

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 985 853**

51 Int. Cl.:

C09J 7/25 (2008.01)

C09J 7/29 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2017** **PCT/US2017/021982**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.09.2017** **WO17156507**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2017** **E 17713823 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.08.2024** **EP 3383965**

54 Título: **Películas poliméricas sin defectos y láminas protectoras, artículos y métodos relacionados**

30 Prioridad:

11.03.2016 US 201662306646 P
20.09.2016 US 201662396825 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.11.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

MCGUIRE JR., JAMES;
STRANGE, ANDREW C.;
CANAN, MATTHEW y
BOOTH, GREGORY

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 985 853 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

Películas poliméricas sin defectos y láminas protectoras, artículos y métodos relacionados

5 Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere generalmente a métodos para fabricar láminas protectoras multicapa y a métodos para fabricar y usar las mismas.

10 Se conocen diversas láminas protectoras. Muchas de ellas se basan en una o más capas de poliuretano. Las químicas de poliuretano generalmente proporcionan una o más propiedades que incluyen las siguientes: resistencia ambiental, resistencia química, resistencia a la abrasión, resistencia al rayado, transparencia óptica y otras propiedades a menudo convenientes.

15 Hay muchas películas de poliuretano monocapa disponibles comercialmente de diversos proveedores tales como Argotec, LLC (Greenfield, MA) y entrotech, Inc. (Columbus, OH). Se ha descubierto que las películas de poliuretano monocapa son útiles como capas portadoras en aplicaciones de láminas multicapa. Sin embargo, tales películas han encontrado un uso limitado por sí mismas para la protección de ciertos tipos de superficies. Por ejemplo, la protección de superficies pintadas a menudo requiere la retención del aspecto brillante que de cualquier otra manera proporcionaría una superficie recientemente pintada. Uno de los problemas asociados con las películas de poliuretano monocapa es su capacidad, a menudo inadecuada, para retener el aspecto brillante deseado.

25 Se han realizado intentos de combinar películas de poliuretano con otros materiales en forma de una lámina protectora multicapa para mejorar las propiedades de las películas, tales como la retención de brillo y la resistencia ambiental. En algunos casos, se aplica una capa exterior (o recubrimiento superior) a una capa portadora de poliuretano para impartir dichas propiedades mejoradas. Sin embargo, la inclusión de capas adicionales de material dentro de una lámina protectora puede afectar negativamente otras propiedades; por ejemplo, la flexibilidad de la lámina protectora generalmente disminuye a medida que se incluyen más capas y más gruesas de material en las construcciones de láminas protectoras. La flexibilidad disminuida no solo puede hacer que sea más difícil conformar adecuadamente la lámina protectora para una adherencia adecuada a las superficies contorneadas, sino que también puede conducir a una elevación prematura del borde de la lámina protectora durante el uso. Además, una compatibilidad inadecuada entre capas adyacentes puede conducir a una posible deslaminación entre capas dentro de dichas láminas protectoras multicapa.

35 Actualmente se encuentran disponibles en el mercado varias láminas protectoras. Por ejemplo, Minnesota Mining & Manufacturing Co. ("3M") en St. Paul, MN, comercializa láminas a base de poliuretano "Película protectora de pintura" bajo las líneas de productos SCOTCHGARD y VENTURESHIELD. La publicación de patente PCT núm. WO 02/28636 de 3M Co. describe una película de acabado que comprende un material en lámina polimérico flexible que tiene una primera superficie principal y una segunda superficie principal y una capa de adhesivo sensible a la presión que cubre al menos una porción de la primera superficie principal del material en lámina. La película de acabado se describe como disponible comercialmente de 3M Co. bajo la designación comercial SCOTCHCAL PAINT PROTECTION FILM PUL 0612, y comprende una película polimérica de 6 mil que comprende un elastómero de uretano termoplástico a base de policaprolactona alifática. Ejemplos de métodos para la formación de la película polimérica allí descritos son extrusión, calandrado, colada en húmedo y similares. Después, se forma un recubrimiento de poliuretano a base de agua en un lado de la película polimérica, laminándose el otro lado de la película polimérica con un adhesivo acrílico sensible a la presión.

50 La publicación de patente PCT núm. WO 03/002680 de 3M Innovative Properties Co. describe una lámina adhesiva que comprende un material base flexible, una capa de adhesivo dispuesta sobre una superficie posterior de dicho material base y una capa protectora dispuesta sobre una superficie frontal del material de base. La capa protectora allí descrita se fabrica de una película hidrófila que contiene una resina de curado y un agente hidrófilo de un óxido inorgánico. El material base contiene una capa que contiene una primera resina de poliuretano que tiene un producto de reacción de poliol de poliéster y un compuesto de isocianato polifuncional. Preferentemente, el material base comprende una capa inferior que contiene la primera resina de poliuretano y una capa superior dispuesta entre la capa inferior y la capa protectora que se adhiere a la capa protectora y contiene una segunda resina de poliuretano que tiene un producto de reacción de un poliol de policarbonato y un compuesto de isocianato polifuncional. La capa superior comprende preferentemente una resina de poliuretano dura en comparación con la primera resina de poliuretano de la capa inferior para permitir que la adhesión entre todo el material base y la capa protectora aumente de manera efectiva a través de la capa superior, incluso si la resina de curado en la capa protectora es comparativamente dura y tiene un alargamiento a baja temperatura que difiere en gran medida del de la capa inferior del material base. El poliol de poliéster que forma la primera resina de poliuretano de la capa inferior se puede formar a partir de un diol que tiene caprolactonadiol en la cadena principal.

