

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 982 433**

51 Int. Cl.:

C08J 5/18 (2006.01)

B29C 35/08 (2006.01)

C08G 18/42 (2006.01)

C08G 18/75 (2006.01)

C09J 7/29 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.10.2018** **PCT/US2018/057885**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2019** **WO19084522**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2018** **E 18869621 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2024** **EP 3684851**

54 Título: **Método para aplicar una película polimérica a un sustrato y los artículos resultantes**

30 Prioridad:

27.10.2017 US 201762577941 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
16.10.2024

73 Titular/es:

**PPG ADVANCED SURFACE TECHNOLOGIES,
LLC (100.0%)
1245 Kinnear Road
Columbus, OH 43212, US**

72 Inventor/es:

STRANGE, ANDREW

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 982 433 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

Método para aplicar una película polimérica a un sustrato y los artículos resultantes

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un método para aplicar una película polimérica a un sustrato y los artículos resultantes.

10 Los materiales poliméricos (también denominados en la presente memoria simplemente "polímeros") se usan en muchas aplicaciones, a menudo en forma de película. Una "película" se entiende generalmente como una capa única de material, relativamente delgada, continua. Por el contrario, muchos "recubrimientos" líquidos aplicados convencionalmente no forman una capa de material continua o uniforme sobre un sustrato subyacente. Como tal, a diferencia de las películas poliméricas, los recubrimientos a menudo no pueden separarse físicamente del sustrato de
15 soporte en el que se forman para que puedan usarse como una capa independiente o como una de múltiples capas en otra aplicación. Por lo tanto, la tecnología de recubrimiento tiene sus limitaciones y generalmente se diferencia de la asociada con películas poliméricas.

20 Las películas poliméricas a menudo son capaces de conferir propiedades deseadas en su aplicación prevista sin la necesidad de recubrir múltiples capas o laminar múltiples películas juntas, y se usan ampliamente en muchas aplicaciones. Que una película polimérica sea adecuada para una aplicación prevista depende, por ejemplo, de sus propiedades físicas tales como resistencia, elasticidad, claridad, color, durabilidad y similares. Incluso cuando las propiedades de una película polimérica están optimizadas, sin embargo, esos beneficios a menudo no se realizan completamente debido a la metodología convencional para aplicar dichas películas a una superficie subyacente, la cual a menudo resulta en la captura de aire - visible como un defecto - entre la película polimérica y la superficie subyacente. Este problema, y una solución para el mismo, se describe en la publicación de patente de EE. UU. No. US-2015-0183198-A1.

30 Como se describe en la publicación de patente de EE. UU. No. US-2015-0183198-A1, las superficies pintadas se usan comúnmente en muchos tipos diferentes de aplicaciones. Las superficies pintadas no solo pueden mejorar las propiedades estéticas, sino que también o alternativamente pueden mejorar las propiedades funcionales de las superficies subyacentes y ayudar a protegerlas. Una de esas aplicaciones se encuentra en la industria del transporte, donde las superficies pintadas exteriores típicamente están expuestas a una variedad de entornos, algunos de los cuales pueden ser muy agresivos para la superficie. Ejemplos de artículos en la industria del transporte que tienen
35 superficies pintadas incluyen vehículos que proporcionan transporte por tierra, agua y aire. Estos vehículos incluyen aviones y vehículos motorizados terrestres como automóviles y camiones. La pintura en dichas superficies puede funcionar para proteger la superficie subyacente de daños debido a esa exposición. Sin embargo, la pintura en sí misma también debe ser duradera para resistir la exposición repetida a estos entornos dañinos.

40 Recientemente, se ha desarrollado pintura en forma de película para su aplicación en superficies como una alternativa a la pintura tradicional, cuya pintura tradicional es típicamente a base de líquido y se aplica en su forma líquida a las superficies. La pintura en forma de película se basa en al menos una película polimérica y también se denomina en la presente memoria una "película polimérica" o "película de pintura polimérica". Un ejemplo de dicha película de pintura polimérica se describe en la publicación de patente de EE. UU. No. US-2010-0059167-A1, titulada "Paint Replacement
45 Films, Composites Therefrom, and Related Methods".

Sin embargo, al igual que con la aplicación de otras películas poliméricas en superficies, especialmente aquellas superficies con topografías complejas, lograr una adhesión adecuada en la interfaz y una eliminación efectiva del aire atrapado entre el película polimérica y la superficie subyacente ha resultado ser un desafío. Por ejemplo, en muchos
50 casos, cuando un adhesivo que adhiere una película polimérica se une a una superficie subyacente, cuya adherencia no avanza necesariamente a lo largo de un frente uniforme, especialmente cuando la topografía de la superficie subyacente se vuelve más compleja (es decir, de manera que contiene porciones convexas y cóncavas significativas), a menudo se atrapa aire en la interfaz entre la película polimérica y la superficie subyacente. Debido a la presencia del adhesivo en el frente de avance, más allá del cual hay aire atrapado, se vuelve cada vez más difícil eliminar por
55 completo el aire a medida que avanza la adherencia de la película polimérica. Como tal, se han explorado mecanismos para facilitar la salida de aire de dichas interfaces.

Muchos mecanismos convencionales de salida de aire dependen del uso de capas adhesivas estructuradas para eliminar el aire atrapado. Por ejemplo, consulte la publicación de patente de EE. UU. No. 2011/0111157 y la patente de EE. UU. No. 7,332,205. Otra estructura basada en película polimérica conocida por facilitar la salida de aire entre la estructura y una superficie subyacente después de la aplicación incluye una superficie microestructurada, como se describe en la patente de EE. UU. No. 5,897,930. Otra tecnología del estado de la técnica divulgada en el documento WO 2017/156507 se refiere a películas de polímero sin defectos útiles para proteger superficies. Si bien son efectivas en muchas aplicaciones, se ha descubierto que tales microestructuras pueden dificultar la claridad óptica en ciertas
60 aplicaciones. Por ejemplo, la estructura de la capa adhesiva a menudo sigue siendo visible (incluso a simple vista) después de aplicar la película polimérica sobre una superficie subyacente. La visibilidad es aún más pronunciada a

medida que disminuye el grosor de la película polimérica y/o aumenta la transparencia de la película polimérica. Como se comprende fácilmente, esto presenta una solución menos que ideal al problema de eliminación del aire atrapado. Además, los tipos de películas poliméricas que pueden aplicarse de manera efectiva a la superficie de un artículo están limitados por las restricciones asociadas con la presencia de una superficie microestructurada de este tipo.

La claridad óptica de los materiales poliméricos es una consideración importante al seleccionar materiales para su uso en aplicaciones ópticas y otras donde la estética superficial específica, relacionada con la apariencia externa de una película polimérica aplicada a un artículo, pueden ser convenientes. La estética superficial puede relacionarse alternativamente o además con la preservación o mejora de las propiedades de una superficie subyacente del artículo al cual se aplica una película polimérica. Cuando la superficie subyacente de una película polimérica aplicada comprende un material compuesto, la presencia de aire atrapado y otros defectos inherentes dentro de la superficie subyacente es más frecuente, sin embargo, la superficie subyacente a menudo es más susceptible a daños al intentar preservar o mejorar su estética.

En el caso de materiales compuestos (por ejemplo, compuestos reforzados con fibras), obtener una estética superficial deseada sin afectar las propiedades físicas de la superficie del material compuesto a menudo presenta desafíos, los cuales están adquiriendo mayor importancia dado que los materiales compuestos se están usando cada vez más en aplicaciones donde se desean materiales livianos y donde un compromiso asociado en la resistencia o rigidez del material probablemente sería problemático. Muchos materiales compuestos también son útiles en aplicaciones donde se desea resistencia a la corrosión, ya que los materiales compuestos a menudo presentan una excelente resistencia a la corrosión en comparación con otros materiales alternativos.

Se conocen una amplia variedad de materiales compuestos. En el caso de un compuesto reforzado con fibras, una matriz de resina polimérica y un refuerzo fibroso suelen formar juntos el compuesto. Se puede usar una variedad de materiales tanto para la matriz de resina polimérica como para los componentes de refuerzo fibroso. Por ejemplo, los materiales útiles para el refuerzo fibroso incluyen fibras de carbono, fibras de boro y fibras de vidrio. Además, ejemplos de materiales útiles para la matriz de resina polimérica incluyen termoplásticos (por ejemplo, nailon) y termoestables (por ejemplo, epoxis y fenólicos).

