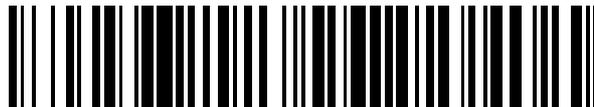


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 165**

51 Int. Cl.:

**C09J 7/02** (2006.01)

**B32B 27/12** (2006.01)

**B32B 27/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.03.2002 E 06002379 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.04.2014 EP 1657287**

54 Título: **Artículos protectores**

30 Prioridad:

**06.03.2001 US 799753**

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

**10.07.2014**

73 Titular/es:

**3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY  
(100.0%)  
3M CENTER, P.O. BOX 33427  
ST. PAUL, MN 55133-3427, US**

72 Inventor/es:

**CLEMENS, TIMOTHY J. y  
HOYLE, CHARLES D.**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 475 165 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

## Artículos protectores

La presente invención se refiere a un artículo de material compuesto no curado y a su uso.

5 La pintura ha sido durante mucho tiempo el procedimiento de elección para aplicar revestimientos a superficies, especialmente a aquellas que tienen curvatura compleja. Generalmente, la pintura es un procedimiento controlable, fiable y versátil. La pintura puede incluir aditivos para proporcionar a la superficie propiedades físicas deseadas, tales como brillo, color, reflectancia o combinaciones de las mismas. El procedimiento de pintar es bien conocido, y produce revestimientos de calidad que tienen propiedades uniformes incluso aunque la superficie incluya curvatura compleja. Desafortunadamente, la pintura está siendo objeto de un estrecho escrutinio medioambiental porque utiliza disolventes volátiles para vehicular los pigmentos, o bien a causa de los pigmentos en sí mismos. Por 10 lo tanto, existe la necesidad de sustituir el procedimiento de pintura por un procedimiento que tenga menor impacto ambiental. Por otra parte, aunque la pintura está bien definida, bien comprendida, y es corriente, sigue siendo un "arte" donde los maestros producen mejores productos que los principiantes o aprendices, sin que necesariamente sea capaces de explicar la razón o explicar a otros cómo hacerlo.

15 A veces, las superficies pintadas carecen de la durabilidad que demandan los clientes que se preocupan por la calidad. Hay que tratar y limpiar la superficie antes de aplicar la pintura. El entorno que rodea a la pieza debe estar controlado para captar compuestos orgánicos volátiles (VOCs, por sus siglas en inglés) durante la aplicación del revestimiento, lo que a menudo requiere una cabina para aplicación por rociado. Los revestimientos pintados son también vulnerables a deterioros tales como grietas o arañazos. Un deterioro aislado puede requerir la reparación de una zona extensa, por ejemplo obligando a repintar un panel entero.

20 Por su naturaleza, la aplicación por rociado desperdicia pintura y es impredecible como consecuencia del "arte" implicado en la aplicación. Una aplicación incorrecta no se puede detectar hasta que no se ha terminado el rociado, por lo que la repetición del trabajo para corregir un defecto afecta habitualmente a una zona extensa incluso en caso de un pequeño fallo. El rociado de objetos de gran tamaño, tales como aeronaves, requiere equipos e instalaciones especiales, por ejemplo cabinas para rociado con pintura, en donde estén controlados el ambiente y las condiciones de flujo de aire.

25 La patente de EE.UU. n° 4,986,496 (Marentic et al.) describe un artículo para reducción de la resistencia aerodinámica en forma de un material de lámina conformable (una calcomanía) con texturizado superficial para aplicación a superficies de control de flujo de aeronaves a fin de reducir la resistencia aerodinámica de la aeronave. El material se ajusta a superficies curvas sin grietas, burbujas o arrugas gracias a las propiedades similares a las de la pintura de la película soporte básica. Las calcomanías de Marentic et al. se fabrican planas y se estiran hasta la curvatura simple deseada. El estirado puede resultar problemático con el tiempo si el material estirado se encoge y deja al descubierto una brecha entre calcomanías adyacentes en donde las inclemencias pueden atacar la interfaz calcomanía-superficie. El estirado limita en general las pegatinas de *Marentic* a superficies cuya curvatura cambia con suavidad.