65 La patente de Estados Unidos núm. 8,765,263, concedida a 3M Innovative Properties Co., describe una película protectora multicapa que comprende una primera capa, una segunda capa y una capa de adhesivo sensible a la presión (PSA). La primera capa comprende al menos un poliuretano a base de poliéster, un poliuretano a base de

policarbonato o una combinación o mezcla de ambos. La segunda capa comprende al menos un poliuretano termoplástico a base de policaprolactona. Una superficie principal de la primera capa se adhiere a una superficie principal de la segunda capa, y la capa de PSA se adhiere a una superficie principal opuesta de la segunda capa de manera que la segunda capa queda intercalada entre la primera capa y la capa de PSA. El método predominante de formación de la segunda capa se describe como extruir el poliuretano termoplástico a base de policaprolactona a una temperatura elevada a través de un troquel, aunque también se describen la colada y el moldeo por inyección.

Debido a sus propiedades reológicas y viscoelásticas superiores a otros poliuretanos de poliéster alifáticos del género del que forman parte, así como también a su capacidad para impartir buena resistencia al agua, aceite, solvente y cloro al poliuretano producido, los poliuretanos a base de policaprolactona a menudo se usan en láminas protectoras. En cada una de las tres publicaciones de patente de 3M antes mencionadas que describen dicho uso de poliuretano a base de policaprolactona, la capa de poliuretano a base de policaprolactona se coloca adyacente a la capa de adhesivo. Se sabe, sin embargo, que los productos de películas protectoras de pintura disponibles comercialmente tienden a dejar una cantidad de residuo de adhesivo inferior a la conveniente sobre una superficie cuando se retiran de la misma después de su uso. La presencia de residuos de adhesivo en una superficie a proteger va en contra del concepto de lámina protectora. Por lo tanto, todavía se necesitan configuraciones alternativas de lámina protectora para mejorar aún más las propiedades de esta.

Debido a la metodología de fabricación típicamente empleada para la formación de películas de base/de soporte usadas convencionalmente en láminas protectoras, cuya metodología típicamente implica extrusión y otros métodos para la formación de una película a partir de una composición ya polimerizada, se han limitado las propiedades químicas y físicas de tales películas. La patente de Estados Unidos núm. 8,828,303 describe algunas de estas limitaciones. Por ejemplo, algunas químicas de polímeros no son capaces de procesarse por fusión en caliente debido a su peso molecular relativamente alto y/o la presencia de reticulación, lo que puede hacer que sea difícil, si no imposible, procesar por fusión en caliente gránulos preformados de las composiciones (como se hace generalmente de acuerdo con métodos convencionales de formación de películas poliméricas mediante el uso de procesamiento por fusión en caliente) a una temperatura por debajo de la temperatura de degradación de la composición polimérica o sustrato sobre el cual se forma la película. Los métodos de formación de películas poliméricas por colada en húmedo también tienen sus desventajas. Ya sea que el sistema sea a base de solvente o a base de agua, primero se debe recubrir sobre el sustrato deseado y luego secar para retirar el medio solvatante o dispersante (*es decir*, solvente orgánico o agua, respectivamente) para formar una película polimérica. Por lo tanto, la formación de películas poliméricas de grosor suficiente puede resultar problemática mediante el uso de métodos de colada en húmedo. Además, algunas químicas de polímeros no son capaces de formarse como películas poliméricas mediante el uso de métodos de colada en húmedo debido a la falta de solubilidad adecuada de dichos polímeros o sus constituyentes en solventes y medios de dispersión convencionales.

Por lo tanto, las propiedades de las películas poliméricas fabricadas convencionalmente se limitan a las químicas de polímeros particulares que pueden formarse como películas mediante el uso de metodología convencional, metodología que nuevamente implica típicamente extrusión y otros métodos para la formación de una película a partir de una composición ya polimerizada. Debido a la metodología mediante la cual se forman, las películas poliméricas fabricadas convencionalmente típicamente sufren defectos que surgen de al menos una de gelificación, líneas de matriz y líneas de calibre. Debido a su efecto negativo, por ejemplo, en las propiedades visuales del producto final, la prevalencia de defectos requiere pruebas y análisis exhaustivos de la película polimérica formada para garantizar la idoneidad de esa película polimérica para la aplicación prevista.

La gelificación da como resultado la presencia de partículas de gel (también denominadas "gel") en el producto final. Generalmente se entiende que un "gel" es una composición viscosa, que en el procesamiento de polímeros puede ser, por ejemplo, una composición al menos parcialmente polimerizada, una que tiene un peso molecular relativamente alto y/o una que contiene cantidades significativas de gas atrapado (*por ejemplo*, aire o subproductos de reacción, tales como dióxido de carbono). Los geles pueden manifestarse en diversas formas y, a menudo, son el resultado del sobrecalentamiento durante el procesamiento de composiciones polimerizadas en películas poliméricas. Por ejemplo, los geles pueden adoptar una forma reticulada, ser el resultado de un catalizador u otro residuo orgánico o inorgánico en regiones estancadas y/o muertas de las resinas durante la extrusión, ser el resultado de sucesos degradados relacionados con la oxidación (*por ejemplo*, burbujas de dióxido de carbono resultantes de la humedad) o tienen su origen en la cadena de suministro. La gelificación puede dificultar la formación de capas uniformes de material polimérico (*por ejemplo*, películas).

Independientemente de su origen, los defectos pueden provocar puntos débiles y roturas en las películas poliméricas y, generalmente, comprometer la idoneidad de las películas poliméricas para muchas aplicaciones. Como tal, se realizan esfuerzos exhaustivos a lo largo de la cadena de suministro para determinar la presencia y el alcance de los defectos. Muchos defectos son fácilmente detectables cuando se observan a simple vista. También se pueden usar otros métodos para la detección de defectos, que incluyen la espectroscopia. Cuando se detectan, la película polimérica cargada de defectos a menudo debe desecharse, lo que provoca un desecho considerable.

Por lo tanto, son convenientes las películas poliméricas alternativas para su uso en artículos y láminas protectoras multicapa relacionadas, así como también métodos para su formación, para impartirles propiedades mejoradas. Se

prefieren películas poliméricas sin defectos.

Los documentos WO 2018/045353 A1, WO 2010/036981 A1, EP 0 271 941 A1 y FR 2 762 336 A1 describen sistemas bicapa que comprenden una capa de poliuretano fabricada mediante polimerización in situ y una capa de adhesivo.