Debido a sus propiedades beneficiosas, cada vez se fabrican más variedades de implementos deportivos especializados y otros artículos a partir de materiales compuestos. Por ejemplo, los materiales compuestos se usan cada vez más en implementos deportivos a base de varillas (es decir, aquellos implementos deportivos que tienen una porción generalmente alargada, que puede o no ser hueca o tener un grosor y forma uniformes en todo su recorrido) y artículos similares. Estos artículos incluyen, por ejemplo, palos de golf, cuadros de bicicleta, palos de hockey, palos de lacrosse, esquís, bastones de esquí, cañas de pescar, raquetas de tenis, flechas, mazos de polo y bates. Como ejemplo, el uso de materiales compuestos permite a los fabricantes de palos de golf producir varillas que tienen diferentes grados de resistencia, flexibilidad y rigidez torsional.

Además, cada vez se fabrican más variedades de artículos en las industrias del transporte y la energía a partir de materiales compuestos. Por ejemplo, los materiales compuestos se usan frecuentemente para fabricar diversos componentes aeroespaciales, tales como componentes de alas y aspas, que incluyen aquellos en helicópteros y aviones militares especializados. Además, los materiales compuestos se usan a menudo para fabricar diversos componentes automotrices, tanto interiores como exteriores, que incluyen paneles de carrocería, techos, puertas, perillas de cambio de marchas, cuadros de asientos, volantes y otros. En la industria energética, se usan materiales compuestos para fabricar las aspas de los molinos de viento, por ejemplo, las grandes aspas de las turbinas eólicas se vuelven más eficientes mediante el uso de compuestos reforzados con fibras de carbono. De hecho, el número de aplicaciones actuales y potenciales para materiales compuestos es amplio.

Beneficiosamente, los materiales compuestos ofrecen mejoras en resistencia, rigidez, resistencia a la corrosión y ahorro de peso. Estas propiedades beneficiosas a menudo se equilibran con debilidades relativas en resistencia a la abrasión y resistencia al impacto. Además, dado que muchos artículos compuestos se fabrican mediante la superposición de múltiples capas individuales de material compuesto para lograr las propiedades deseadas, dichos artículos compuestos son susceptibles a la delaminación entre capas, especialmente en caso de impacto. Esto es especialmente cierto en el caso de los compuestos reforzados con fibras de carbono (también conocidos como "compuestos CFR"). Cuando ocurre la delaminación entre capas, la integridad estructural de dichos artículos se ve comprometida, a veces dejando el artículo compuesto inútil para su uso previsto. Además, en casos extremos donde el artículo compuesto se fractura, puede resultar una superficie rota y afilada (es decir, con fibras de refuerzo que se extienden de manera desordenada), lo cual afecta no solo la utilidad del artículo, sino también la seguridad de quienes usan dichos artículos y de quienes los rodean. Por lo tanto, la prevención de roturas y la contención también son factores importantes en el diseño.

Para mejorar ciertas propiedades de artículos compuestos, se han usado convencionalmente capas de gel o recubrimientos protectores similares. Las capas de gel a menudo proporcionan una apariencia brillante y mejoran otras propiedades estéticas del artículo. Además, las capas de gel pueden proporcionar algunas mejoras, aunque limitadas, en la resistencia a la abrasión. Las capas de gel o recubrimientos protectores similares se aplican convencionalmente a artículos compuestos que se forman mediante moldeo, si no por otra razón, para mejorar estéticamente.

Especialmente al moldear artículos a partir de materiales compuestos, sin embargo, es probable que se desarrollen imperfecciones en la superficie, lo que genera la necesidad de mejorar estéticamente. Un mecanismo para el aumento del número de imperfecciones en la superficie de los artículos compuestos moldeados está asociado con pequeñas burbujas de aire que se forman en la interfaz con el molde cuando la matriz de polímero de dichos compuestos no fluye suficientemente a través del refuerzo (por ejemplo, fibras) durante el moldeo. El resultado es que la superficie del artículo compuesto, que se forma contra la cara del molde, contiene imperfecciones como huecos que pueden restarle atractivo a una apariencia similar al vidrio u otra deseada. Las imperfecciones pueden complicar el procedimiento de acabado de la superficie del artículo compuesto.

Hay dos métodos ampliamente usados para aplicar capas de gel o recubrimientos protectores exteriores similares a artículos compuestos. El primer método consiste en pulverizar la capa de gel sobre una superficie exterior de un artículo compuesto después de que el artículo se haya formado (por ejemplo, mediante moldeo). Las imperfecciones pueden complicar el procedimiento de acabado de la superficie de un artículo compuesto de acuerdo con este método. Por ejemplo, el aire puede quedar atrapado dentro de los huecos en la superficie cuando se aplica un recubrimiento mediante pulverización en la superficie. En estas ubicaciones de aire atrapado, un recubrimiento no tiene sustrato al cual adherirse. Por lo tanto, el recubrimiento típicamente fluiría hacia el hueco o se despegaría de esa área en la superficie. Además de las complicaciones asociadas con el aire atrapado, los recubrimientos convencionales que fluyen sobre una superficie tienden, en general, a resultar en una textura de superficie subyacente replicada en la superficie expuesta externamente del recubrimiento endurecido después de que se adapta a las ondulaciones e imperfecciones en la superficie subyacente.

El segundo método consiste en eliminar este paso de procesamiento subsecuente (por ejemplo, posmoldeo) al aplicar previamente la capa de gel en la superficie interior, por ejemplo, de un molde, donde luego puede transferirse a una superficie exterior del artículo compuesto formado en él. Por ejemplo, consulte las patentes de EE. UU. Nos. 4,081,578; 4,748,192; y 5,849,168. Este método, que es una variación del "procesamiento en molde", a veces se denomina decoración en molde o etiquetado en molde en función de la aplicación y los materiales usados. Otra variación en el uso del procesamiento en molde para la aplicación de materiales, aunque complicada e ineficiente, se describe en la patente de EE. UU. No. 5,768,285.

Cuando se aplica una película polimérica, en comparación con un recubrimiento, a una superficie, aún existen complicaciones. Por ejemplo, el procedimiento para la aplicación convencional de una película polimérica con soporte adhesivo sensible a la presión (PSA) también puede complicarse debido a la presencia de huecos. Similar a las complicaciones asociadas con la aplicación de un recubrimiento convencional, en las ubicaciones de aire atrapado en una superficie, una película polimérica y cualquier soporte adhesivo no tienen sustrato al cual adherirse. Por lo tanto, y dado que la película polimérica no es un recubrimiento líquido, una película polimérica no puede fluir hacia el hueco ni desprenderse de la superficie. Como resultado, la película polimérica generalmente cubrirá el hueco con aire atrapado debajo. Si se aplica presión a estas áreas y si la película polimérica tiene suficiente capacidad de estiramiento, la película polimérica generalmente se estirará hacia el espacio del hueco, lo que crea imperfecciones visuales en la superficie. Si el aire atrapado no se elimina, durante el uso del artículo resultante, el aire atrapado a menudo se expandirá o contraerá, procedimiento que crea protuberancias o depresiones en la superficie de la película polimérica. Además de las complicaciones asociadas con el aire atrapado, las películas poliméricas convencionales a menudo tienen un grosor fijo, cuyo factor se traduce en la replicación de una textura de superficie subyacente en la superficie expuesta externamente de la película a medida que se adapta a las ondulaciones e imperfecciones en la superficie subyacente.

Considerando todo, se desea una metodología alternativa para la aplicación de películas poliméricas a las superficies de los artículos. Esta necesidad se ilustra especialmente en relación con el uso de capas transparentes aplicadas mediante pulverización convencional, cuya metodología generalmente requiere la aplicación de varias capas de recubrimiento, a menudo con lijado entre cada capa, para obtener una superficie lisa con las características de brillo deseadas. Especialmente cuando la superficie subyacente es un material compuesto a base de fibras, este procedimiento no solo lleva mucho tiempo, sino que también puede dañar la superficie a base de fibras durante el lijado.

Resumen de la invención

De acuerdo con la invención, se aplica una película polimérica o laminado que la comprende, al menos a una porción de una superficie de un artículo subyacente para proporcionar, por ejemplo, características de superficie deseadas. Para ayudar en dicha aplicación, se recubre una composición polimerizable sobre al menos una de las superficies de la película polimérica o del laminado y la superficie del artículo. La composición polimerizable se polimeriza luego con la película polimérica o el laminado posicionado sobre ella para formar una capa intermedia suficientemente polimerizada entre la película polimérica o el laminado y la superficie subyacente en los artículos resultantes.

La facilidad de eliminación y/o reparación de la película polimérica y laminados que comprenden la película polimérica aplicada se facilita, ya que la película polimérica y las capas adyacentes pueden separarse de manera eficiente y efectiva del artículo subyacente, dejando una porción sustancial de la capa intermedia suficientemente polimerizada en el artículo subyacente. Sin necesidad de utilizar una composición polimerizable adicional en la metodología

asociada, se puede aplicar de manera eficiente y efectiva otra película polimérica o un laminado que la comprende a esa superficie del artículo de acuerdo con la metodología convencional.

