 10 y 100 μm y la capa externa tiene un espesor entre 2 y 50 μm. Los ejemplos no mencionan un espesor preciso.

En la literatura, ninguna composición o película hace mención a los problemas relacionados con el desprendimiento de compuestos volátiles que puedan perjudicar el aspecto superficial de la película.

Figuras

La figura 1 representa, en vista transversal, una película multicapa 1, según la invención, que recubre un perfil 2 de materia plástica (PVC, ABS).

La figura 2 representa, en vista transversal, un panel multicapa 3 (denominado también plancha "sándwich") a base de material celulósico o lignocelúlósico. El panel multicapa 3 comprende un alma de papel kraft, impregnado con una resina fenólica 6, una capa de madera 5 y una capa de cola 4. la película multicapa 1 según la invención está aplicada sobre la capa de cola 4.

La figura 3 representa, en vista transversal, un panel multicapa 7, a base de material celulósico o lignocelulósico. El panel multicapa 7 comprende un alma de papel kraft impregnado con una resina fenólica 6, dos caspas de madera 5 y 5' y dos capas de cola 4 y 4'. Según la invención se han aplicado dos películas multicapa 1 y 1', respectivamente, sobre las capas de cola 4 y 4'.

La figura 4 representa, en vista transversal, un panel de madera aglomerada 8, recubierto con una película multicapa 1 según la invención. El panel de madera aglomerada comprende copos o fibras de madera compactados y enlazados entre sí por medio de una cola.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a la utilización de una película multicapa para proteger un substrato que desprenda compuestos volátiles y que comprende:

- una capa superficial, que comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado;

- una capa adhesiva, que comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti W y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque,

caracterizada porque el espesor de la capa superficial está comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de manera más preferente entre 3 y 8 μm y el espesor de la capa adhesiva está comprendido entre 30 y 75 μ, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm.

La película puede comprender una capa pelable de protección dispuesta por el lado de la capa superficial, es decir por el lado opuesto al de la capa adhesiva. esta capa se pela después de la fijación de la película sobre el substrato.

La película multicapa según la invención presenta una buena resistencia a la intemperie, a las radicaciones, a los productos químicos y al arañado, a pesar de un pequeño espesor de la capa superficial. Además, presenta una buena adherencia sobre el substrato a proteger, de manera que tiene poca tendencia de deslaminarse. Finalmente, permite evitar la formación de burbujas en la interfase entre la película y el substrato.

El substrato puede ser termoplástico tal como un perfil de PVC o de ABS. También, puede tratarse de un material termoduro, tal como un poliéster insaturado. Del mismo modo, puede tratarse de un material celulósico o lignocelulósico impregnado con una cola.

La invención se refiere, también, a una estructura multicapa, que comprende, en el orden indicado, un material celulósico o lignocelulósico, impregnado con una cola en su superficie o en la masa / una capa adhesiva / una capa superficial, en la que:

- la capa superficial comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado con un espesor comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de forma más preferente entre 3 y 8 μm; y

- la capa adhesiva comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque, con un espesor comprendido entre 30 y 75 μm, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm.

Descripción detallada de la invención

Con relación al polímero fluorado, se designa así a cualquier polímero que tenga en su cadena al menos un monómero elegido entre los compuestos que contengan un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene, directamente enlazado con este grupo vinilo, al menos un átomo de flúor, un grupo flúoralquilo o u grupo fúoralcoxi.

A título de ejemplo de monómero, se puede citar el fluoruro de vinilo; el fluoruro de vinilideno (VDF); el triflúoretileno (VF_3); el clorotriflúoretileno (CTFE); el 1,2-diflúoretileno; el tetraflúoretileno (TFE); el hexaflúorpropileno (HFP); los perflúor(alquil vinil) éteres tales como el perflúor(metilvinil)éter (PMVE), el perflúor(etil vinil) éter (PEVE) y el perflúor(poli vinil)éter (PPVE); el perflúor(1,3-dioxol); el perflúor(2,2-dimetil-1,3-dioxol) (PDD); el producto de la fórmula CF_2=$CFOCF_2CF(CF_3)OCF_2CF_2X$ en la que X es SO_2F, CO_2H, CH_2OH, CH_2OCN o CH_2OPO_3H; el producto de la fórmula CF_2=$CFOCF_2CF_2SO_2F$; el producto de la fórmula $F(CF_2)_nCH_2OCF$=CF_2 en la que n es 1, 2, 3, 4 ó 5; el producto de fórmula R_1CH_2OCF=CF_2 en la que R_1 es hidrógeno o $F(CF_2)_z$ y z toma valores de 1, 2, 3 ó 4; el producto de la fórmula R_3OCF=CH_2 en la que R_3 es $F(CF_2)_z$- y z es 1, 2, 3 ó 4; el perflúorbutil etileno (PFBE); el 3,3,3-triflúorpropeno y el 2-triflúormetil-3,3,3-triflúor-1-propeno.

El polímero fluorado puede ser un homopolímero o un copolímero, puede comprender, también, monómeros no fluorados, tal como el etileno.

A título de ejemplo, el polímero fluorado se elige entre:

- los homopolímeros y los copolímeros del fluoruro de vinilideno (VDF) que contengan, preferentemente, al menos 50% en peso de VDF, eligiéndose el comonómero entre el clorotriflúoretileno (CTFE), el hexaflúorpropileno (HFP), el triflúoretileno (VF_3) y el tetraflúoretileno (TFE),

- los homopolímeros y los copolímeros del triflúoretileno (VF_3),

- los copolímeros y, principalmente, los terpolímneros, que asocian los restos de los motivos clorotrifluóretileno (CTFE), tetrafluóretileno (TFE), hexafluórpropileno (HFP) y/o etileno y, eventualmente, motivos VDF y/o VF_3.