También se describen pegatinas (es decir, calcomanías) en la patente de EE.UU. n° 5,660,667 (Davis). Las pegatinas que tienen curvatura compleja forman cubiertas completas, sin burbujas y exentas de arrugas sobre superficies de curvatura compleja sin un estirado significativo. *Davis* aplica estas pegatinas:

- 40 1. (a) analizando y cartografiando la curvatura gaussiana de la superficie a cubrir, para identificar líneas de curvatura gaussiana constante;
2. (b) identificando líneas geodésicas en la superficie, de manera que las líneas de curvatura gaussiana constante y las geodésicas forman una retícula de cartografía sobre la superficie;
3. (c) analizando las características de detalle necesarias para realizar la transición entre pegatinas de zonas adyacentes con distinta curvatura gaussiana;
- 45 4. (d) produciendo pegatinas para cada curvatura gaussiana utilizando una familia de moldes;
5. (e) identificando sobre la superficie la retícula constituida por las líneas de curvatura gaussiana constante y las geodésicas intersecantes; y
6. (f) aplicando pegatinas con una curvatura gaussiana particular a lo largo de la línea de coincidencia con curvatura gaussiana constante sobre la superficie, para producir una cubierta completa, sin burbujas y exenta de arrugas sobre la superficie, comparable a un revestimiento pintado convencional, y al mismo tiempo minimizar el estirado de cualquier pegatina para completar el revestimiento.

La identificación de la retícula puede incluir el marcar físicamente las líneas, visualizarlas con una plantilla óptica, o simplemente definir las en un modelo tridimensional de datos digitales de la superficie.

55 El método de *Davis* reconoce que superficies que tienen la misma curvatura gaussiana pueden ser cartografiadas topológicamente. Si se tiene una superficie con curvatura gaussiana de, por ejemplo, medio metro cuadrado, en lugar de crear un molde "aplastado" de la superficie para fabricar las pegatinas, se moldean pegatinas para cubrir medio metro cuadrado sobre una curvatura maestra que podría ser, por ejemplo, una esfera. Las pegatinas obtenidas con el molde maestro se ajustarán sin burbujas ni arrugas sobre la superficie real.

Con frecuencia, se deben proteger las superficies contra la corrosión. Tal protección implica habitualmente tratamientos superficiales o imprimaciones (es decir, imprimaciones cromadas o revestimientos de conversión) que son relativamente caros debido a los productos químicos utilizados y al tiempo requerido para su aplicación. Estos revestimientos tradicionales son relativamente pesados, en especial cuando van unidos a otros revestimientos superficiales que haya que aplicar sobre el revestimiento de protección contra la corrosión con el fin de proporcionar color, brillo, durabilidad incrementada de la superficie, protección frente a la abrasión, una combinación de estos atributos, o bien otros atributos. Los productos químicos utilizados en revestimientos de protección anticorrosiva convencionales son a menudo materiales peligrosos.

Hoy en día, las pegatinas tienen un interés considerable para aplicaciones aeroespaciales comerciales y militares. Lockheed Martin y Minnesota Mining and Manufacturing Company han llevado a cabo pruebas en vuelo de tecnologías de aeronaves no pintadas. Estas pegatinas prometen ahorrar costes de producción, necesidades de mantenimiento y peso de la aeronave, al tiempo que proporcionan ventajas medioambientales significativas. Las pegatinas se describen con más detalle en el artículo: "PAINTLESS AIRCRAFT TECHNOLOGY", AERO. ENG'G, Nov. 1997, pág. 17. Las aerolíneas comerciales, por ejemplo Western Pacific, utilizan pegatinas para convertir sus aviones en carteles volantes. Se están estudiando pegatinas duraderas que puedan sustituir a los sistemas de pintura convencionales en la aviación militar o comercial con el fin de reducir costes durante el ciclo de vida, mejorar las prestaciones, y proteger de la corrosión las superficies subyacentes.

El creciente interés en las pegatinas se describe en el artículo: "REPLACING PAINT WITH TAPE FILMS", AERO. ENG'G, Marzo, 1998, págs. 39, 40. La totalidad de los principales fabricantes de aeronaves militares y comerciales están llevando a cabo programas de investigación y desarrollo para perfeccionar las pegatinas. Un aspecto importante que no está resuelto en las pegatinas es el sellado de los bordes. En algunos casos hay que tratar, por razones de aerodinámica, las costuras entre pegatinas adyacentes.

Se puede cubrir con pegatinas una superficie para proporcionar una barrera contra el vapor y protección frente a la corrosión. La protección anticorrosiva que se puede conseguir con pegatinas puede ser adecuada para eliminar a la vez la necesidad de tratamientos convencionales de protección contra la corrosión superficial, ahorrando de este modo peso y aminorando las inquietudes medioambientales. Como alternativa, la combinación de pegatinas con revestimientos de conversión exentos de cromato, más respetuosos con el medio ambiente, pero relativamente inferiores, puede sustituir a las técnicas de protección tradicionales (es decir, revestimientos de conversión cromados e imprimaciones), perjudiciales para el medio ambiente.