Breve resumen de la invención La invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

Las láminas protectoras multicapa fabricadas mediante un método de la invención incluyen al menos una capa portadora mejorada y son útiles en una variedad de aplicaciones interiores y exteriores en, por ejemplo, las industrias de transporte, arquitectura y artículos deportivos. Las láminas protectoras se pueden aplicar ventajosamente a al menos una porción de una superficie de cualquier artículo donde se desee protección. Dichos artículos incluyen, por ejemplo, vehículos motorizados y vehículos no motorizados (*por ejemplo*, bicicletas convencionales) entre una multitud de otras aplicaciones. La superficie a proteger puede estar pintada o sin pintar.

En una modalidad, una lámina protectora multicapa comprende una capa portadora sin defectos. En comparación con las láminas protectoras convencionales que incluyen una capa portadora de poliuretano formada convencionalmente (es decir, cuya formación convencional típicamente implica extrusión y otros métodos para la formación de una película a partir de una composición ya polimerizada, donde la polimerización del material usado para formar la película es esencialmente completa antes de la formación de la película a partir de la misma), las láminas protectoras de la presente invención no incluyen dicha capa adyacente a la capa de adhesivo, el resultado es una mejora inesperada en una o más propiedades deseadas además de las eficiencias de procesamiento impartidas de esta manera.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la capa portadora a base de poliuretano mejorada en las láminas protectoras de la invención se polimeriza in situ. Debe entenderse que, como se usa en la presente descripción, cuando una composición polimerizable se polimeriza como una película polimérica deseada "in situ", la polimerización del polímero que comprende la película comienza justo antes, mientras o poco después de que se coloque la composición polimerizable en el formato de película deseado y la polimerización se completa esencialmente durante dicha colocación o poco después. Típicamente, "justo antes" y "poco después", como se usan en referencia al momento en que comienza la polimerización, se refieren a períodos de tiempo de no más de aproximadamente treinta segundos. Sorprendentemente, se descubrió que el uso de una capa portadora a base de poliuretano polimerizado in situ facilita mejoras en las propiedades físicas, que incluyen las visuales, deseadas, además de las eficiencias de procesamiento impartidas de esta manera.

Como se usa en la presente descripción, "factor de pérdida" se refiere a la relación entre el módulo de pérdida y el módulo de almacenamiento para una capa portadora así evaluada. El factor de pérdida es, en última instancia, un indicio de la efectividad de las cualidades de amortiguación de un material. El "factor de pérdida máximo" se refiere al valor más alto del factor de pérdida determinado cuando se evalúa la capa portadora. Cuanto mayor sea el factor de pérdida de un material, más eficiente será el material para lograr de manera efectiva la absorción y dispersión de energía.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, la capa portadora a base de poliuretano mejorada en las láminas protectoras de la invención tiene un factor de pérdida máximo de al menos aproximadamente 0,5, al menos aproximadamente 0,8 o incluso al menos aproximadamente 1,2 cuando se evalúa como una película independiente de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito a continuación.

De acuerdo con la invención, una lámina protectora multicapa fabricada de acuerdo con la invención comprende la capa portadora a base de poliuretano mejorada y una capa de adhesivo sobre una superficie principal de esta. Más específicamente, una lámina protectora multicapa comprende capas secuenciales como sigue: una capa de recubrimiento superior; la capa portadora a base de poliuretano mejorada; y una capa de adhesivo.

Breve descripción de las distintas vistas de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico del factor de pérdida (también denominado Tan Delta) frente a la temperatura para capas portadoras a base de poliuretano usadas en láminas protectoras de la invención y capas portadoras de poliuretano formadas convencionalmente usadas en láminas protectoras convencionales.

La Figura 2 es un gráfico del módulo de almacenamiento frente a la temperatura para capas portadoras a base de poliuretano usadas en láminas protectoras de la invención y capas portadoras de poliuretano formadas convencionalmente usadas en láminas protectoras convencionales.

Descripción detallada de la invención

La presente invención está dirigida a láminas protectoras multicapa mejoradas, que incluyen al menos una capa de película polimérica sin defectos en ellas. Ventajosamente, las láminas protectoras de la invención no solo son capaces de proteger una superficie con propiedades mejoradas, sino que también pueden retirarse de la misma de manera más limpia que las láminas protectoras convencionales que incluyen capas portadoras de poliuretano formadas

convencionalmente.

De acuerdo con un aspecto de la invención, el residuo de adhesivo que queda en una superficie de la que se retira la lámina protectora después de su uso se minimiza o elimina al proporcionar una capa portadora a base de poliuretano adyacente a la capa de adhesivo que sea capaz de absorber más energía durante el estiramiento y/o el impacto que la asociada con las capas portadoras de poliuretano formadas convencionalmente usadas típicamente en láminas protectoras convencionales. Es decir, la capa portadora a base de poliuretano mejorada usada en las láminas protectoras de la invención es capaz de exhibir cualidades de amortiguación más efectivas (como lo demuestra su "factor de pérdida máximo" descrito en la presente descripción) que las asociadas con las capas portadoras de poliuretano formadas convencionalmente. La inclusión de dicha capa adyacente a la capa de adhesivo facilita un mejor anclaje continuo de la capa de adhesivo durante la aplicación de la lámina protectora y, por tanto, menos adhesivo residual sobre una superficie después de retirar la lámina protectora de la misma.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, las propiedades de las capas individuales dentro de una lámina protectora multicapa se equilibran mejor de acuerdo con la invención cuando se usa dicha capa portadora a base de poliuretano. Por ejemplo, cuando una capa de recubrimiento superior de módulo relativamente alto está presente dentro de la lámina protectora, la capa portadora a base de poliuretano que tiene un factor de pérdida relativamente alto adyacente a dicha capa de recubrimiento superior facilita una velocidad y un grado de recuperación más uniformes en todo el grosor de la lámina protectora cuando la lámina protectora se estira y/o impacta.