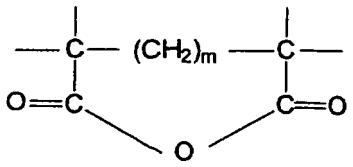
Ventajosamente, el polímero fluorado es poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) homopolímero o copolímero. Preferentemente, el polímero fluorado es un PVDF que contiene, en peso, al menos 50% de VDF, de una manera más preferente, al menos 75% y de una manera aún más preferente al menos 85%. El comonómero, que está asociado ventajosamente con el VDF, es el HFP.

Ventajosamente, el PVDF tiene una viscosidad que va desde 100 Pa.s hasta 2.000 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230ºC, con un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} por medio de un reómetro capilar. En efecto, estos PVDF estén perfectamente adaptados para la extrusión y para la inyección. Preferentemente, el PVDF tiene una viscosidad que va desde 300 Pa.s hasta 1.200 Pa.s, midiéndose la viscosidad a 230ºC, con un gradiente de cizallamiento de 100 s^{-1} por medio de un reómetro capilar. De este modo, los PVDF comercializados bajo las referencias KYNAR® 710, 720 ó 740 están perfectamente adaptados para esta formulación, del mismo modo que los PVDF comercializados bajo las referencias KYNARFLEX® 2802, 2800, 2850º 3120.

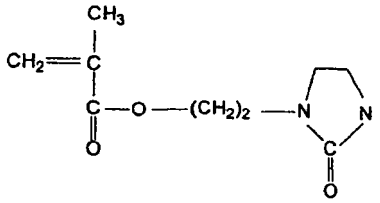
Con relación al polímero acrílico, se designa así a un homopolímero o copolímero del metacrilato de metilo, que contenga, al menos, 50% en peso de metacrilato de metilo. A título de ejemplo de comonómero, se pueden citar los (metacrilatos de alquilo, el acrilonitrilo, el butadieno, el estireno, el isopreno. Ejemplo de (metacrilatos de alquilo están descritos en la publicación KIRK-OTHOMER, Enciclopedia of chemical technology, 4ª edición, en el volumen 1, páginas 292-293 y en el volumen 16, páginas 475-478.

Ventajosamente, el polímero acrílico puede contener, en peso, desde 0 hasta 20%, preferentemente desde 5 hasta 15% de al menos otro (met)acrilato de alquilo elegido entre el acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met) acrilato de butilo y/o el (met)acrialto de 2-etil hexilo.

Con el fin de promover la adherencia, el polímero acrílico puede estar funcionalizado, es decir que contiene monómeros portadores de funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido o ureido. Estas funciones pueden ser introducidas por injerto en extrusora o en solución o, mejor aún, por copolimerización con el metacrilato de metilo. Cuando se trate de funciones ácidos, estás serán, ventajosamente, una función ácido aportada por el comonómero ácido acrílico o metacrílico. Dos funciones ácido acrílico contiguas pueden deshidratarse para formar una función anhídrido según la fórmula siguiente, en la que m toma los valores 0 ó 1.



En el caso de la función ureido, ésta puede ser aportada por el metacrilato siguiente:



Si el polímero acrílico está funcionalizado, éste comprenderá, en peso, desde 0,5 hasta 15% preferentemente desde 1 hasta 10% de monómeros portadores de funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido o ureido.

El MVI (melt index o índice de fluidez en volumen en estado fundido) del PMMA puede estar comprendido entre 2 y 15 cm^3/10 min, medido a 230ºC bajo una carga de 3,8 kg.

Con relación al aditivo anti UV, este tipo de aditivo es conocido por el técnico en la materia y se ha descrito, por ejemplo, en la publicación US 5 256 472. Se utiliza, ventajosamente, un benzotriazol, una benzofenona o un aditivo anti UV del tipo ácido oxálico. De este modo se utiliza, preferentemente, un aditivo anti UV, que tenga una baja volatilidad. A título de ejemplo, se puede utilizar el Tinuvin® 213 o el Tinuvin® 109 y, de forma preferible, el Tinuvin® 234 de la sociedad Ciba Speciality Chemicals. Ventajosamente, la proporción de aditivo anti UV en la capa de adhesivo es del 1 hasta el 10% (es decir desde 1 hasta 10 partes de aditivo anti UV por cada 100 partes de capa adhesiva).

De forma más específica, citaremos a título de ejemplos de aditivos anti UV siguientes: 2-[3,5-di-(α-dimetilbencil-2-hidroxifenil] benzotriazol, 2-[3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil] benzotriazol, 2-(3-t-butil-5-metil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-t-butil-2-hidroxifenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(3,5-di-t-amil-2-hidroxifenil)benzotriazol, bisanilida del ácido 2-etoxi-2'-etil oxálico, bisanilida del ácido 2-etoxi-5-t-butil-2'-etil oxálico, 2-hidroxi-4-n-octoxi benzofenona, sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), sebacato de bis(1,2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), dimetil-2-(4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidil) éter, 1-[2-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi]-2,2,6,6-tetrametil piperidina.

Con relación al modificante al choque, se designan así los elastómeros acrílicos a base de, al menos, un monómero elegido entre el acrilonitrilo, los (met)acrilatos de alquilo y los core-shell (núcleo-corteza). Un aditivo de tipo núcleo-corteza se presenta en forma de partículas finas, que tienen un núcleo de elastómero y, al menos, una corteza termoplástica, siendo el tamaño de las partículas, e general, menor que la μm y, ventajosamente, está comprendido entre 50 y 300 nm. A título de ejemplo de núcleo, se pueden citar los homopolímeros del isopreno o del butadieno, los copolímeros del isopreno con, como máximo, un 30% en moles de un monómero vinílico y los copolímeros del butadieno con, como máximo, 30% en moles de un monómero vinílico. El monómero vinílico puede ser el estireno, un alquilestireno, el acrilonitrilo o un (met)acrilato de alquilo, otra familia de núcleos está constituida por los homopolímeros de un (met)acrilato de alquilo y los copolímeros de un (met)acrilato de alquilo con, como máximo, 30% en moles de un monómero elegido entre otro (met)acrilato de alquilo y un monómero vinílico. El (met)acrilato de alquilo es, ventajosamente, el acrilato de butilo.