La corrosión sobre superficies metálicas o en torno a fijaciones metálicas en estructuras de materiales compuestos que contienen resinas produce oxidación que reduce la calidad de la superficie y frecuentemente puede crear sospechas sobre la integridad estructural. El mantenimiento para subsanar la corrosión o bien para asegurar que ésta no se produzca es costoso porque requiere mucha mano de obra. Un sistema de protección anticorrosiva más fiable encontraría una amplia aceptación en la industria aeroespacial comercial y militar.

Además de la protección anticorrosiva que las pegatinas arriba descritas puedan proporcionar, la barrera de vapor puede ser beneficiosa, con independencia de la estructura aeroespacial de que se trate, para limitar la migración de agua a través de una estructura. Por ejemplo, en el caso de una estructura en sándwich de panel de material compuesto, una pegatina con barrera de vapor puede frenar o eliminar la migración de agua a través de las láminas de cara del estratificado al interior del núcleo en panel.

Cuando se fabrican revestimientos de precisión que tienen importancia para la resistencia aerodinámica y otras consideraciones acerca de aeronaves comerciales y militares modernas, la pintura por rociado resulta un procedimiento con relativamente poca fiabilidad, ya que es difícil controlar el cabezal rociador y las condiciones de rociado para obtener exactamente el mismo revestimiento de un artículo a otro. Una variable de este procedimiento de rociado que se pasa a menudo por alto es la variación natural de un artículo a otro en cuanto al vehículo en el cual se aplica la pintura. Dicha variación es consecuencia de la acumulación de tolerancias (es decir, la variación acumulada que resulta de variaciones dentro de los límites de control admisibles para cada panel del conjunto). Las pegatinas permiten un mejor control de la fabricación del revestimiento, con el fin de que tenga las propiedades espectrales correctas mediante la adecuada distribución de pigmentos, aditivos y películas delgadas dentro de la pegatina y, por consiguiente, sobre la superficie. Las ventajas de las pegatinas se acentúan aún más si las pegatinas proporcionan al mismo tiempo protección contra la corrosión. Se pueden solventar las dificultades de revestimientos pintados fabricados con precisión, con el fin de obtener las propiedades deseadas, sin el coste de desechar un artículo entero porque el revestimiento sea imperfecto e inadecuado, o de forzar un costoso decapado y nueva aplicación del revestimiento.

El empleo de pegatinas permite la reparación de pequeñas zonas en revestimientos de precisión sobre superficies aeroespaciales simplemente cortando la zona dañada y reinsertando un parche adecuado de pegatina nueva. Con la pintura, la transición de rociado entre la zona decapada y el revestimiento original en una reparación semejante es problemática. Por ejemplo, usualmente es necesario aplicar un nuevo revestimiento de pintura a un panel completo para reparar un defecto en una zona pequeña. Operaciones tales como el rociado de pintura, preparación de la superficie, enmascaramiento o protección de otro tipo de la zona a reparar, y otras similares, hacen más lento el procedimiento de repintado.

5 El documento EP-A-278 685 describe un producto estratificado que comprende: un sustrato seleccionado del grupo consistente en metales, materiales naturales, vidrio, fibra de vidrio, plástico reforzado con fibra de vidrio, plástico no reforzado y elastómeros; una película de fluoropolímero en donde dicha película de fluoropolímero está seleccionada del grupo consistente en homopolímeros y copolímeros de poliolefinas que están al menos parcialmente fluorados; y un adhesivo fotocurable de base epoxídica en donde el adhesivo fotocurable de base epoxídica consiste esencialmente de un compuesto epoxídico y en donde el adhesivo fotocurable de base epoxídica está unido al sustrato y a la película de fluoropolímero.

10 El documento US 5,470,622 se refiere a un artículo de fabricación que comprende un artículo termorrecoverable que tiene sobre una de sus superficies una capa de una composición de adhesivo termoendurecible que comprende una mezcla de una resina termoplástica esencialmente amorfa y una resina termoendurecible no curada. También se describe métodos para encerrar un sustrato.

15 En un primer aspecto, la invención proporciona un artículo de material compuesto no curado que tiene una capa de fluoropolímero que comprende: un refuerzo de fibra impregnado con una composición de adhesivo curable que comprende una resina epoxídica y un agente de curado; y una película de polímero fluorado que no está perfluorado, en contacto con el refuerzo impregnado.

En un segundo aspecto, la invención proporciona un artículo de material compuesto que se puede obtener curando el artículo de material compuesto no curado de la presente invención.

20 En un tercer aspecto, la invención provee el uso del artículo de material compuesto del segundo aspecto como una pegatina, como un artículo de reparación para una pegatina, como un artículo protector para sustituir pintura sobre un sustrato, para sellar los bordes de una pegatina existente, para cubrir por completo la superficie externa de un vehículo, o como una calcomanía.