Descripción detallada de la invención

De acuerdo con la invención, una película polimérica o laminado que la comprende se aplica a al menos una porción de una superficie de un artículo subyacente. En ese sentido, se aplica una película polimérica o laminado que la comprende, con las características de superficie deseadas (por ejemplo, lisura, brillo, etc.), a una superficie subyacente del artículo.

Para ayudar en la aplicación de una película polimérica o laminado sobre una superficie subyacente de material compuesto a base de fibras (es decir, superficie a base de fibras) de un artículo, se recubre una composición polimerizable sobre al menos una de la superficie de la película polimérica o el laminado y la superficie a base de fibras del artículo que entrará en contacto. La composición polimerizable se polimeriza luego con la película polimérica o el laminado posicionado sobre ella para formar una capa intermedia suficientemente polimerizada entre la película polimérica o el laminado y la superficie subyacente en los artículos resultantes.

Mediante el uso de la metodología de la presente invención, las películas poliméricas de la invención y los laminados que las comprenden confieren características de superficie deseadas como una mejora sobre las técnicas convencionales que usan un recubrimiento superficial aplicado por pulverización u otro método. Los artículos resultantes que tienen características de superficie mejoradas se pueden obtener, por lo tanto, mediante el uso de la metodología de la invención. En las realizaciones preferidas, los artículos resultantes tienen características de superficie al menos comparables, y a menudo superiores, en comparación con aquellos que incluyen recubrimientos transparentes aplicados tradicionalmente por pulverización y aquellas películas poliméricas o laminados adheridos a una superficie subyacente mediante el uso de metodología convencional, que incluye el uso de adhesivos convencionales.

Otra ventaja de la presente invención se refiere a la facilidad de eliminación y/o reparación de películas poliméricas y laminados que comprenden la película polimérica y que se aplican a superficies subyacentes de acuerdo con una metodología mejorada. Por ejemplo, en una realización, la capa intermedia suficientemente polimerizada se adhiere mejor a la superficie subyacente que a la película polimérica y/o capas (por ejemplo, capa adhesiva opcional) adyacentes a esta cuando la película polimérica forma parte de un laminado que la comprende. La falta de reticulación covalente entre la capa intermedia suficientemente polimerizada y la película polimérica y/o las capas adyacentes a esta contribuye a esta adherencia diferencial. Sin tal reticulación covalente, la película polimérica y las capas adyacentes pueden separarse de manera eficiente y efectiva del artículo subyacente, dejando una porción sustancial de la capa intermedia suficientemente polimerizada en el artículo subyacente.

Sin necesidad de utilizar una composición polimerizable adicional en la metodología asociada, la película polimérica se puede volver a aplicar de manera eficiente y efectiva a la superficie del artículo de acuerdo con la metodología convencional. Los huecos y defectos superficiales que estaban presentes en la superficie subyacente del artículo, como suele ser el caso en superficies a base de fibras, antes de la aplicación de la película polimérica o el laminado eliminado de acuerdo con la metodología de la invención, quedan sustancialmente evitados por la capa intermedia suficientemente polimerizada que permanece en la superficie como resultado de la composición polimerizable aplicada durante la aplicación original de la película polimérica o el laminado.

Película polimérica y laminados que comprenden la película polimérica

Las "películas poliméricas" de la invención son capas únicas de material polimérico, relativamente delgadas, continuas. En otras realizaciones, sin embargo, se pueden proporcionar más de una película polimérica u otras capas de material en forma de un "laminado" para su aplicación en la superficie de un artículo.

Las películas poliméricas de la invención generalmente no son consideradas por los expertos en las técnicas de polímeros como adhesivos. En una realización ilustrativa de un laminado de acuerdo con la invención, la película polimérica incluye una capa adhesiva (por ejemplo, adhesivo sensible a la presión) en la superficie de la película polimérica que entrará en contacto con la superficie subyacente en la que se va a aplicar. Aunque el grosor puede ser mucho mayor, de acuerdo con un aspecto de esta realización, el laminado tiene un grosor total de menos de aproximadamente 400 micras. En una realización adicional, el laminado tiene un grosor total de menos de aproximadamente 200 micras. En una realización adicional, el laminado tiene un grosor total de menos de aproximadamente 50 micras. En aún otra realización adicional, el laminado tiene un grosor total de aproximadamente 10 micras. Generalmente, los laminados más gruesos proporcionan una mayor resistencia a la abrasión, mientras que los laminados más delgados pueden usarse cuando la resistencia a la corrosión u otros factores similares son de principal preocupación.

Se conoce una amplia variedad de películas poliméricas, a veces denominadas "láminas protectoras", que se han aplicado a una variedad de superficies subyacentes, que incluyen aquellas basadas en materiales compuestos. Consulte, por ejemplo, la patente de EE. UU. No. 8,545,959, cuyo contenido se incorpora en la presente memoria por

referencia. Sin embargo, como se analizó en el contexto anterior, los métodos para su aplicación pueden ser complicados, especialmente debido a los problemas asociados con la eliminación del aire atrapado entre la película polimérica y la superficie subyacente. El aire atrapado es un factor que contribuye a los defectos a menudo visibles en la superficie resultante.

La película polimérica puede estar, opcionalmente, al menos parcialmente pigmentada (es decir, coloreada) y/o al menos parcialmente metalizada como un "película de pintura polimérica". En una realización ilustrativa, una película polimérica de la invención está al menos parcialmente pigmentada. En función, entre otras consideraciones, del tipo de pigmento y del grosor de la película polimérica, las películas poliméricas pigmentadas de la invención pueden ser sustancialmente translúcidas o sustancialmente opacas.

En otra realización ilustrativa, una película polimérica de la invención está metalizada. Generalmente, las películas poliméricas metalizadas de la invención son sustancialmente opacas, pero las películas poliméricas metalizadas pueden ser al menos parcialmente transparentes en función del grado de metalización.

En otra realización ilustrativa, una película polimérica de la invención es tanto pigmentada como metalizada. Sin embargo, la película polimérica no necesita contener aditivos que alteren la apariencia de un artículo subyacente para considerarse una película polimérica aplicable de acuerdo con los métodos de la invención.

En otra realización ilustrativa, la película polimérica está esencialmente libre de pigmento y metalización. De acuerdo con un aspecto de esta realización, la película polimérica es sustancialmente transparente. De acuerdo con otro aspecto de esta realización, la película polimérica es sustancialmente translúcida. De acuerdo con otro aspecto de esta realización, la película polimérica es sustancialmente opaca.

Para facilitar la adherencia de la película polimérica a superficies con topografías relativamente complejas, preferiblemente, la película polimérica es estirable. El término "estirable" se refiere a la ductilidad de un material y su capacidad para estirarse (es decir, alargarse). Las películas poliméricas estirables ilustrativas son capaces de estirarse a una longitud que es al menos aproximadamente un 105 % de su longitud inicial o más sin romperse. Por ejemplo, una película polimérica estirable con una longitud de 100 centímetros es capaz de estirarse hasta una longitud de 105 centímetros o más sin romperse. En una realización, las películas poliméricas estirables son capaces de estirarse a una longitud que es al menos aproximadamente un 125 % de su longitud inicial o más sin romperse. Por ejemplo, una película polimérica estirable que tiene una longitud de 100 centímetros es capaz de estirarse hasta una longitud de 125 centímetros o más sin romperse. En otra realización, las películas poliméricas estirables son capaces de estirarse a una longitud que es al menos aproximadamente un 150 % de su longitud inicial o más sin romperse. Por ejemplo, una película polimérica estirable que tiene una longitud de 100 centímetros es capaz de estirarse hasta una longitud de 150 centímetros o más sin romperse.

En una realización, la película polimérica no se recupera completamente una vez estirada. Una película polimérica ilustrativa que tiene una recuperación reducida es capaz de estirarse hasta una longitud que es al menos aproximadamente el 110 % de su longitud inicial sin romperse, pero la película polimérica no recupera su estado original después de dicho estiramiento. De acuerdo con un aspecto de esta realización, la película polimérica se recupera a no menos de aproximadamente 105 %, o preferiblemente a no menos de aproximadamente 110 % de su longitud inicial, después de estirarse hasta una longitud que es al menos aproximadamente un 110 % de su longitud inicial.