El monómero vinílico puede ser el estireno, un alquilestireno, el acrilonitrilo, el butadieno o el isopreno. El núcleo del copolímero núcleo puede estar reticulado total o parcialmente. Es suficiente añadir monómeros al menos difuncionales en el transcurso de la preparación del núcleo, estos monómeros pueden elegirse entre los ésteres poli(met) acrílicos de polioles tales como el di(met)acrilato de butileno y el trimetacrilato de trimetilol propano. Otros monómeros difuncionales son, por ejemplo, el divinilbenceno, el trivinilbenceno, el acrilato de vinilo y el metacrilato de vinilo. También se puede reticular el núcleo introduciendo en el mismo, por injerto o como monómero durante la polimerización, monómeros funcionales insaturados tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados. A título de ejemplo ase pueden citar el anhídrido maléico, el ácido (met)acrílico y el metacrilato de glicidilo.

La corteza o las cortezas son homopolímeros del estireno, de un alquilestireno o del metacrilato de metilo o copolímeros que comprenden al menos 70% en moles de uno de estos monómeros precedentes y al menos un comonómero elegido entre los otros monómeros precedentes, otro (met)acrilato de alquilo, el acetato de vinilo y el acrilonitrilo. La corteza puede ser funcionalizada introduciendo en la misma, por injerto o como comonómero durante la polimerización, monómeros funcionales insaturados tales como anhídridos de ácidos carboxílicos insaturados, ácidos carboxílicos insaturados y epóxidos insaturados. Se pueden citar, a título de ejemplo, el anhídrido maleico, el ácido (met) acrílico y el metacrilato de glicidilo.

A título de ejemplo, se pueden citar copolímeros núcleo-corteza que tengan una corteza de poliestireno y copolímeros núcleo-corteza que tengan una corteza de PMMA. Igualmente, existen copolímeros núcleo-corteza que tienen dos cortezas, una de poliestireno y la otra, en el exterior, de PMMA. Ejemplos de modificantes al choque así como su procedimiento de preparación están descritos en las patentes siguientes: US 4 180 494, US 3 808 180, US 4 096 202, US 4 260 693, US 3 287 443, US 3 657 391, US 4 299 928, US 3 985 704 o US 5 773 520.

A título de ejemplo de modificante al choque, se puede citar aquel que está 1 constituido por (i) desde 75 hasta 80 partes de un núcleo, que comprende, en moles, al menos 93% de butadieno, 5% de estireno y 0,5 hasta 1% de divinilbenceno y por (ii) desde 25 hasta 20 partes de dos cortezas esencialmente con el mismo peso, una de ellas, interior, de poliestireno, y las otra, exterior, de PMMA.

A título de otro ejemplo, se pueden citar aquellos que tienen un núcleo de poli(acrilato de butilo) o de copolímero de acrilato de butilo y butadieno y una corteza de PMMA.

Todos estos modificantes al choque de tipo núcleo-corteza se denominan, a veces, blando/duro debido al núcleo de elastómero. Existen, también, otros tipos de modificantes al choque de tipo núcleo corteza tales como los duro/blando/duro, es decir que tienen, en este orden, un núcleo duro, una corteza blanda y una corteza dura. Las partes duras pueden estar constituidas por polímeros dela corteza de los blandos/duros precedentes y la parte blanda puede estar constituida por los polímeros del núcleo de los bandos/duros precedentes. Se pueden citar, por ejemplo, estos constituyentes en este orden:

- por un núcleo de copolímero del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo,
- por una corteza de copolímero del acrilato de butilo y del estireno,
- por una corteza de copolímero del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo.

Existen, además, otros tipos de modificantes al choque de tipo núcleo corteza tales como los duros (el núcleo)/blandos/semiduros. Con relación a los precedentes, la diferencia reside en la corteza exterior "semidura", que está constituida por dos cortezas: una intermedia y la otra externa. la corteza intermedia es un copolímero del metacrilato de

metilo, del estireno y de, al menos, un monómero elegido entre los acrilatos de alquilo, el butadieno y el isopreno. La corteza externa es un PMMA homopolímero o copolímero. Se pueden citar, por ejemplo, los que están constituidos, por ejemplo, en el orden indicado:

- por un núcleo de copolímero del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo, por una corteza de copolímero del acrilato de butilo y del estireno,
- por una corteza de copolímero del metacrilato de metilo, del acrilato de butilo y del estireno,
- por una corteza de copolímero del metacrilato de metilo y del acrilato de etilo.

A título de ejemplo de modificante al choque de tipo núcleo-corteza, citaremos el DURASTRNGTH® dela sociedad ARKEMA.

El modificante al choque mejora la calidad de la adherencia, da un mejor comportamiento mecánico a la película y asegura la flexibilidad de la capa adhesiva.

Con relación a la capa superficial, ésta comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente, desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado. Con el fin de asegurar una protección óptima, la capa superficial puede estar constituida únicamente por polímero fluorado (100%), principalmente tan solo por PVDF homopolímero o copolímero.

La capa superficial presenta un espesor comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de manera aún más preferente entre 3 y 8 μm.

De manera sorprendente, a pesar del pequeño espesor de la capa superficial, se mantiene la función de protección de ésta y, sin embargo, permite evitar le problema de la retención de los compuestos volátiles.

Con relación a la capa adhesiva, ésta comprende en peso desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque.

Preferentemente, la capa adhesiva no comprende polímero fluorado con el fin de mantener in buen comportamiento termomecánico. La capa adhesiva comprende, en este caso, en peso desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque.