Preferentemente, las láminas protectoras multicapa de la invención no solo son ventajosamente capaces de proteger una superficie con propiedades mejor equilibradas y dejar menos adhesivo residual después de retirarlas de una superficie, sino que también tienen una recuperabilidad mejorada para permitir la protección y la facilidad de aplicación en superficies no superficies planas. Como se usa en la presente descripción, "recuperabilidad" se refiere a la capacidad de un material para estirarse y recuperarse esencialmente a su estado original después del estiramiento. Las láminas protectoras multicapa preferidas son capaces de recuperarse esencialmente a su estado original cuando se estiran (es decir, se alargan) hasta una longitud de hasta aproximadamente el 125 % de su longitud inicial. Preferentemente, las láminas protectoras multicapa son capaces de recuperarse esencialmente hasta su estado original cuando se estiran hasta una longitud de hasta aproximadamente el 150 % de su longitud inicial. De acuerdo con un aspecto de la invención, las láminas protectoras multicapa son capaces de alargarse hasta una longitud de hasta más de aproximadamente el 200 % de su longitud inicial antes de romperse.

De acuerdo con la invención, una lámina protectora multicapa de la invención comprende un recubrimiento superior, la capa portadora a base de poliuretano mejorada y una capa de adhesivo sobre una superficie principal de esta. Cada una de estas capas se describe con más detalle más abajo. Además, las láminas protectoras multicapa de la invención pueden incluir una capa elástica intercalada entre la capa portadora a base de poliuretano mejorada y la capa de adhesivo como se describe en el documento US 2018-0163093 A1.

Capa portadora

El término "capa portadora" se usa en la presente descripción para referirse a la(s) capa(s) de película polimérica adyacentes a la capa de adhesivo. En ciertos contextos, una capa portadora también puede denominarse "capa base", "capa de soporte" o una designación similar. En general, la capa portadora de láminas protectoras de la invención se denomina "capa intermedia" cuando contiene múltiples capas (es decir, número "n" de capas individuales). Sin embargo, la capa portadora de las láminas protectoras de la invención puede ser una única capa de película de acuerdo con otras modalidades de la invención. Cuando múltiples capas forman la capa portadora, cada una de las "n" capas individuales puede tener la misma o diferente química. En una modalidad ilustrativa, cada una de las "n" capas individuales tiene esencialmente la misma química.

De acuerdo con la invención, las capas portadoras usadas en las láminas protectoras de la invención son a base de poliuretano. Para simplificar, el término "poliuretano" como se usa en la presente descripción incluye polímeros que contienen enlaces de uretano (también conocidos como carbamato), enlaces de urea o sus combinaciones (es decir, en el caso de poli(uretano-urea)s). Por lo tanto, las capas portadoras a base de poliuretano contienen al menos enlaces de uretano, enlaces de urea o sus combinaciones. Además, las capas portadoras a base de poliuretano se basan en polímeros en los que la cadena principal polimérica tiene al menos un 40 %, preferentemente al menos un 60 % y con mayor preferencia al menos un 80 % de enlaces repetidos de uretano y/o urea formados in situ durante el proceso de polimerización.

Las capas portadoras a base de poliuretano se preparan de acuerdo con los métodos de la invención mediante la reacción de componentes, que incluyen al menos un componente reactivo con isocianato (*por ejemplo*, hidroxifuncional, tal como poliol) y al menos un componente isocianato funcional (*por ejemplo*, poliisocianato). Por ejemplo, en la patente de Estados Unidos núm. 8,828,303 se describen componentes de composiciones polimerizables ilustrativas que son útiles en la formación de capas portadoras a base de poliuretano de acuerdo con los métodos de la invención.

En modalidades ilustrativas, la polimerización de la composición polimerizable se inicia mediante el uso de al menos

una fuente de radiación seleccionada de radiación ultravioleta, radiación térmica y radiación de haz de electrones. Los métodos de la invención pueden utilizar procesamiento continuo o procesamiento por lotes. Por ejemplo, el procesamiento continuo, tal como la polimerización in situ basada en red de la capa portadora a base de poliuretano mediante el uso de radiación ultravioleta de energía relativamente baja (por ejemplo, que tiene una energía de menos de aproximadamente 100 mW/cm²), puede usarse en una modalidad de la invención. Como otro ejemplo, en otra modalidad de la invención puede usarse el procesamiento por lotes, tal como recubrir una composición curable por ultravioleta sobre un sustrato discreto e irradiarlo para formar la capa portadora a base de poliuretano in situ.

De acuerdo con un aspecto preferido de los métodos de la invención, la composición polimerizable para la formación de la capa portadora a base de poliuretano está esencialmente libre de solventes. Además de, por ejemplo, las preocupaciones medioambientales y de seguridad asociadas con el procesamiento a base de solventes, el procesamiento a base de solventes típicamente implica el uso de temperaturas elevadas para la eliminación efectiva del exceso de solvente de la composición polimerizada. Por lo tanto, se prefiere que las capas portadoras a base de poliuretano estén esencialmente libres de solvente sin reaccionar. En consecuencia, se prefiere que las composiciones polimerizables a partir de las cuales se forman estén esencialmente libres de solventes.

En la capa portadora puede estar presente cualquier aditivo adecuado. Se seleccionan otros aditivos como conocen los expertos en la técnica en base a la aplicación prevista. Los expertos en la técnica podrán determinar fácilmente la cantidad de dichos aditivos a usar para obtener el efecto deseado.