En otra realización, la película polimérica no solo es estirable, sino también extensible. Los términos "extensible" y "extensibilidad" se refieren a la ductilidad de un material y su capacidad para estirarse y recuperarse esencialmente a su estado original después de estirarse. Las películas poliméricas extensibles son capaces de recuperar su estado original cuando se estiran hasta aproximadamente el 125 % de su longitud inicial o más. Es decir, las películas poliméricas extensibles son capaces de recuperar su estado original cuando se estiran hasta una longitud que es aproximadamente el 125 % o más de su longitud inicial. Por ejemplo, una película polimérica que tiene una longitud inicial de aproximadamente 100 centímetros es capaz de recuperarse a una longitud de aproximadamente 100 centímetros después de estirarse hasta una longitud de 125 centímetros o más cuando es extensible. Preferiblemente, las películas poliméricas extensibles son capaces de recuperar su estado original cuando se estiran hasta aproximadamente el 150 % de su longitud inicial o más.

En otra realización preferida, la película polimérica no presenta esencialmente ninguna deformación plástica cuando se estira hasta aproximadamente el 125 % de su longitud inicial, por ejemplo, cuando una película polimérica se estira desde una longitud inicial de 100 centímetros hasta una longitud de aproximadamente 125 centímetros. En otra realización preferida adicional, la película polimérica no presenta esencialmente ninguna deformación plástica cuando se estira hasta aproximadamente el 150 % de su longitud inicial, por ejemplo, cuando una película polimérica se estira desde una longitud inicial de 100 centímetros hasta una longitud de aproximadamente 150 centímetros. Preferiblemente, se requiere una fuerza de menos de aproximadamente 40 Newtons para alargar la película polimérica hasta un 150 % de su longitud inicial.

De acuerdo con una realización preferente de la invención, las películas poliméricas son capaces de alargarse más

del 200 % antes de romperse. En aún otra realización preferida, la película polimérica presenta un alargamiento a la rotura superior a aproximadamente 210 % cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638-95. En una realización preferida adicional, la película polimérica presenta un alargamiento a la rotura superior a aproximadamente 260 % cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638-95. En aún otra realización preferida, la película polimérica presenta un alargamiento a la rotura superior a aproximadamente 300 % cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638-95. En aún otra realización preferida, la película polimérica presenta un alargamiento a la rotura superior a aproximadamente 350 % cuando se prueba de acuerdo con ASTM D638-95.

Las películas poliméricas útiles comprenden cualquier química adecuada. Si bien se pueden usar más de un material polimérico en películas poliméricas y otras capas dentro de los laminados de la invención, la siguiente descripción se realiza generalmente con referencia a un tipo de material polimérico en esa capa, solo por simplicidad.

La película polimérica comprende cualquier material polimérico adecuado. Por ejemplo, la película polimérica puede ser a base de poliuretano, poliacrilato, poliepóxido o elastómero de poliéster. Aunque generalmente no se prefiere para ciertas realizaciones debido a su extensibilidad relativamente baja, la película polimérica también puede ser a base de polivinilo, tal como cloruro de polivinilo (PVC), acetato de polivinilo (PVA), fluoruro de polivinilideno (PVDF) o fluoruro de polivinilo general (PVF) (por ejemplo, el disponible de DuPont bajo la designación comercial TEDLAR), o a base de α -olefina en realizaciones donde no es necesaria o deseada una recuperación completa de la película polimérica después de estirla.

La película polimérica es preferiblemente a base de poliuretano en el sentido de que comprende cualquier material de poliuretano adecuado. Para simplificar, el término "poliuretano" se usa a veces en la presente memoria para referirse a un material polimérico que contiene enlaces de uretano (también conocidos como carbamato) en combinación con enlaces de urea (es decir, en el caso de los poli(uretano-urea)s). Por lo tanto, los poliuretanos de la invención contienen al menos enlaces uretano y, opcionalmente, enlaces urea. Muchos poliuretanos disponibles comercialmente están disponibles y son adecuados para su uso como películas poliméricas a base de poliuretano de acuerdo con la invención. Por ejemplo, se pueden encontrar poliuretanos adecuados en entrotech, inc. (Columbus, OH) bajo las designaciones comerciales HT1331, HT2312 y HT2313.

Además de los aditivos que alteran la apariencia de un artículo, que están presentes en realizaciones ilustrativas, se pueden incluir opcionalmente cualquier aditivo adecuado en la película polimérica. Por ejemplo, estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de calor y estabilizadores UV), agentes de reticulación (por ejemplo, agentes de reticulación de aluminio o melamina), aglutinantes, inhibidores de corrosión, plastificantes, fotorreticulantes, rellenos y otros aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica pueden incorporarse en la película polimérica. Si se desea, se puede incluir un promotor de adhesión en la película polimérica. Sin embargo, en las realizaciones preferidas, el material que comprende la película polimérica se selecciona de modo que sea químicamente compatible con cualquier capa adyacente dentro de los laminados de los cuales la película polimérica forma parte. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, no se requiere un promotor de adhesión.

La película polimérica puede estar pigmentada y/o metalizada y ser sustancialmente transparente, sustancialmente translúcida o sustancialmente opaco, en función de la aplicación. Cuando la película polimérica es sustancialmente transparente o sustancialmente translúcida, pero se desea una estética pigmentada y/o metalizada, se puede proporcionar al menos una capa pigmentada y/o metalizada dentro de un laminado que comprende la película polimérica, por ejemplo, entre la película polimérica y una capa adhesiva opcional. Alternativamente, o en combinación con al menos una capa pigmentada y/o metalizada intercalada entre la película polimérica y la capa adhesiva dentro de dicho laminado, en otra realización se puede proporcionar una capa pigmentada y/o metalizada en una superficie externa de la película polimérica. Cuando la película polimérica es sustancialmente opaca en una realización de este tipo, generalmente se proporciona pigmento y/o metalización en una superficie externa de la película polimérica, en un lado que es visible externamente cuando el laminado que comprende la película polimérica se adhiere a una superficie. En esta realización, la película polimérica puede impregnarse con un material (por ejemplo, dióxido de titanio) que hace que la película polimérica funcione como un fondo reflectante, que realza el color del pigmento superpuesto. El pigmento y/o metalización también pueden proporcionarse en una superficie externa de la película polimérica, sola o en combinación con una capa pigmentada y/o metalizada dentro de un laminado que comprende la película polimérica, cuando la película polimérica es sustancialmente transparente o sustancialmente transparente.

Los expertos en la técnica se familiarizan fácilmente con los materiales y la metodología para la formación de capas pigmentadas y capas metalizadas. Cualquier material y metodología adecuados pueden usarse en esas realizaciones de la presente invención donde la película polimérica está pigmentada y/o metalizada. Si bien se pueden usar más de una capa pigmentada y/o metalizada en los laminados que comprenden películas poliméricas de la invención, la siguiente descripción se realiza con referencia únicamente a una capa de este tipo por simplicidad. Reconoce que, si se usan múltiples capas pigmentadas y/o metalizadas, cada capa pigmentada y/o metalizada dentro de dicho laminado puede ser igual o diferente.

Cuando está presente, la capa metalizada comprende cualquier material adecuado y proporciona una estética deseada cuando el laminado que comprende la película polimérica se adhiere a una superficie. La capa metalizada

puede ser una capa continua o discontinua. Tenga en cuenta que la capa metalizada puede consistir esencialmente en gráficos, patrones y similares, lo que resulta en que dicha capa sea una capa discontinua y/o una capa no plana.

5 En una realización, se forma una capa metalizada mediante deposición química o física de vapor de una capa delgada de aluminio o de un metal o aleación deseado. La capa metalizada comprende cualquier grosor adecuado. En una realización ilustrativa, la capa metalizada tiene un grosor máximo de aproximadamente 1000 Angstroms, preferiblemente menor a aproximadamente 500 Angstroms. En una realización adicional, la capa metalizada tiene un grosor mínimo de al menos aproximadamente 70 Angstroms.

10 Cuando está presente, la capa pigmentada comprende cualquier material adecuado y proporciona una estética deseada cuando se adhiere un laminado que comprende la película polimérica a una superficie. La capa pigmentada puede ser una capa continua o discontinua. Tenga en cuenta que la capa pigmentada puede consistir esencialmente en gráficos, patrones y similares, lo que resulta en que esa capa sea una capa discontinua y/o una capa no plana.

15 La capa pigmentada generalmente comprende al menos un material que proporciona el color deseado al laminado que comprende la película polimérica o una porción de la misma. En una realización, la capa pigmentada comprende tinte. En otra realización, la capa pigmentada comprende tinta. Se puede usar cualquier tinta comercialmente disponible adecuada. Ejemplos no limitantes de tintas adecuadas incluyen tinta acrílica pigmentada (que incluye tinta acrílica pigmentada de secado rápido), tinta de uretano pigmentada, tinta epoxi y un recubrimiento de esmalte de uretano como el que vende PRC-Desoto International, Inc. (una división de PPG Aerospace) de Glendale, CA bajo la designación comercial DESOTHANE HS.