Del mismo modo puede considerarse la inexistencia del modificante al choque en la capa adhesiva, principalmente para evitar el fenómeno del blanqueo, que se produce, a veces, cuando está presente un modificante al choque. La capa adhesiva comprende, en este caso, en peso desde 90 hasta 99% de un polímero acrílico y desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV. El polímero acrílico comprende, en este caso, un contenido en uno o varios comonómeros, adaptado para obtener una flexibilidad suficiente, de manera típica desde 5 hasta 15% de, al menos, un m(met)acrilato de alquilo, elegido preferentemente entre el acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de butilo y/o el 2-etil hexilo.

La capa adhesiva presenta un espesor comprendido entre 30 y 75 μm, preferentemente entre 30 y 60 μm, de una manera más preferente entre 30 y 50 μm.

Con relación a la eventual capa pelable de protección, ésta es una capa provisional, dispuesta contra la capa superficial y que permite protegerla durante las etapas de manutención de la película y durante su aplicación sobre el substrato. Esta capa protectora permite mantener o promover un estado superficial dado. De este modo, esta capa podrá ser lisa o rugosa, según el estado superficial deseado. Esta capa evita la utilización de agente de desmoldeo susceptible de degradar el estado superficial de la película multicapa. Esta capa presenta, por ejemplo, un espesor comprendido entre 10 y 150 μm y, preferentemente desde 50 hasta 100 μm. Los materiales utilizables para realizar esta capa pueden elegirse entre: (i) los poliésteres saturados, tales como el PET, el PBT, los copoliésteres y los poliéteresteres, (ii) las poliolefinas homopolímeras o copolímeras, tales como los polietilenos y los polipropilenos, (iii) las poliamidas o (iv) los PVC. A título de ejemplo se puede citar el PET vendido bajo la marca MYLAR® por la sociedad DuPont. Esta capa puede contener diferentes cargas, como el TiO_2, la sílice, el caolín, el carbonato de calcio, pepitas de aluminio y sus derivados. Igualmente, se puede utilizar una capa pelable espesa, por ejemplo de varios mm o incluso de hasta 10 ó 20 mm. En este caso, ésta no es pelable en el sentido propio, sino provisional. Es decir, que no se adhiere al PVDF sino que sirve de soporte.

Con relación al substrato, que está protegido por la película multicapa según la invención, éste puede ser un material termoplástico o un material termoduro. Puede tratarse, también, de un material celulósico o lignocelulósico impregnado con una cola.

El material termoplástico puede ser, principalmente, de PVC o de ABS (copolímero **A**crilonitrilo-**B**utadieno-Estiren). De una manera más particular, se trata de PVC o de ABS en forma perfilada, impregnada con disolvente, por ejemplo I tricloroacetato. Así pues, se obtiene una estructura multicapa del tipo materia termoplástico/capa adhesiva/capa superficial, principalmente PVC impregnado con disolvente/capa adhesiva/capa superficial.

La película multicapa se aplica sobre el material termoplástico según las técnicas conocidas por el técnico en la materia, por ejemplo por laminación o por comprensión en caliente.

El material termoduro puede resultar de la reacción de un poliéster insaturado con un disolvente reactivo, como enseña las publicaciones WO 03/035754, JP 61057644. Este tipo de material es utilizado en todo tipo de aplicaciones de la vida cotidiana (interruptores, cafeteras eléctrica, tostadores de pan, piezas de carrocería automóvil,...). A título de ejemplo, se pueden citar los materiales que resultan de la reacción de copolimerización por medio de radicales entre un disolvente reactivo, de manera general el estireno, el vinil tolueno o un monómero acrílico, y dobles enlaces fumáricos incluidos en los prepolímeros poliéster (que se denomina insaturado por este motivo). Los prepolímeros poliéster insaturados resultan de una poliesterificación entre diácidos o anhídridos de ácido y polioles. La copolimerización por medio de radicales entre el prepolímero insaturado y el disolvente reactivo es iniciada por medio de un iniciador por medio de radicales (peróxido) o por un par luz/fotoiniciador.

El material termoduro puede resultar, también, de la reacción de una resina viniléster con un disolvente reactivo. La resina viniléster procede de la condensación de epóxido con un ácido acrílico o metacrílico. También puede resultar de la reacción de una mezcla de prepolímero poliéster y de una resina viniléster con un disolvente reactivo.

Los materiales termoduros, a base de poliéster insaturado o de resina viniléster, están descritos en la enciclopedia Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, VCH publishers, 5ª edición , volumen A21, páginas 217-251.

Así pues, se obtiene una estructura multicapa del tipo material termoduro/capa adhesiva/capa superficial, principalmente poliéster insaturado susceptible de liberar disolvente reactivo/capa adhesiva/capa superficial.

La película multicapa es aplicada sobre el material termoduro según las técnicas conocidas por el técnico en la materia, por ejemplo por laminación o por compresión en caliente. Se puede emplear, también, la técnica de sobremoldeo. Para hacer esto, se dispone la película multicapa en un molde, estando dispuesta la capa superficial contra la pared del molde, y a continuación se inyecta el precursor del material termoduro en el molde (es decir por el lado de la capa adhesiva) y a continuación se provoca la reticulación para obtener un material termoduro revestido con la película multicapa. Se designa precursor a la composición completa con los ingredientes necesarios para la reticulación y las cargas eventuales tales como, por ejemplo las fibras de vidrio o de carbonato de calcio.

Si el molde es de forma simple, la inyección del precursor del material termoduro es suficiente para aplicar la película multicapa contra la pared del molde, utilizándose entonces la película tal como ha sido obtenida. Si el molde es de forma más complicada, para evitar tensiones en la película y para asegurar un buen contacto de la película con las paredes del molde, es necesario, a veces, preconformar la película por termoconformación antes de introducirla en el molde. Puede utilizarse otro molde con la misma forma y se termoconforma la película por medio de una pieza que tenga la misma forma pero en positivo, igualmente puede utilizarse el mismo molde que sirve para la inyección del substrato. También, para condiciones intermedias de las precedentes, puede no efectuarse la termoconformación, sino colocar la película tal cual en el molde y aplicar la película sobre la pared del molde por medio de aire comprimido por el lado que se inyecta el precursor del material termoduro. Igualmente puede hacerse el vacío por el otro lado de la película para aplicarla contra la pared del molde. A continuación se provoca la reticulación para obtener un material termoduro recubierto con la película multicapa.