De acuerdo con una modalidad de la invención, la capa portadora tiene un grosor de aproximadamente 5 micras a aproximadamente 1250 micras. Cada una de las "n" capas de película individuales en el mismo puede ser tan delgada como aproximadamente 5 micras y a aproximadamente 50 micras de grosor, la presencia de capas más gruesas es particularmente útil, por ejemplo, en aplicaciones balísticas. Sin embargo, para impartir una mayor recuperabilidad, de acuerdo con un aspecto de la invención se usa una capa portadora que tiene un grosor de aproximadamente 220 micras o menos. De acuerdo con aspectos adicionales, la capa portadora tiene un grosor de aproximadamente 180 micras o menos. Por ejemplo, la capa portadora puede tener un grosor de aproximadamente 120 micras a aproximadamente 180 micras. No solo se mejora la recuperabilidad de la capa portadora, y por tanto de la lámina protectora total, mediante el uso de una capa portadora más delgada, sino que de esta manera se reduce el costo total de la lámina.

En comparación con las láminas protectoras convencionales que incluyen una capa portadora de poliuretano formada convencionalmente (es decir, cuya formación convencional típicamente implica extrusión y otros métodos para la formación de una película a partir de una composición ya polimerizada, donde la polimerización del material usado para formar la película es esencialmente completa antes de la formación de la película a partir de la misma), las láminas protectoras de la presente invención no incluyen dicha capa adyacente a la capa de adhesivo, el resultado es una mejora inesperada en una o más propiedades deseadas además de las eficiencias de procesamiento impartidas de esta manera.

De acuerdo con un aspecto de la invención, la capa portadora a base de poliuretano mejorada en las láminas protectoras de la invención se polimeriza in situ. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos núm. 8,828,303 y la publicación de patente de Estados Unidos núm. US-2011-0137006-A1 describen métodos y películas formadas mediante dicha polimerización in situ. Sorprendentemente, se descubrió que el uso de una capa portadora a base de poliuretano polimerizada in situ facilita las mejoras en las propiedades físicas deseadas, además de las eficiencias de procesamiento impartidas de esta manera.

A diferencia de las capas portadoras convencionales, que típicamente se extruyen, las capas portadoras polimerizadas in situ de la invención no son generalmente de naturaleza termoplástica. Las capas portadoras polimerizadas in situ de la invención tienen un aspecto y una sensación al tacto muy similares a las capas portadoras extruidas convencionales. Sin embargo, una arquitectura polimérica mejorada proporciona capas portadoras polimerizadas in situ de la invención con algunas propiedades significativamente diferentes.

Una de esas propiedades significativamente diferentes es la resistencia a los solventes. La resistencia a los solventes de las capas portadoras polimerizadas in situ preferidas de la invención se aproxima a la asociada con los materiales reticulados (es decir, termoestables) convencionales. Como es típico con los materiales termoplásticos, los materiales extruidos generalmente se disolverán completamente cuando se sumergen en un solvente *por ejemplo*, tetrahidrofurano, mientras que los materiales polimerizados in situ de la invención exhiben solo un hinchamiento menor cuando se sumergen en el mismo solvente.

Otra propiedad significativamente diferente es el módulo de almacenamiento. Como es típico con los materiales termoplásticos, los materiales extruidos generalmente exhiben una caída continua en el módulo de almacenamiento al aumentar la temperatura. Sin embargo, el módulo de almacenamiento de las capas portadoras polimerizadas in situ preferidas de la invención es significativamente diferente porque exhibe una región de meseta gomosa, una característica que es consistente con elastómeros ligeramente reticulados. En una modalidad, el módulo de almacenamiento de las capas portadoras preferidas a base de poliuretano polimerizado in situ es aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor que el del poliuretano termoplástico a temperaturas de extrusión convencionales.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, la capa portadora a base de poliuretano mejorada en las láminas protectoras de la invención tiene un factor de pérdida máximo de al menos aproximadamente 0,5, al menos aproximadamente 0,8 o incluso al menos aproximadamente 1,2 cuando se evalúa como una película independiente de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito a continuación.

Como se ilustra en la Figura 1, el factor de pérdida máximo evaluado de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito a continuación de películas de capa portadora de poliuretano extruida (*es decir*, formadas convencionalmente) (*es decir*, como lo ilustran las curvas de datos etiquetadas como A, B y C, que representan capas portadoras a base de poliuretano extruidas disponibles comercialmente en Argotec, LLC (Greenfield, MA) bajo las respectivas designaciones comerciales, ARGOTEC 49510, ARGOTEC 49510-60DV y ARGOTEC 46510) fue significativamente menor que aquellos de acuerdo con la invención, que tenían un factor de pérdida máximo superior a 0,5 (*es decir*, como lo ilustran las curvas de datos etiquetadas como 1 y 2). Como también se ilustra en la Figura 1, el factor de pérdida máximo evaluado para películas de soporte de poliuretano extruidas se produjo a aproximadamente 25 °C, mientras que el factor de pérdida máximo evaluado para películas de soporte a base de poliuretano usadas en láminas protectoras de la invención se produjo a aproximadamente una temperatura de al menos aproximadamente 35 °C.

Además, los factores de pérdida de semialtura (el factor de pérdida que es la mitad del valor del factor de pérdida máximo, del cual hay dos para cada curva) se produjeron en un intervalo de temperatura de menos de aproximadamente 40 °C, menos de aproximadamente 30 °C, en algunas modalidades, e incluso menos de aproximadamente 20 °C, en algunas modalidades, para las películas de soporte a base de poliuretano evaluadas usadas en láminas protectoras de la invención en lugar de producirse en un intervalo de temperatura superior a aproximadamente 40 °C, e incluso superior a aproximadamente 45 °C, en las modalidades ejemplificadas, para películas de soporte a base de poliuretano extruidas. Para las curvas de datos etiquetadas como A y B en la Figura 1, se midió que el factor de pérdida de semialtura era 53 °C. Para la curva de datos etiquetada como C en la Figura 1, se midió que el factor de pérdida de semialtura era 49 °C. Para la curva de datos etiquetada como 1 en la Figura 1, se midió que el factor de pérdida de semialtura era de 18 °C. Para la curva de datos etiquetada como 2 en la Figura 1, se midió que el factor de pérdida de semialtura era 22 °C.