25 Se pueden usar opcionalmente aditivos adecuados en la capa pigmentada. Por ejemplo, estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de calor y estabilizadores UV), agentes de reticulación (por ejemplo, agentes de reticulación de aluminio o melamina), inhibidores de corrosión, plastificantes, fotorreticuladores, colorantes adicionales, rellenos y otros aditivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica pueden incorporarse en la capa pigmentada. Si se desea, se puede incluir un promotor de adhesión en la capa pigmentada. Sin embargo, en las realizaciones preferidas, el material que comprende la capa pigmentada se selecciona de modo que sea químicamente compatible con cualquier capa adyacente de los laminados que comprenden la película polimérica. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, no se requiere un promotor de adhesión.

35 Preferiblemente, la capa pigmentada está esencialmente libre de componentes que puedan tender a migrar hacia la superficie externa de la película polimérica, un laminado que comprende la película polimérica, o hacia una interfaz en su interior, donde dichos componentes pueden promover la delaminación entre capas o afectar negativamente la adherencia de la película polimérica a superficies o capas adyacentes. La capa pigmentada también es preferiblemente resistente a los productos químicos a los que puede estar expuesta durante el uso de la película polimérica.

40 La capa pigmentada comprende cualquier grosor adecuado. En una realización ilustrativa, la capa pigmentada tiene un grosor máximo de aproximadamente 50 micras, más preferiblemente menos de aproximadamente 25 micras, y preferiblemente de aproximadamente 5 micras a aproximadamente 8 micras.

45 Preferiblemente, la película polimérica está esencialmente libre de componentes que puedan tender a migrar hacia la superficie externa de la película polimérica o hacia una interfaz dentro de los laminados que comprenden la película polimérica, donde dichos componentes pueden promover la delaminación entre capas o afectar negativamente la adherencia de la película polimérica a superficies o capas adyacentes. El película polimérica también es preferiblemente resistente a los productos químicos a los que puede estar expuesto durante el uso de la película polimérica. Por ejemplo, se prefiere que la película polimérica sea resistente a la degradación por agua y fluidos hidráulicos. También se prefiere que la película polimérica sea resistente térmicamente a las temperaturas a las que pueda estar expuesta durante el uso de la película polimérica.

50 La película polimérica comprende cualquier grosor adecuado. En una realización, la película polimérica tiene un grosor de aproximadamente 10 micras a aproximadamente 400 micras. En otra realización, la película polimérica tiene un grosor de aproximadamente 10 micras a aproximadamente 200 micras. En aún otra realización, la película polimérica tiene un grosor de aproximadamente 10 micras a aproximadamente 50 micras. En una realización ilustrativa, la película polimérica tiene un grosor de aproximadamente 25 micras o menos. Se ha descubierto que el uso de una película polimérica relativamente delgada contribuye a una mayor capacidad de estiramiento de la película polimérica. Esta capacidad de estiramiento permite que las películas poliméricas de la invención se utilicen de manera efectiva para cubrir artículos que tienen superficies curvas u otras superficies no planas.

60 Cuando está presente en laminados que comprenden la película polimérica, la capa adhesiva comprende cualquier material adecuado. De acuerdo con una realización, la capa adhesiva generalmente comprende un polímero base con uno o más aditivos. Si bien se puede usar cualquier química adecuada para el polímero base en la capa adhesiva, se prefiere la química de (met)acrilato (es decir, acrilato y metacrilato). En particular, se puede usar como polímero base un adhesivo basado en monómeros de acrilato de 2-etil hexilo, acetato de vinilo y ácido acrílico polimerizados como conocen los expertos en la técnica. Sin embargo, los expertos en la técnica conocen otras químicas adecuadas que

incluyen, por ejemplo, aquellas basadas en cauchos sintéticos y naturales, polibutadieno y sus copolímeros, poliisopreno y sus copolímeros, y siliconas (por ejemplo, polidimetilsiloxano y polimetilfenilsiloxano). En una realización preferente, la capa adhesiva comprende un adhesivo sensible a la presión (PSA).

5 Cualquier aditivo adecuado se puede usar opcionalmente junto con el polímero base en la capa adhesiva. Por ejemplo, estabilizadores (por ejemplo, antioxidantes, estabilizadores de calor y estabilizadores UV), agentes de reticulación (por ejemplo, agentes de reticulación de aluminio o melamina), inhibidores de corrosión, adhesivos, plastificantes, fotorreticuladores, rellenos y otros aditivos adhesivos convencionales conocidos por los expertos en la técnica, pueden incorporarse en la capa adhesiva. Si se desea, se puede incluir un promotor de adhesión en la capa adhesiva. Sin embargo, en las realizaciones preferidas, el material que comprende la capa adhesiva se selecciona de modo que sea químicamente compatible con la película polimérica. Por lo tanto, de acuerdo con las realizaciones preferidas de la invención, no se requiere un promotor de adhesión.

15 Similar a la película polimérica, la capa adhesiva puede estar pigmentada y/o metalizada y ser sustancialmente transparente, sustancialmente translúcida o sustancialmente opaca, en función de la aplicación y de las propiedades de la película polimérica y cualquier capa pigmentada y/o metalizada dentro de los laminados que comprenden la película polimérica. En una realización, cuando la película polimérica es sustancialmente transparente o sustancialmente translúcida, se proporciona pigmento y/o metalización en la capa adhesiva en su interfaz con la película polimérica. En esta realización, la capa adhesiva puede estar impregnada con un material (por ejemplo, dióxido de titanio) que hace que la capa adhesiva funcione como un fondo reflectante, lo que resalta el color del pigmento superpuesto.

25 Preferiblemente, la capa adhesiva está esencialmente libre de componentes que puedan tender a migrar hacia la superficie externa de la película polimérica o hacia una interfaz dentro de un laminado que comprende la película polimérica, donde dichos componentes pueden promover la delaminación entre capas o afectar negativamente la adherencia de la película polimérica a superficies o capas adyacentes. La capa adhesiva también es preferiblemente resistente a los productos químicos a los que puede estar expuesta durante el uso de la película polimérica. Por ejemplo, se prefiere que la capa adhesiva sea resistente a la degradación por agua y fluidos hidráulicos.

30 La capa adhesiva comprende cualquier grosor adecuado. En una realización, la capa adhesiva tiene un grosor de aproximadamente 5 micras a aproximadamente 150 micras. En una realización adicional, la capa adhesiva tiene un grosor de aproximadamente 30 micras a aproximadamente 100 micras. En una realización ilustrativa, la capa adhesiva tiene un grosor de aproximadamente 25 micras o menos. Sin embargo, el grosor de la capa adhesiva puede variar sustancialmente sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

35 En una realización ilustrativa, un laminado que comprende la película polimérica es una lámina protectora extensible de múltiples capas descrita en la publicación de patente de EE. UU. No. US-2008-0286576-A1, titulada "Protective Sheets, Articles, and Methods", incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad. Otro laminado ilustrativo similar se describe en la publicación de patente de EE. UU. No. US-2010-0059167-A1, titulada "Paint Replacement Films, Composites Therefrom, and Related Methods", incorporada en la presente memoria por referencia en su totalidad.

45 Hasta que la película polimérica se adhiera a una superficie, se puede almacenar con un revestimiento de liberación opcional adyacente a la capa adhesiva, cuando esté presente. La selección y uso de dichos revestimientos está dentro del conocimiento de un experto en la técnica. Ventajosamente, al emplear métodos de aplicación mejorados de acuerdo con la invención, el revestimiento de liberación al cual se adhiere la capa adhesiva no necesita tener textura para impartir canales de salida de aire en la capa adhesiva. En una realización preferida, aunque pueda haber alguna textura orientada al azar en la superficie de la capa adhesiva que se aplicará a un artículo, la capa adhesiva está esencialmente libre de textura ordenada, por ejemplo, canales de salida de aire (tales como los presentes en los revestimientos de liberación estructurados comercializados por Loparex LLC de Cary, NC, bajo la designación comercial revestimientos de liberación de aire POLY SLIK), cuando se adhiere un laminado que comprende la película polimérica a una superficie. Como tal, cualquier revestimiento protector adherido a la capa adhesiva antes de la aplicación del laminado es esencialmente liso de acuerdo con estas realizaciones preferidas.