La película multicapa puede servir, también, para recubrir un material celulósico o lignocelulósico impregnado con una cola.

Así pues, se obtiene una estructura multicapa, que comprende, en el orden indicado, un material celulósico o lignocelulósico impregnado con una cola en su superficie o en la masa/una capa adhesiva/una capa superficial en la que:

- la capa superficial comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente, desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado, con un espesor comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de una manera más preferentes, entre 3 y 8 μm; y

- la capa adhesiva comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque con un espesor comprendido entre 30 y 75 μm, preferentemente entre 30 y 60 μm, de una manera más preferente entre 30 y 50 μm.

El material celulósico o lignocelulósico puede ser madera, papel o cartón. Puede tratarse de virutas o fibras de madera, que han sido compactadas para obtener un producto más compacto, que forme un panel aglomerado.

La cola puede ser una cola hot-melt (termofusible) por ejemplo a base de copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), a base de poliamida o de una polialfaolefina. Este tipo de colas es susceptible de desprender compuestos volátiles, por ejemplo, restos de disolvente o de monómeros.

Preferentemente, se trata de una cola obtenida mediante la condensación de compuestos reactivos tales como la urea, el formaldehído, un fenol o la melamina. Este tipo de cola está perfectamente adaptado a los materiales

celulósicos o lignocelulósicos (buena adherencia y facilidad de aplicación). De este modo, puede tratarse de una cola de tipo urea-formol (resina UF), melamina-formaldehído (resina MF), fenol-formaldehído (resina PF), melamina-urea-formaldehído (resina MUF), melamina-urea-fenol-formaldehído (resina MUPF), fenol-formaldehído-urea (de tipo Resol o Novolaca por ejemplo). El técnico en la materia implicado en el encolado de los materiales celulósicos sabe como adaptar las recetas de fabricación de estas colas según la aplicación considerada. Podrá hacerse referencia, para mayores detalles sobre este tipo de colas a Ullmann's Encyclopaedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, volumen A28, páginas 325 y volumen A2, páginas 116-141.

Este tipo de cola se obtiene por medio de una reacción de policondensación mas o menos pronunciada (que forma, por lo tanto, un condensado o un precondensado), que puede proseguirse una vez impregnada sobre el material celulósico o lignocelulósico. Este tipo de colas es susceptible de desprender agua procedente bien de la reacción de policondensación propiamente dicha o bien agua que sirve para diluir el formaldehído. La cola puede ser vendida, también, dispersada en agua y ser aplicada en forma de dispersión sobre el material celulósico o lignocelulósico. Además del agua, pueden desprenderse, también, de este tipo de cola otros compuestos volátiles, tal como el fenol, por ejemplo.

La cola puede estar impregnada en la superficie del material celulósico o lignocelulósico, por ejemplo puede tratarse de una hoja de papel kraft recubierta sobre su superficie con una capa de cola. La cola puede estar impregnada, también, en la masa del material celulósico o lignocelulósico como ocurre en el caso, por ejemplo, de un panel de madera aglomerada. Se entiende por impregnación en la masa el hecho de utilizar cola como aglutinante de partículas de material celulósico o lignocelulósico. De este modo, por ejemplo, un panel aglomerado es fabricado por prensado en caliente de una masa de virutas de madera, de fibras de madera o de otra materia lignocelulósica en mezcla con una cola, principalmente una cola de urea-formaldehído o de melamina-urea-formaldehído. Las temperaturas de prensado son, generalmente, de 100 hasta 200ºC aproximadamente con el fin de obtener una buena adherencia de las virutas en un plazo de fabricación aceptable, empleándose presiones elevadas de hasta 150 kg/cm^2.

La película multicapa es aplicada sobre el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie o en la masa. Se obtiene, por lo tanto, una estructura multicapa, que comprende, en el orden indicado, el material celulósico o lignocelulósico/una capa de cola/la capa adhesiva/la capa superficial o bien una estructura multicapa, que comprende, en el orden indicado, el material celulósico o lignocelulósico impregnado con cola en la masa/la capa adhesiva/la capa superficial. Las capas, adhesiva y superficial, son aquellas que han sido definidas previamente, comprendidas en todas las variantes.

Las diferentes capas de la estructura multicapa se adhieren entre sí. Sin que quede excluido el que esté dispuestos un motivo o pigmentos sobre el material celulósico o lignocelulósico.

Como se enseña, por ejemplo, en los documentos EP 1388414 y EP 1199157 o también en US 6 451 444 B1, los paneles multicapa (denominados también panchas "sándwich"), que son utilizados como paneles de decoración exterior, integran una estructura multicapa de este tipo. Un panel multicapa se obtiene apilándose capas de papel y/o de papel kraft impregnadas de cola, frecuentemente de tipo fenol-formaldehído. Una capa coloreada o que presenta un motivo impregnado de resina de melamina-formaldehído, está dispuesta en la superficie del panel. El panel se termina sometiéndolo a una fuerte presión (varias toneladas), en caliente (120-160ºC) durante un periodo de tiempo del orden de 20-60 minutos (también se habla de paneles HPL por High Pressure Laminate -laminados a alta presión-).