Como se ilustra en la Figura 2, los módulos de almacenamiento evaluados de acuerdo con el método de prueba del módulo de almacenamiento descrito a continuación de películas de capa portadora de poliuretano extruidas (*es decir*, formadas convencionalmente) (*es decir*, como lo ilustran las curvas de datos etiquetadas como A, B y C) disminuyeron a un valor particular a temperaturas relativamente más bajas que las de las películas de soporte a base de poliuretano usadas en las láminas protectoras de la invención.

Preferentemente, la capa portadora tampoco tiene defectos. Como se usa en la presente descripción, se entiende por "defecto" una imperfección visual tal como, por ejemplo, una partícula de gel, una línea de troquel o una línea de calibre. Como se usa en la presente descripción, "sin defectos" se refiere a películas poliméricas con no más de los defectos máximos permitidos que se muestran en la Tabla 1, como se expone en términos del diámetro de defecto máximo.

Tabla 1

Diámetro de defecto (mm)	Máximo permitido (pulgadas cuadradas)
0,1-0,6	Ninguno
0,7-1,4	10/25 (muestra 5x5)
1,5-2,9	3/25 (muestra 5x5)
3,0-5,0	1/600 (panel de 12x50)

Preferentemente, no se detectan defectos dentro de la película polimérica cuando se observa a simple vista humana. Con mayor preferencia, no se detectan defectos dentro de la película polimérica cuando se observa con un aumento de hasta aproximadamente 50x.

Ventajosamente, en modalidades preferidas, no se pueden formar p-geles convencionales ya que la película polimérica no se forma en un reactor convencional. Igualmente, en modalidades preferidas, no se pueden formar e-geles convencionales ya que la película polimérica no se forma mediante el uso de un extrusor convencional. Una vez polimerizadas, las películas poliméricas preferidas de la invención nunca han experimentado deformación termoplástica, nunca han pasado por un extrusor y nunca han experimentado una excursión térmica a temperaturas de extrusión convencionales. Además, dado que las películas poliméricas preferidas de acuerdo con la invención no se forman mediante el uso de un extrusor convencional, los coadyuvantes de procesamiento - *por ejemplo*, aditivos antideslizantes y antibloqueo - que se sabe que contribuyen a la formación de gel y que convencionalmente se requerirían y usarían en dichos métodos de formación, no necesitan ser, y preferentemente se excluyen, de los métodos para la formación de películas poliméricas de acuerdo con la invención. Las películas poliméricas resultantes no tienen defectos.

Capa de adhesivo

La capa de adhesivo está presente adyacente y en un lado plano principal de la capa portadora opuesta a aquella en

la que está presente la capa de recubrimiento superior opcional. Para la capa de adhesivo de acuerdo con la invención puede usarse cualquier adhesivo adecuado. En una modalidad preferida, la capa de adhesivo comprende un adhesivo sensible a la presión.

Si bien puede usarse cualquier química adecuada para el polímero base en la capa de adhesivo, se prefiere la química de (met)acrilato - es decir, acrilato y metacrilato. Sin embargo, los expertos en la técnica conocen otras químicas adecuadas e incluyen, por ejemplo, aquellas basadas en cauchos sintéticos y naturales, polibutadieno y copolímeros de este, poliisopreno y copolímeros de este, y siliconas (*por ejemplo*, polidimetilsiloxano y polimetilfenilsiloxano). Cualquier aditivo adecuado puede estar presente junto con el polímero base en la capa de adhesivo.

En particular, se encontró útil en una modalidad de la invención un adhesivo basado en monómeros de acrilato de 2-etilhexilo, acetato de vinilo y ácido acrílico polimerizados como conocen los expertos en la técnica. El adhesivo se puede reticular, por ejemplo, mediante el uso de reticulantes de aluminio o melamina convencionales.

En una modalidad, la capa de adhesivo tiene un grosor de aproximadamente 5 micras a aproximadamente 150 micras. En una modalidad adicional, la capa de adhesivo tiene un grosor de aproximadamente 30 micras a aproximadamente 100 micras. Sin embargo, el grosor de la capa de adhesivo puede variar sustancialmente sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

Hasta su aplicación sobre una superficie, la capa de adhesivo puede protegerse mediante el uso de, por ejemplo, un revestimiento desprendible convencional. Como tal, la lámina se puede almacenar y enviar fácilmente en rollo u otras formas hasta su aplicación.

Capa de recubrimiento superior

De acuerdo con su nombre, la capa de recubrimiento superior es una capa exterior de la lámina protectora expuesta hacia afuera tal como se aplica a un artículo. Puede usarse cualquier tipo adecuado de material para la capa de recubrimiento superior en las láminas protectoras de la invención. Por ejemplo, la capa de recubrimiento superior puede comprender como polímero base un policarbonato, un fluoruro de polivinilo, un poli(met)acrilato (*por ejemplo*, un poli(acrilato o un polimetacrilato), un poliuretano, polímeros modificados (*por ejemplo*, híbridos) de estos o sus combinaciones. Ver la patente de Estados Unidos núm. 4,476,293 para obtener una descripción de poliuretanos a base de policarbonato ilustrativos útiles para la capa de recubrimiento superior de la invención. Ver también la publicación de patente de Estados Unidos núm. US-2008-0286576-A1 para obtener una descripción de capas de recubrimiento superior ilustrativas adicionales.

Preferentemente, para maximizar la retención del brillo, la resistencia a la suciedad y otras propiedades de rendimiento convenientes, la capa de recubrimiento superior es de un peso molecular relativamente alto. Es decir, si bien la capa de recubrimiento superior puede formarse por extrusión de acuerdo con algunas modalidades de la invención, la capa de recubrimiento superior es preferentemente de un peso molecular suficiente para que su extrusión no sea práctica (es decir, si es un poliuretano, el poliuretano no se considera poliuretano de grado de extrusión por los expertos en la técnica). En una modalidad preferida, la capa de recubrimiento superior se polimeriza in situ además de la capa portadora a base de poliuretano de la invención.