50 Preferiblemente, los revestimientos de liberación esencialmente lisos tienen un valor de parámetro de rugosidad de perfil (R_a) de menos de aproximadamente 50 nanómetros, medido de acuerdo con, por ejemplo, DIN 4768. Más preferiblemente, los revestimientos de liberación esencialmente lisos tienen un valor de parámetro de rugosidad de perfil (R_a) de menos de aproximadamente 30 nanómetros, medido de acuerdo con, por ejemplo, DIN 4768. Aún más preferiblemente, los revestimientos de liberación esencialmente lisos tienen un valor de parámetro de rugosidad de perfil (R_a) de menos de aproximadamente 10 nanómetros, medido de acuerdo con, por ejemplo, DIN 4768.

60 Los expertos en la técnica se familiarizan fácilmente con la amplia variedad de revestimientos de liberación lisos adecuados, muchos de los cuales ya se comercializan como revestimientos de liberación "ópticamente transparentes". Los revestimientos de liberación ilustrativos que son esencialmente lisos incluyen aquellos comercializados por el grupo de películas NORTON de Saint-Gobain Performance Plastics Corp. (Aurora, OH) bajo las designaciones comerciales OPTILINER y SUPRALINER.

Las películas poliméricas se pueden aplicar a una variedad de artículos para formar ensamblajes de acuerdo con la metodología de la presente invención. Cuando se aplica a un artículo, se pone en contacto la película polimérica y al menos una superficie exterior del artículo con una composición polimerizable en medio para formar un ensamblaje.

5 Composición polimerizable

Mediante el uso del término "composición polimerizable", se entiende que dicha composición contiene componentes que se polimerizarán tras la iniciación. Como se usa en la presente memoria, el término "polimerizar" engloba lo que a veces se conoce por los expertos en la técnica como "cura", "curado" y similares. Esos términos pueden usarse indistintamente en la presente memoria y por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el uso del término curado a menudo se asocia con la polimerización (también conocida como "cura") de resinas epoxi.

La composición polimerizable puede existir en una o varias partes, en función de la naturaleza de los componentes en ella. También se entiende que cada parte de la composición polimerizable puede en sí misma comprender más de un componente premezclado.

Entienda que una composición polimerizable puede estar parcialmente polimerizada o esencialmente no polimerizada. Para maximizar la eficiencia del procesamiento, sin embargo, se prefiere que las composiciones polimerizables estén esencialmente no polimerizadas antes de iniciar su polimerización de acuerdo con los métodos de la invención. Por lo tanto, el uso de componentes especializados y costosos y/o pasos de procesamiento y equipos asociados adicionales se elimina de acuerdo con estos aspectos preferidos de los métodos de la invención.

En una realización ilustrativa, cada uno de los componentes que forman la composición polimerizable tiene un peso molecular promedio que es inferior al 1 % del peso molecular promedio en peso de la composición completamente polimerizada. En otra realización ilustrativa, cada uno de los componentes que forman la composición polimerizable tiene un peso molecular promedio que es inferior a aproximadamente el 10 % del peso molecular promedio en peso de la composición completamente polimerizada. En aún otra realización ilustrativa, cada uno de los componentes que forman la composición polimerizable tiene un peso molecular promedio que es inferior a aproximadamente el 50 % del peso molecular promedio en peso de la composición completamente polimerizada.

Preferiblemente, la composición polimerizable tiene una viscosidad relativamente baja de manera que puede fluir sobre y dentro de huecos y defectos que son comunes en superficies a base de fibras, cuyo flujo se traduce en una superficie más lisa en el artículo resultante y una superficie de este tipo con menos defectos visibles. Según se mide, la composición polimerizable puede presentar la viscosidad deseada a temperatura ambiente o al calentarse. Las mediciones de viscosidad indicadas en la presente memoria son de la composición polimerizable en su forma pura (es decir, 100 % no volátil), sin la presencia de disolventes que reduzcan la viscosidad. La viscosidad es medible de acuerdo con técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica y puede medirse mediante el uso de, por ejemplo, un viscosímetro rotacional Brookfield como los disponibles en Cole-Parmer (Vernon Hills, IL).

En una realización, la composición polimerizable presenta una viscosidad deseada a temperatura ambiente. De acuerdo con un aspecto ilustrativo de esta realización, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a aproximadamente 10 000 centiPoise. En otra realización, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a aproximadamente 5000 centiPoise. En aún otra realización, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a aproximadamente 2000 centiPoise. En aún otra realización adicional, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a aproximadamente 1500 centiPoise. En una realización ilustrativa, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es de aproximadamente 50 centiPoise a aproximadamente 1500 centiPoise. En otra realización ilustrativa, la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es de aproximadamente 400 centiPoise a aproximadamente 1500 centiPoise.

Cualquier composición polimerizable y método para polimerizar la misma adecuados puede usarse de acuerdo con la metodología de la invención. Aunque la química puede variar, las composiciones a base de epoxi, (met)acrilato y uretano son especialmente adecuadas y preferidas para muchas aplicaciones.

Las composiciones polimerizables pueden polimerizarse para formar polímeros termoplásticos o termoestables. Para formar polímeros termoestables de acuerdo con una realización ilustrativa, la composición polimerizable comprende al menos una resina de poliéster insaturado, resina de éster de cianato, resina de éster de vinilo, resina de fenol, resina de melamina, resina de urea, resina de ftalato de dialilo, resina de poliuretano, resina de poliimida, resina de maleimida, resina de silicona u otras similares.

En una realización, las composiciones polimerizables se pueden polimerizar mediante el uso de métodos de polimerización por crecimiento gradual o similares. Por ejemplo, los poliuretanos, poliureas y poliamidas pueden formarse de acuerdo con la invención mediante el uso de tales métodos de polimerización. De acuerdo con esta realización, las composiciones polimerizables incluyen al menos dos componentes diferentes (por ejemplo, monómeros, que pueden ser mono-, di-, trifuncionales, etc.), en las que los dos componentes reaccionan entre sí a

través de grupos reactivos químicamente diferentes para formar una cadena principal polimérica. Los dos componentes pueden reaccionar para formar la cadena principal polimérica en polímeros lineales, ramificados y/o reticulados. La reacción de componentes funcionales de isocianato (por ejemplo, isocianato) y componentes reactivos con isocianato (por ejemplo, poliol) para formar un material a base de poliuretano es un ejemplo de dicho sistema.

En otra realización, las composiciones polimerizables se pueden polimerizar mediante el uso de métodos de polimerización por radicales libres o similares. De acuerdo con esta realización, las composiciones polimerizables incluyen al menos un monómero (por ejemplo, vinilo o (met)acrilato). El al menos un monómero puede reaccionar consigo mismo y, en algunas realizaciones adicionales, con otros monómeros presentes. En función del tipo de radiación usada, al menos un iniciador también puede incluirse junto con al menos un monómero en la composición polimerizable.

En aún otra realización, las composiciones polimerizables son polimerizables mediante el uso de métodos de polimerización catiónica o similares. De acuerdo con esta realización, las composiciones polimerizables incluyen al menos un monómero y al menos un iniciador catiónico.

Se pueden usar sistemas polimerizables que dependen de la polimerización por radiación ultravioleta, haz de electrones o térmica. Tales sistemas incluyen, por ejemplo, resinas epoxi de una parte y de dos partes. Las resinas termoestables y las resinas termoplásticas se pueden usar solas o en combinación como una resina epoxi inicial. Los tipos más comunes de resinas epoxi incluyen aquellas basadas en el éter diglicidílico de Bisfenol A y los novolacs epoxídicos (comprendidos por éteres glicidílicos de novolac de cresol, novolac fenólico o novolac de Bisfenol A). En una realización, la presente invención proporciona el uso de resinas epoxi de viscosidad más baja, tales como aquellas basadas en el éter diglicidílico de Bisfenol F. En comparación con una resina epoxi típica basada en el éter diglicidílico de Bisfenol A (es decir, EPON 826 disponible en Resolution Performance Products de Houston, TX), las resinas epoxi de viscosidad más baja ilustrativas de la presente invención (es decir, EPON 862 y EPON 863 también disponibles en Resolution Performance Products), que se basan en el éter diglicidílico de Bisfenol F, se informa que tienen una viscosidad de 2,5-4,5 Pa·s (25-45 Poise) en comparación con 6,5-9,6 Pa·s (65-96 Poise) cuando se prueban a 25 °C. Otro ejemplo de una resina epoxi derivada de Bisfenol F es EPALLOY 8230, disponible en CVC Specialty Chemicals, Inc. de Moorestown, NJ. La viscosidad reportada de la resina epoxi EPALLOY 8230 es de 2,5-4,7 Pa·s (2500-4700 centiPoise).