A título de ejemplo, un panel multicapa comprende, en el orden indicado, un alma de papel kraft impregnado con una cola, por ejemplo de tipo fenólica, una capa de madera y una estructura multicapa tal como se ha definido mas arriba. La cola es una cola para madera, obtenida por policondensación. Puede tratarse de una resina de tipo UF, MF, PF, MUF, MUPF o fenol-formaldehído-urea. Para este tipo de panel se utiliza, frecuentemente, una cola de tipo Resol, obtenida por la reacción de un fenol con un aldehído en medio alcalino con una relación molar de fenol/aldehído entre 1:1 y 1:4.

Así pues, se tiene un panel multicapa que comprende, en el orden indicado:

Un alma de papel kraft impregnado con una cola/una capa de madera/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/la película multicapa, es decir un alma de papel kraft impregnado con una cola/una capa de madera/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/una capa adhesiva/una capa superficial. Preferentemente, el material celulósico o lignocelulósico es una hoja de papel kraft.

Otro ejemplo de panel multicapa, esta vez con estructura simétrica, comprende, en el orden indicado:

la película multicapa/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/una capa de madera/un alma de papel kraft impregnado con una cola/una capa de madera/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/la película multicapa, es decir una capa superficial/una capa adhesiva/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/una capa de madera/un alma de papel kraft impregnado con una cola/una capa de madera/el material celulósico o lignocelulósico impregnado con la cola en su superficie/una capa adhesiva/una capa superficial.

En el caso de un panel multicapa, los compuestos volátiles, que pueden quedar retenidos por la película multicapa, pueden proceder de la capa de cola. Sin embargo, no se excluye que puedan proceder de otras capas que migren hacia la superficie (por ejemplo del alma de papel kraft hacia la superficie).

En el caso de un material celulósico o lignocelulósico,, principalmente en el caso de un panel multicapa, la película multicapa es aplicada por compresión en caliente. La compresión se hace bajo una presión comprendida, generalmente, entre 2 y 30 MPa, y en caliente a una temperatura comprendida, generalmente, entre 100 y 180ºC.

Ejemplos

El PVDF utilizado para los ejemplos es un KYNAR 740 dela sociedad ARKEMA. El PMMA utilizado es un Oroglas BS-8. Se trata de un PMMA de la sociedad ATOGLAS de MVI 4,5 cm^3/1º min (230ºC, 3,8 kg) en forma de perla, que contiene un copolímero, el acrilato de metilo, en una proporción del 6%.

Estos ejemplos ilustran la aplicación de la película multicapa sobre papel kraft impregnado con resina de fenol-formol sobre su superficie.

Ejemplo 1

(Según la invención)

Se prepara una película de 10 μm, coextruida a su vez sobre una mezcla de 90% de PMMA 90% y 10% de PVDF (40 μm), mediante extrusión por soplado de vaina. Esta película se corta, a continuación, en forma de cuadrado de 300 mm de lado, esta película se coloca sobre papel kraft (gramaje 90 g/m^2), enlucido con resina de fenol-formol de la sociedad CASCO. A continuación se lleva a cabo el recocido de la estructura a 130ºC, durante 75 minutos bajo 100 kg/m^2 de presión. La estructura 1 presenta, tras el desmoldeo, una buena adherencia y un buen aspecto superficial. La estructura, tras el desmoldeo, presenta una buena adherencia y un aspecto superficial bonito. La estructura obtenida se coloca, a continuación, en una estufa a 80ºC durante 15 minutos y, seguidamente, se lleva a cabo una medida de la adherencia a esta misma temperatura. La adherencia medida de nuevo es muy buena. El aspecto superficial es bueno (ausencia de burbujas).

Ejemplo 2

(Comparativo)

Se prepara una película de 30 μm, de PVDF, coextruida a su vez sobre una mezcla de 90% de PMMA y 10% de PVDF (40 μm), mediante extrusión por soplado de vaina. Esta película se corta a continuación en forma de cuadrado de 300 mm de lado. Esta película se coloca sobre un papel kraft (gramaje 90 g/m^2), enlucido con resina de fenol-formol de la sociedad CASCO. A continuación se lleva a cabo el recocido de la estructura a 130ºC durante 75 minutos bajo 100 kg/m^2 de presión. La estructura presenta, tras el desmoldeo, una buena adherencia pero presenta un gran número de burbujas en la superficie. La estructura obtenida se coloca, a continuación, en una estufa a 80ºC durante 15 minutos y, seguidamente, se lleva a cabo una nueva medida de la adherencia a esta misma temperatura. La adherencia, medida de nuevo, es muy buena. Por el contrario, el aspecto superficial no es perfecto, existen burbujas. Este ejemplo muestra que el espesor de la capa superficial de 30 μm no está adaptado.

Ejemplo 3

(Según la invención)

Se prepara una película de 5 μm de PVDF, coextruida a su vez sobre una mezcla de 97% de PMMA y 3% de Tinuvin 234 (45 μm) mediante extrusión por soplado de vaina. Esta película se corta, a continuación, en forma de cuadrado de 300 mm de lado. Esta película se coloca sobre papel kraft (gramaje 90 g/m^2), enlucido con resina de fenol-formol de la sociedad CASCO. A continuación se lleva a cabo el recocido de la estructura a 130ºC durante 75 minutos bajo 100 kg/m^2 de presión. La estructura presenta, tras el desmoldeo, una buena adherencia y un aspecto superficial bonito. La estructura obtenida se coloca, seguidamente, en una estufa a 80ºC durante 15 minutos y, seguidamente se lleva a cabo una medida de la adherencia a esta misma temperatura. La adherencia, medida de nuevo, es muy buena. El aspecto superficial es bueno (ausencia de burbujas).