Para proteger la capa de recubrimiento superior de la lámina, puede usarse un revestimiento polimérico (*por ejemplo*, un revestimiento de poliéster transparente) o similar y retirarse antes o después de aplicar la lámina a un sustrato.

Formación de la lámina protectora

Para la preparación de la capa de adhesivo, puede usarse cualquier método adecuado. Por ejemplo, como alternativa a la formación directa (*por ejemplo*, in situ) de la capa de adhesivo sobre la capa portadora, se puede colar una película adhesiva del grosor deseado sobre una película desprendible de acuerdo con una modalidad y como conocen los expertos en la técnica. En esa modalidad, la película adhesiva soportada sobre la película desprendible puede ensamblarse luego con la capa portadora, la película desprendible se retira antes de adherir la lámina protectora multicapa a una superficie de un artículo.

De acuerdo con la invención, las capas de adhesivo y portadora de la lámina se forman simultáneamente por coextrusión de las composiciones polimerizables a partir de su forma líquida, cuya etapa se realiza típicamente a una temperatura por debajo de aproximadamente 40 °C - *por ejemplo*, aproximadamente a temperatura ambiente en una modalidad. El proceso puede ser un proceso continuo o por lotes.

Uso de la lámina protectora

Las láminas protectoras de la invención son útiles en una variedad de aplicaciones interiores y exteriores en, por ejemplo, las industrias del transporte, la arquitectura y los artículos deportivos. Las aplicaciones ilustrativas incluyen la adherencia de las láminas protectoras a artículos, que incluyen vehículos motorizados y vehículos no motorizados (*por ejemplo*, bicicletas convencionales), entre otros. Aunque las láminas protectoras pueden incluir componentes que

influyen en su color y/o transparencia, preferentemente las láminas protectoras de la invención tienen superficies lisas brillantes y un grosor sustancialmente uniforme en todas partes para maximizar su capacidad de proporcionar una protección aparentemente invisible a una superficie.

Durante el uso, se aplica una lámina protectora a una superficie, preferentemente de tal manera que se ajuste a la forma de la superficie. Particularmente cuando se aplican láminas protectoras a superficies no planas, la recuperabilidad es importante y se prefiere. Si una lámina no es muy recuperable, pueden producirse microfisuras cuando la película se estira demasiado. En ese caso, pueden ser necesarios cortes de alivio para aplicar dichas láminas a sustratos, particularmente aquellos que tienen una superficie compleja de características convexas y cóncavas. Sin embargo, de acuerdo con modalidades preferidas de la invención, los cortes de alivio no son necesarios cuando se aplican láminas protectoras de la invención a superficies complejas. Dichas láminas protectoras multicapa son fácilmente conformables debido a su recuperabilidad.

Las láminas protectoras multicapa de la invención pueden aplicarse rápida y fácilmente a una superficie de un artículo en base al conocimiento de los expertos en la técnica. La capa de adhesivo generalmente se adhiere a la superficie a proteger después de retirar cualquier recubrimiento desprendible presente sobre la misma para exponer el adhesivo. Cuando se usa una capa de adhesivo sensible a la presión, la lámina protectora multicapa se puede recolocar más fácilmente antes de adherirse firmemente a una superficie.

Ejemplos

Métodos de prueba ilustrativos

Los ejemplos en la presente descripción se describen en relación con los siguientes métodos de prueba.

Método de prueba del factor de pérdida

Se usó un analizador mecánico dinámico disponible de DA Instruments (New Castle, DE) bajo la designación comercial TA Instruments DMA Q800 para realizar esta prueba en modo de tensión. Se usaron tamaños de muestra nominales que tenían una longitud de 5-12 mm, un ancho de 4-8 mm y un grosor de 0,02-0,2 mm. Se usó una frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0,3 % y una velocidad de rampa de 3 °C/minuto para medir los valores para la determinación del factor de pérdida de una muestra.

Método de prueba del módulo de almacenamiento

Se usó un analizador mecánico dinámico disponible de DA Instruments (New Castle, DE) bajo la designación comercial TA Instruments DMA Q800 para realizar esta prueba en modo de tensión. Se usaron tamaños de muestra nominales que tenían una longitud de 5-12 mm, un ancho de 4-8 mm y un grosor de 0,02-0,2 mm. Se usó una frecuencia de 1 Hz, una deformación del 0,3 % y una velocidad de rampa de 3 °C/minuto para medir los valores para la determinación del módulo de almacenamiento de una muestra.

Método de prueba de resistencia a los solventes

Se sumergieron pequeños discos (25 mm de diámetro x 0,16 mm de grosor) de cada material en frascos separados, cada uno de los cuales contenía 16 ml de tetrahidrofurano (THF). La disolución y/o el hinchamiento de los discos de cada ejemplo se evaluaron después de cinco minutos. Para evaluar cada muestra, si el disco ya no estaba intacto, se vertía el contenido del frasco a través de un filtro de acero inoxidable de malla 200. Si no se retenían residuos sólidos o de gel en el tamiz, esto demostraba que el material del disco se había disuelto completamente y no se había roto simplemente en pedazos finos. Si el disco todavía estaba intacto a los cinco minutos, se dejaba que el disco permaneciera sumergido en THF durante seis horas en total. Después de seis horas totales de inmersión, se retiró el disco del frasco y su diámetro se midió inmediatamente. Posteriormente, se dejó secar el disco al aire libre. Después de aproximadamente veinticuatro horas, se midió nuevamente el diámetro del disco.

Ejemplo comparativo C1

Se evaluó un disco de película de poliuretano termoplástico ARGOTEC 49510, disponible comercialmente en Argotec, LLC (Greenfield, MA), de acuerdo con el método de prueba de resistencia a los solventes descrito anteriormente. Después de cinco minutos, el disco ya no estaba intacto y se confirmó que se había disuelto por completo.