Generalmente, cuando se usa una resina termoestable, se necesita un agente de curado para lograr la cura final de la resina, y cualquier agente de curado adecuado puede usarse en ese sentido. Como conocen los expertos en la técnica, diferentes agentes de curado proporcionan diversas ventajas cuando se usan. Por ejemplo, en sistemas de epoxi, los agentes de curado de aminas alifáticas permiten el curado a temperatura ambiente, mientras que las aminas aromáticas ofrecen una resistencia química óptima y piezas finales más rígidas. Como otro ejemplo, los agentes de curado de anhídrido de ácido pueden proporcionar propiedades eléctricas superiores. Se entiende, sin embargo, que la selección del agente de curado depende, entre otros factores conocidos, de las condiciones de curado deseadas y la aplicación prevista. En una realización ilustrativa, se usa al menos un agente de curado que facilita la cura de la composición de resina en aproximadamente 45 a aproximadamente 60 minutos cuando se calienta a aproximadamente 120 °C (250 °F).

Una clase ilustrativa de agentes de curado útiles para el curado de resinas epoxi son los agentes de curado de aminas alifáticas modificadas, tales como los disponibles de Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA bajo la designación comercial ANCAMINE. En esa clase, el agente de curado ANCAMINE 2441 es especialmente útil en las resinas ilustrativas de acuerdo con la invención.

Otra clase de agentes de curado incluye diciandiamidas, opcionalmente con el uso de aceleradores comunes. Por ejemplo, una combinación útil es OMICURE DDA 5, una calidad ultramicronizada de diciandiamida, y OMICURE U-52, una urea sustituida aromática usada como acelerador para la cura de diciandiamida de epoxis (ambos disponibles en CVC Specialty Chemicals, Inc. de Moorestown, NJ). Otra combinación útil es AMICURE CG-1400, una forma micronizada de diciandiamida, y AMICURE UR, un acelerador a base de urea sustituida (1 fenil 3,3 dimetil urea) para resinas epoxi curadas con diciandiamida (ambos disponibles en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA).

Se usa cualquier cantidad adecuada del agente de curado en las composiciones de resina de la invención. Generalmente, después de seleccionar el tipo específico de agente de curado, la cantidad usada se calcula como bien conocen los expertos en la técnica.

La composición polimerizable se puede aplicar a la superficie mediante el uso de cualquier metodología adecuada. Poco después, simultáneamente con, o poco antes de que la superficie de la película polimérica o del laminado que la comprende entre en contacto con la superficie del sustrato subyacente en el que se va a aplicar, se inicia la polimerización de la composición polimerizable.

En una realización, mediante el uso de un sistema de una parte, la composición polimerizable se dispensa (por ejemplo, mediante pulverización u otro método) sobre la superficie inmediatamente antes de entrar en contacto con las superficies de la película polimérica o el laminado y la superficie subyacente a base de fibras.

La composición polimerizable puede polimerizarse mediante el uso de cualquier metodología adecuada. En una realización de un sistema de una parte, cuando la película polimérica, o en el caso de un laminado que la comprende, es transparente a la radiación ultravioleta o de haz de electrones, después de que la película polimérica o el laminado entra en contacto con la superficie subyacente a base de fibras, dicha radiación se dirige a través de la película polimérica o el laminado para iniciar la polimerización de la composición polimerizable.

En otra realización de un sistema de una parte, después de que la película polimérica o el laminado que comprende la película polimérica entra en contacto con la superficie subyacente a base de fibras, se usa radiación térmica para iniciar la polimerización de la composición polimerizable. La radiación térmica se suministra mediante el calentamiento de la superficie subyacente a base de fibras de acuerdo con un aspecto de la invención. La radiación térmica se suministra mediante el calentamiento tanto de la película polimérica o el laminado como de la superficie subyacente a base de fibras de acuerdo con otro aspecto de la invención. Un agente de curado latente se activa o un componente reactivo bloqueado (por ejemplo, un isocianato bloqueado) se desbloquea tras la iniciación mediante el uso de radiación térmica de acuerdo con aspectos ilustrativos de esta realización.

En otra realización, mediante el uso de un sistema de dos partes, la composición polimerizable se mezcla y dosifica en primer lugar (por ejemplo, mediante pulverización u otro método) sobre la superficie inmediatamente antes de entrar en contacto con las superficies de la película polimérica o el laminado que comprende la película polimérica y la superficie subyacente a base de fibras. Por ejemplo, una composición polimerizable puede proporcionarse a un cabezal de recubrimiento mediante el uso de una bomba dosificadora (por ejemplo, bombas de cavidad progresiva, tales como las disponibles bajo la designación comercial NEMO de NETZSCH Pumps North America, LLC de Exton, PA y Moyno, Inc. de Springfield, OH, y bombas de engranajes) que sea exacta y esencialmente sin pulsaciones. De acuerdo con un aspecto ilustrativo de esta realización, después de mezclar los componentes autorreactivos, no se requiere ningún mecanismo adicional para iniciar la polimerización de la composición polimerizable.

El tipo y la cantidad de composición polimerizable se seleccionan de acuerdo con la aplicación y las propiedades deseadas en el artículo resultante. En forma de laminado, donde se encuentra presente una capa adhesiva en la superficie del laminado que comprende la película polimérica que entrará en contacto con la superficie subyacente, la cantidad de composición polimerizable aplicada puede minimizarse a un nivel que sea suficiente para acomodar defectos y rellenar huecos que estén presentes en la superficie subyacente. En el caso de superficies de tipo clase A (por ejemplo, como se usa en la industria automotriz), donde la principal preocupación es eliminar las burbujas de aire atrapadas, solo se requiere una pequeña cantidad de composición polimerizable. En ciertas realizaciones, 1-5 gramos por metro cuadrado (gsm) de composición polimerizable es suficiente.

En otras realizaciones alternativas, donde no hay una capa adhesiva existente en la superficie de un laminado que comprende la película polimérica que entrará en contacto con la superficie subyacente, a menudo es preferible mantener un grosor mínimo de composición polimerizable - y de la capa polimerizada resultante - entre la película polimérica o el laminado que la comprende y el sustrato subyacente. De acuerdo con un aspecto de esa realización, la composición polimerizable se selecciona de tal manera que la capa polimerizada resultante tenga un grosor de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 micras, preferiblemente de aproximadamente 25 a aproximadamente 50 micras. Si se desea, se puede usar material de relleno opcional para ayudar a mantener ese grosor mínimo. Un relleno ilustrativo son esferas de polimetilmetacrilato (PMMA) de 25-50 micras fabricadas por Sekisui Plastics Co., Ltd. bajo el nombre comercial TECHPOLYMER.

El tiempo necesario para polimerizar adecuadamente la composición polimerizable puede variar, especialmente en función del tipo de polimerización y metodología de iniciación empleada. Preferiblemente, la composición polimerizable se polimeriza suficientemente (es decir, que tiene una viscosidad lo suficientemente alta para facilitar una adherencia adecuada a la superficie subyacente, aunque la composición en general no esté completamente polimerizada) en no más de aproximadamente diez minutos, más preferiblemente en no más de aproximadamente cinco minutos, e incluso más preferiblemente en no más de aproximadamente un minuto después de la iniciación de la polimerización. En función de la aplicación, la composición suficientemente polimerizada puede presentar propiedades asociadas con un fluido viscoelástico, un sólido viscoelástico o un sólido elástico. En una realización ilustrativa, la composición suficientemente polimerizada presenta una viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente superior a aproximadamente 20 000 centiPoise.

De acuerdo con otro aspecto de una realización ilustrativa, cuando se prueba como una película independiente de acuerdo con el Método de Prueba del Factor de Pérdida descrito a continuación, la composición está suficientemente polimerizada cuando presenta un factor de pérdida máximo de menos de aproximadamente 1,0. Se entiende que el factor de pérdida se usa a menudo indistintamente con la expresión "tan delta" y se entiende que es esencialmente lo mismo que el "factor de pérdida" descrito en la presente memoria.

De acuerdo con el Método de Prueba del Factor de Pérdida, se usa un analizador mecánico dinámico disponible en TA Instruments (New Castle, DE) bajo la designación comercial TA Instruments DMA Q800 para realizar la prueba en modo de tensión. Se pueden usar tamaños de muestra nominales que tienen una longitud de 5-12 mm, un ancho de 4-8 mm y un grosor de 0,02-0,2 mm. Se puede usar una frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0,3 % y una velocidad de rampa de 3 °C por minuto para medir valores para la determinación del factor de pérdida de una muestra. Un factor

de pérdida de este tipo corresponde al módulo de almacenamiento de la composición que es mayor que su módulo de pérdida. El módulo de almacenamiento también se puede probar mediante el uso del analizador mecánico dinámico descrito en conjunto con el Método de Prueba del Factor de Pérdida anterior.