Ejemplo 4

(Comparativo)

Se prepara una película de 10 μm de PVDF, coestruida a su vez sobre una mezcla de 65% de PMMA y 35% de PVDF (40 μm), mediante extrusión por soplado de vaina. Esta película se corta, a continuación, en formas de cuadrado de 300 mm de lado. Esta película se coloca sobre un papel kraft (gramaje 90 g/m^2) enlucido con resina de fenil-formol de la sociedad CASCO. A continuación se lleva a cabo el recocido de la estructura a 130ºC durante 75 minutos bajo 100 kg/m^2 de presión. La estructura presenta, tras el desmoldeo, una buena adherencia y un aspecto superficial bonito. La estructura obtenida se coloca, a continuación, en una estufa a 80ºC durante 15 minutos y, seguidamente se realiza

una medida de la adherencia a esta misma temperatura. La adherencia medida a esta temperatura es claramente menor que la medida a 20ºC, la película es pelable manualmente. El aspecto superficial es bueno (ausencia de burbujas).

Este ejemplo muestra que el comportamiento termodinámico es mejor cuando no hay PVDF en la capa adhesiva.

TABLA I

	Capa superior	Capa intermedia	Aspecto superficial	Adherencia de la película
Ejemplo 1 (invención)	PVDF (10 μm)	PMMA 90%/PVDF 10% (40 μm)	++	++
Ejemplo 2 (comparativo)	PVDF (30 μm)	PMMA 90%/PVDF 10% (40 μm)	--	++
Ejemplo 3 (invención)	PVDF (5 μm)	PMMA 97%/ TINUVIN 3% (45 μm)	++	++
Ejemplo 4 (comparativo)	PVDF (10 μm)	PMMA 65%/PVDF 35% (40 μm)	++	--

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una película multicapa para proteger un substrato que desprende compuestos volátiles y que comprende:

- una capa superficial, que comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado;

- una capa adhesiva, que comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque,

caracterizada porque el espesor de la capa superficial está comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de manera más preferente entre 3 y 8 μm y el espesor de la capa adhesiva está comprendido entre 30 y 75 μ, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque la capa adhesiva comprende, en peso, desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque.

3. Utilización según la reivindicación 2, **caracterizada** porque la capa adhesiva comprende, en peso, desde 90 hasta 99% de un polímero acrílico y desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV.

4. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** porque el polímero fluorado es un polímero que tiene en su cadena al menos un monómero elegido entre los compuestos que contienen un grupo vinilo capaz de abrirse para polimerizarse y que contiene directamente enlazado con el grupo vinilo al menos un átomo de flúor, un grupo flúoralquilo o un grupo flúoralcoxi.

5. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque el polímero fluorado se elige entre:

- los homopolímeros y los copolímeros del fluoruro de vinilideno (VDF), que contienen, preferentemente, al menos 50% en peso de VDF, eligiéndose el comonómero entre el clorotriflúoretileno (CTFE), el hexaflúorpropileno (HFP), el triflúoretileno (VF_3) y el tetraflúoretileno (TFE),

- los homopolímeros y los copolímeros del triflúoretileno (VF_3),

- los copolímeros y, principalmente, los terpolímeros, que asocian los restos de los motivos clorotriflúoretileno (CTFE), tetraflúoretileno (TFE), hexaflúorpropileno (HFP) y/o etileno y, eventualmente, motivos VDF y/o VF_3.

6. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque el polímero fluorado es un PVDF que contiene, en peso, al menos, 50%, de una manera más preferente, al menos, 75% y de una manera aun más preferente al menos 85% de VDF.

7. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque el polímero acrílico es un homopolímero o copolímero del metacrilato de metilo, que contiene, al menos, 50% en peso de metacrilato de metilo.

8. Utilización según la reivindicación 7, **caracterizada** porque el polímero acrílico contiene, en peso, desde 0 hasta 20%, preferentemente, desde 5 hasta 15%, de al menos otro (met)acrilato de alquilo.

9. Utilización según la reivindicación 8, **caracterizada** porque el (met)acrilato de alquilo se elige entre el acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de butilo y/o el (met)acrilato de 2-etilhexilo.

10. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque el polímero acrílico contiene monómeros portadores de funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido o ureido.

11. Utilización según la reivindicación 10, **caracterizada** porque el polímero acrílico comprende, en peso, desde 0,5 hasta 15%, preferentemente desde 1 hasta 10%, de monómeros portadores de funciones ácido, cloruro de ácido, alcohol, anhídrido o ureido.

12. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque la película multicapa comprende una capa pelable de protección, dispuesta contra la capa superficial.

13. Utilización según la reivindicación 12, **caracterizada** porque los materiales utilizables para realizar la capa pelable, de protección, pueden elegirse entre: (i) los poliésteres saturados, tales como el PET, el PBT, los copoliésteres y los poliéteresteres, (ii) las poliolefinas homopolímeras o copolímeros, tales como los polietilenos y los polipropilenos, (iii) las poliamidas o (iv) los PVC.

14. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque el substrato protegido es un material termoplástico.

15. Utilización según la reivindicación 14, **caracterizada** porque el material termoplástico es PVC o ABS.

16. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque el substrato protegido es un material termoduro.

17. Utilización según la reivindicación 16, **caracterizada** porque el material termoduro resulta de la reacción de un poliéster insaturado o de una resina vinil éster con un disolvente reactivo.

18. Utilización según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizada** porque el substrato protegido es un material celulósico o lignocelulósico, impregnado con una cola.

19. Utilización según la reivindicación 18, **caracterizada** porque el material celulósico o lignocelulósico es madera, papel o cartón o virutas o fibras de madera, que han sido compactadas para obtener un producto más compacto, que forma un panel aglomerado.

20. Utilización según una de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizada** porque la cola es una cola de tipo hot-melt (termofusible).

21. Utilización según una de las reivindicaciones 18 ó 19, **caracterizada** porque la cola se obtiene por condensación de compuestos reactivos, tales como la urea, el formaldehído, un fenol o la melamina.

22. Utilización según una de las reivindicaciones 18 a 21, **caracterizada** porque la cola está impregnada en la superficie o en la masa del material celulósico.