Ejemplo comparativo C2

Se evaluó un disco de película de poliuretano termoplástico ARGOTEC 46510, disponible comercialmente en Argotec, LLC (Greenfield, MA), de acuerdo con el método de prueba de resistencia a los solventes descrito anteriormente. Después de cinco minutos, el disco ya no estaba intacto y se confirmó que se había disuelto por completo.

Ejemplo 1

Un disco de Película 3 preparado de acuerdo con las formulaciones ilustrativas siguientes (ver las Tablas 2 y 5) se evaluó de acuerdo con el método de prueba de resistencia a los solventes descrito anteriormente. Después de la inmersión durante seis horas, se midió que el diámetro del disco era el 160 % de su tamaño original. Después del secado al aire, el disco había vuelto a su diámetro original de 25 mm, lo que confirma la evaporación del THF.

Formulaciones ilustrativas

Se prepararon películas poliméricas sin defectos y láminas protectoras multicapa que las comprendían de acuerdo con la metodología descrita en la patente de Estados Unidos núm. 8,828,303 y mediante el uso de componentes para cada capa que se describen a continuación.

Componentes

Tabla 2

Componente	Fuente del producto comercial	Descripción
de MW alto Poliol	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-457	Poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número superior a 2000
de MW medio Poliol A	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-456	Poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número entre 1400 y 2000
de MW medio Poliol B	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-392	Poliol a base de caprolactona que tiene un peso molecular promedio en número entre 1400 y 2000
de MW medio Poliol C	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-495	Poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número entre 900 y 1400
de MW medio Poliol D	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-464	Poliol de poliéter que tiene un peso molecular promedio en número entre 400 y 900
de MW bajo Poliol	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-386	Poliol prolongador de cadena que tiene un peso molecular promedio en número inferior a 400
Catalizador	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-388	Catalizador de estaño
Iniciador UV	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-576	Fotoiniciador
Estabilizador de UV	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-460	Sistema estabilizador de calor y luz
Isocianato	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-387	Poliisocianato alifático
Adhesivo	entrochem, inc., Columbus, Ohio, bajo la designación comercial ECA-153	Adhesivo sensible a la presión acrílico

Capa portadora

Se formaron tres capas portadoras diferentes para láminas protectoras multicapa de la invención en base a los componentes descritos en la Tabla 2 y las cantidades proporcionales mostradas en las Tablas 3-5. Los porcentajes en peso se informan en base al peso total de la película resultante que comprende la capa portadora.

Tabla 3 (Película 1)

% en peso	Componente
53,0319	Poliol de MW alto
29,0160	Poliol A de MW medio
0,5223	Poliol de MW bajo
0,0049	Catalizador
0,9852	Iniciador UV
0,4926	Estabilizador de UV
10,9471	Isocianato

Tabla 4 (Película 2)

% en peso	Componente
37,4221	Poliol B de MW medio
5,6133	Poliol C de MW medio
8,4200	Poliol de MW bajo
0,0049	Catalizador
0,9852	Iniciador UV

0,4926	Estabilizador de UV
47,0620	Isocianato

Tabla 5 (Película 3)

% en peso	Componente
10,5903	Poliol B de MW medio
22,5044	Poliol D de MW medio
10,4844	Poliol de MW bajo
0,0049	Catalizador
0,9852	Iniciador UV
0,4926	Estabilizador de UV
54,9382	Isocianato

15 Capa de recubrimiento superior

Se formó una capa de recubrimiento superior de poliuretano a base de acrílico para láminas protectoras multicapa de un ejemplo comparativo a partir de polioles acrílicos alifáticos y polímero de poliisocianato alifático, cuyos componentes se polimerizaron sobre la capa portadora in situ después de recubrirse hasta un grosor de 1-28 micras, preferentemente 5-15 micras. En una modalidad preferida, los componentes polimerizables se recubrieron hasta un grosor de aproximadamente 10 micras.

Capa de adhesivo

25 Se formó una capa de adhesivo para láminas protectoras multicapa en base al componente adhesivo descrito en la Tabla 2 y se colocó sobre la capa portadora opuesta a la capa de recubrimiento superior.

REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una lámina protectora multicapa que comprende capas secuenciales, el método comprende las etapas siguientes:
5 proporcionar una capa de recubrimiento superior;
 proporcionar una capa portadora a base de poliuretano; y
 proporcionar una capa de adhesivo;
10 en donde las capas de adhesivo y portadora se forman por coextrusión de composiciones polimerizables a partir de su forma líquida y que se polimerizan in situ para formar simultáneamente las capas de adhesivo y portadora.
2. El método de la reivindicación 1, en donde la capa de recubrimiento superior se basa en poliuretano.
- 15 3. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de adhesivo comprende química de (met)acrilato.
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa portadora tiene un factor de pérdida máximo de al menos 0,8, preferentemente de al menos 1,2 cuando se evalúa como una película independiente de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito en la presente descripción.
- 20 5. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde los factores de pérdida de semialtura de la capa portadora se producen en un intervalo de temperatura de menos de 40 °C cuando la capa portadora se evalúa como una película independiente de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito en la presente descripción.
- 25 6. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa portadora tiene un factor de pérdida máximo que se produce a una temperatura de al menos 35 °C cuando se evalúa como una película independiente de acuerdo con el método de prueba del factor de pérdida descrito en la presente descripción.
- 30 7. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de adhesivo comprende además una película desprendible sobre una superficie exterior de esta.
- 35 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de recubrimiento superior comprende además un revestimiento polimérico sobre una superficie exterior de esta, o en donde el método comprende además aplicar un revestimiento polimérico a una superficie exterior de la capa de recubrimiento superior.
- 40 9. El método de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde la capa de recubrimiento superior y las capas portadoras se polimerizan in situ a una temperatura inferior a 40 °C.
10. Un método para proteger una superficie en un vehículo motorizado, el método comprende:
45 llevar a cabo un método de cualquier reivindicación anterior para proporcionar una lámina protectora multicapa que comprende capas secuenciales; y
 aplicar la lámina a la superficie del vehículo motorizado.