5 Composiciones polimerizables ilustrativas

Se describen realizaciones ilustrativas de la invención en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo 1A

Una composición polimerizable se puede preparar mediante la mezcla de 100 partes en peso de EPON 863 (una resina epoxi disponible en Resolution Performance Products de Houston, TX) como resina inicial y 22 partes en peso de ANCAMINE 2441 (un agente de curado de amina disponible en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA).

Ejemplo 1B

La composición polimerizable del Ejemplo 1A se puede modificar mediante la adición de una parte en peso de CABO-SIL TS-720 (una sílice precipitada disponible en Cabot Corporation de Billerica, MA) a la composición de resina.

Ejemplo 2

Se preparó una composición polimerizable mediante la mezcla de 4 partes en peso de EPON 863 (una resina epoxi disponible en Resolution Performance Products de Houston, TX) y 3 partes en peso de LINDOXY 190 (una resina epoxi cicloalifática descrita como de baja viscosidad y disponible en Lindau Chemicals, Inc. de Columbia, SC) con 1 parte en peso de ANCAMINE 2441 (un agente de curado de amina disponible en Air Products and Chemicals, Inc. de Allentown, PA). La mezcla se realizó a mano.

La viscosidad de la composición polimerizable preparada se evaluó a temperatura ambiente mediante el uso de un reómetro DISCOVERY HR-2 (disponible en TA Instruments de Newcastle, DE) con placas desechables de 25 mm de diámetro, que funciona a una velocidad de corte de 10 segundos recíprocos. Inicialmente, cuando se probó, se observó que la composición polimerizable tenía una viscosidad de 1150 centiPoise.

Ejemplo 3

El grado de polimerización de la composición polimerizable preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 se evaluó mediante el uso de un reómetro DISCOVERY HR-2 (disponible en TA Instruments de Newcastle, DE) con placas desechables de 25 mm de diámetro, con funcionamiento del reómetro en modo de oscilación mediante el uso de una deformación del 5 % y una frecuencia de 1 Hertz.

La temperatura de la composición se incrementó de 50 °C a 130 °C a una velocidad de 3 °C por minuto. Una vez que la temperatura de la composición alcanzó los 107 °C, la composición presentó una viscosidad compleja de 68 centiPoise y un factor de pérdida de 14,2 determinado de acuerdo con el Método de Prueba del Factor de Pérdida descrito anteriormente. Una vez que la temperatura de la composición alcanzó los 120 °C, la composición presentó una viscosidad compleja de 1 152 330 centiPoise y un factor de pérdida de 0,012, lo que evidencia que la composición había pasado de un estado líquido a un estado sólido.

Ejemplo 4

Una composición polimerizable preparada de acuerdo con el Ejemplo 2 se recubrió sobre una placa de compuesto de fibra de carbono, la cual contenía huecos visibles en la superficie, con un grosor de recubrimiento de 5 micras. Se aplicó una lámina de película de pintura entofilm 1509 (disponible en entrotech, inc. de Columbus, OH) sobre el recubrimiento en el laminado. Después el ensamblaje se colocó en un horno de caja mantenido a 120 °C durante treinta minutos para polimerizar la composición polimerizable.

Después de la polimerización del recubrimiento intercalado entre la placa de compuesto de fibra de carbono y la película de pintura, el ensamblaje se enfrió y se retiró del panel. Los huecos previamente existentes en la superficie de la placa de compuesto de fibra de carbono no se tradujeron como irregularidades en la superficie de la película de pintura.

Varias modificaciones y alteraciones de la invención se harán evidentes para los expertos en la técnica sin apartarse del alcance de la invención, que se define en las reivindicaciones adjuntas. Debe tenerse en cuenta que los pasos mencionados en cualquier reivindicación de método a continuación no necesariamente deben realizarse en el orden en que se mencionan. Los expertos en la técnica reconocerán variaciones en la realización de los pasos respecto al orden en el que se mencionan. Además, la falta de mención o análisis de una característica, paso o componente proporciona la base para las reivindicaciones en las que la característica o componente ausente se excluye mediante

- 5 una cláusula o lenguaje de reivindicación similar. Además, como se usa en todo el documento, los rangos pueden usarse como una forma abreviada para describir cada uno de los valores que se encuentran dentro del rango. Cualquier valor dentro del rango puede seleccionarse como el término del rango. De manera similar, cualquier valor discreto dentro del rango puede seleccionarse como el valor mínimo o máximo mencionado al describir y reivindicar características de la invención. Además, como se analiza en la presente memoria, se vuelve a señalar que la composición polimerizable descrita en la presente memoria puede comprender todos los componentes en una o múltiples partes. Los expertos en la técnica pueden reconocer otras variaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un método para aplicar una película polimérica a al menos una porción de una superficie de un artículo para facilitar posteriormente la separación de la película polimérica de la misma, el método comprende los siguientes pasos:

proporcionar una composición polimerizable en una o múltiples partes, en el que la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a 10 000 centiPoise (10 Pa·s);
 iniciar la polimerización de la composición polimerizable para formar una composición en polimerización;
 antes de completar la polimerización de la composición polimerizable, aplicar la composición polimerizable a al menos una de la porción de la superficie del artículo o al menos una porción de una superficie principal de la película polimérica o el laminado que comprende la película polimérica que entrará en contacto con la porción de la superficie del artículo;
 polimerizar suficientemente la composición en polimerización para formar una capa intermedia suficientemente polimerizada para la adherencia de la película polimérica o el laminado que comprende la película polimérica a al menos la porción de la superficie del artículo; y
 opcionalmente, separar la película polimérica, y cualquier laminado del cual es una parte, de la porción de la superficie del artículo subyacente, dejando atrás una porción sustancial de la capa intermedia suficientemente polimerizada en el artículo subyacente,
 en el que la superficie del artículo comprende una superficie de material compuesto a base de fibras.

2. El método de la reivindicación 1, en el que la película polimérica es a base de poliuretano.
3. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la composición polimerizable está esencialmente no polimerizada antes de iniciar la polimerización de la composición polimerizable.
4. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la polimerización se inicia sin el uso de fuentes de energía externas.
5. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que los componentes de la composición polimerizable se añaden a una bomba dosificadora y se bombean rápidamente en un molde ranurado cuando se inicia la polimerización.
6. El método de la reivindicación 1, en el que la viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente de la composición polimerizable es inferior a 5000 centiPoise (5 Pa·s), preferiblemente inferior a 2000 centiPoise (2 Pa·s), más preferiblemente inferior a 1500 centiPoise (1,5 Pa·s), y aún más preferiblemente de 50 centiPoise (0,5 Pa·s) a 1500 centiPoise (1,5 Pa·s).
7. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la superficie principal del laminado que comprende la película polimérica comprende la de una capa adhesiva.
8. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que la película polimérica o el laminado que comprende la película polimérica está al menos parcialmente pigmentada y/o al menos parcialmente metalizada.
9. El método de cualquier reivindicación anterior, que incluye el paso opcional de separar la película polimérica, y cualquier laminado del cual es una parte, de la porción de la superficie del artículo subyacente, dejando atrás una porción sustancial de la capa intermedia suficientemente polimerizada en el artículo subyacente; y, que comprende además un paso de aplicar una segunda película polimérica o un segundo laminado que comprende la segunda película polimérica a al menos la porción de la superficie del artículo subyacente.
10. El método de cualquier reivindicación anterior, en el que el artículo comprende un vehículo motorizado.
11. Un artículo preparado mediante la realización de un método de cualquier reivindicación anterior, en el que el artículo comprende lo siguiente en secuencia:
 - una película polimérica o un laminado que comprende la película polimérica expuesta externamente en el artículo;
 - una capa intermedia; y
 - una superficie subyacente del artículo, en el que la superficie comprende una superficie de material compuesto a base de fibras;
 - en el que el artículo es tal que se facilita la separación de la película polimérica de la superficie;
 - en el que la película polimérica se adhiere a la superficie mediante la acción de la capa intermedia, y en el que la capa intermedia se adhiere mejor a la superficie subyacente que a la película polimérica.
12. El artículo de la reivindicación 11, en el que la capa intermedia tiene una viscosidad de Brookfield a temperatura ambiente superior a 20 000 centiPoise (20 Pa·s).
13. El artículo de la reivindicación 11, en el que la capa intermedia presenta un factor de pérdida máximo de menos

de aproximadamente 1,0 cuando se prueba de acuerdo con el Método de Prueba del Factor de Pérdida, como se describe en el párrafo [0092] de la descripción.