23. Estructura multicapa, que comprende, en el orden indicado, un material un celulósico o lignocelulósico, impregnado con una cola en su superficie o en la masa/una capa adhesiva/una capa superficial, en la que:

- la capa superficial comprende, en peso, desde 70 hasta 100%, preferentemente desde 90 hasta 100%, de un polímero fluorado, con un espesor comprendido entre 2 y 15 μm, preferentemente entre 2 y 10 μm, de forma más preferente entre 3 y 8 μm; y

- la capa adhesiva comprende desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 0 hasta 50% de un polímero fluorado, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque, con un espesor comprendido entre 30 y 75 μm, preferentemente entre 30 y 60 μm, de manera más preferente entre 30 y 50 μm.

24. Estructura multicapa según la reivindicación 23, en la que la capa adhesiva comprende, en peso, desde 50 hasta 100% de un polímero acrílico, desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV y desde 0 hasta 50% de un modificante al choque.

25. Estructura multicapa según la reivindicación 24, en la que la capa adhesiva comprende, en peso, desde 90 hasta 99% de un polímero acrílico y desde 1 hasta 10% de un aditivo anti UV.

26. Estructura multicapa según una de las reivindicaciones 23 a 25, en la que el polímero acrílico es un homopolímero o copolímero del metacrilato de metilo, que contiene, al menos, 50% en peso de metacrilato de metilo.

27. Estructura multicapa según la reivindicación 26, en la que el polímero acrílico contiene, en peso, desde 0 hasta 20%, preferentemente desde 5 hasta 15%, al menos de otro (met)acrilato elegido entre el acrilato de metilo, el (met) acrilato de etilo, el (met)acrilato de butilo y/o el (met)acrilato de 2-etilhexilo.

28. Estructura multicapa según una de las reivindicaciones 23 a 27, en la que el material celulósico o lignocelulósico es madera, papel, cartón o virutas o fibras de madera compactadas.

29. Estructura multicapa según la reivindicación 28, en la que el material celulósico o lignocelulósico es papel kraft.

FIG.1

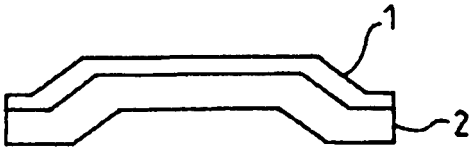


FIG.2

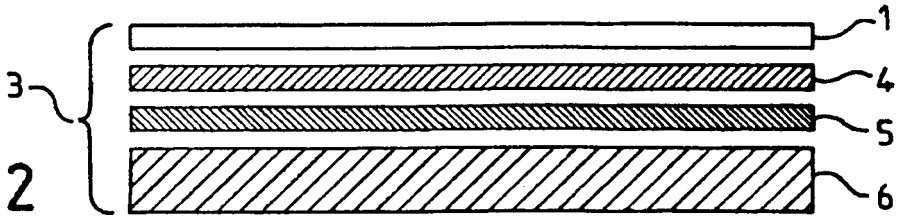


FIG.3

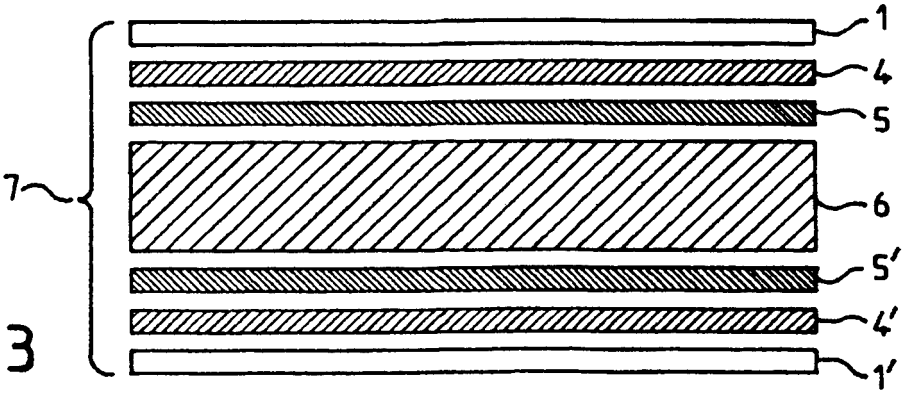
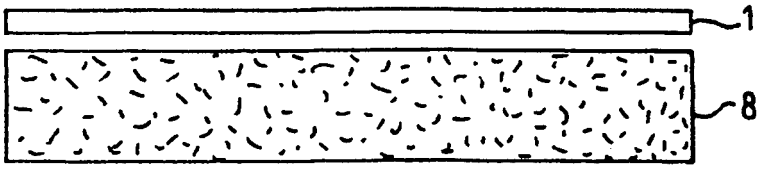


FIG.4



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) ES 2 261 073

(21) Nº de solicitud: 200500910

(22) Fecha de presentación de la solicitud: **15.04.2005**

(32) Fecha de prioridad: **23.02.2005**

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

(51) **Int. Cl.:** ***B32B 27/08*** (2006.01)
B32B 23/08 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 1388414 A1 (COMPOSITES GUREA, S.A.) 11.02.2004, reivindicaciones 1,2,5,7; ejemplos.	1-29
X	US 20030180564 A1 (MARQUARDT TORSTEN) 25.09.2003, todo el documento.	1-29
X	EP 0343491 A2 (RENOLIT-WERKE GESELLSCHAFT MIT BERSCHRANKTER HAFTUNG) 29.11.1989, todo el documento.	1-29
X	JP 04202280 A (SHINETSU CHEM IND CO LTD) 23.07.1992, (resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd [recuperado el 15.09.06]. DW199236, Nº de acceso 1992-295449.	1,14,18,23
X	JP 03328330 B2 (KUREHA CHEM IND CO LTD) 24.09.2002, (resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido): Derwent Publications, Ltd [recuperado el 15.09.06]. DW200264, Nº de acceso 1994-132109.	1

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	Examinador	Página
31-09-2006	M. del Carmen Bautista Sanz	1/1