25 Tal como se ha definido arriba, la invención proporciona artículos protectores que comprenden un soporte que comprende un fluoropolímero (también denominado polímero fluorado) y una capa de adhesivo curable sobre al menos una superficie del soporte. Preferiblemente, la capa de adhesivo curable es termoendurecible y no pegajosa al tacto después del curado.

Se describe un método para fabricar un artículo que tiene una superficie de fluoropolímero que comprende el paso de poner en contacto un artículo protector de la invención con una superficie del artículo y curar el adhesivo curable.

30 Se describe un método para proporcionar un artículo que tiene una superficie de fluoropolímero que comprende los pasos de poner en contacto una superficie del artículo con un adhesivo curable, poner en contacto una película de fluoropolímero con el adhesivo curable, y curar el adhesivo curable.

35 En otro aspecto, la invención proporciona un método para sellar un borde de una pegatina situada sobre un sustrato que comprende los pasos de colocar un artículo protector de la invención a lo largo del borde de la pegatina de manera tal que el artículo protector se superponga a la pegatina y el sustrato, y curar el adhesivo curable del artículo protector.

En otro aspecto, la invención proporciona un método para sellar pegatinas de película polímera adyacente que comprende los pasos de definir una costura disponiendo contiguamente bordes de dos pegatinas polímeras juntas sobre un sustrato, aplicar un artículo protector de la invención a lo largo de la costura sobre los bordes dispuestos coincidentemente de las pegatinas polímeras, y curar el adhesivo curable del artículo protector.

40 En otro aspecto más, la invención proporciona un método para reparar una zona dañada de superficie protegida que comprende los pasos de colocar un artículo protector de la invención sobre y cubriendo la zona dañada de la superficie protegida, y curar la capa de adhesivo curable.

45 Los artículos protectores de la invención tienen muchos usos distintos, entre ellos como: sellantes de bordes para pegatinas de fluoropolímero; pegatinas; artículos de reparación para una pegatina; y otros artículos protectores, y para preparar materiales preimpregnados y artículos de material compuesto dotados de una superficie de fluoropolímero. Los artículos protectores de la invención pueden ser utilizados para sellar los bordes de, o bien reparar, superficies tales como superficies pintadas y pegatinas de fluoropolímero que estén adheridas a un sustrato con virtualmente cualquier tipo de adhesivo, por ejemplo adhesivos sensibles a la presión, adhesivos termoendurecibles, adhesivos de fusión en caliente, y similares. Además, las construcciones de las pegatinas de fluoropolímero que pueden ser reparadas o cuyos bordes pueden ser sellados no están limitadas, e incluyen construcciones tales como las descritas en la publicación PCT n° WO 99/64235.

55 Uno de los aspectos de los artículos protectores de la invención es su capacidad para unirse a un sustrato y tener un borde expuesto y proporcionar resistencia a disolventes mejorada. Un aspecto sorprendente de los artículos protectores de la invención es su capacidad para formar una unión resistente a disolventes al fluoropolímero, que también es tenaz. Otro aspecto sorprendente de los artículos protectores de la invención es que la resistencia a disolventes y la tenacidad de unión a fluoropolímeros se pueden conseguir empleando capas relativamente delgadas

de un adhesivo curable sobre el polímero fluorado (denominadas también soportes de fluoropolímero).

La presente invención está dirigida a artículos protectores, en particular artículos protectores para sustituir pintura sobre sustratos, o para sellar los bordes de, o reparar, pegatinas existentes en las cuales se desea coincidencia de color y acabado. Tales artículos protectores son útiles en vehículos, tales como aviones, trenes, y automóviles, embarcaciones y navíos. Se pueden utilizar sobre superficies pintadas, imprimadas (por ejemplo, con imprimación epoxídica o imprimación cromada), o superficies desnudas. Se pueden utilizar sobre superficies metálicas, en particular superficies de aluminio, que pueden ser una superficie anodizada, una superficie tratada con cromato (que resulte del tratamiento con Alodine 1200, disponible de Amchem Products, Inc., Abmoler, PA), o una superficie tratada de cualquier otro modo. Se pueden utilizar sobre superficies de materiales compuestos, tales como plásticos reforzados con fibra de carbono, por ejemplo.

Los artículos protectores de la presente invención pueden presentarse en una diversidad de formas, tamaños y grosores. Pueden presentarse en forma de materiales en lámina o bien pueden estar unidos para formar artículos conformados tridimensionales, tales como un cubículo termoconformado. Tales artículos protegidos conformados tridimensionales pueden ser utilizados en el extremo del ala o del morro de un aeroplano, por ejemplo. Si está en forma de un material laminar, el artículo protector tiene típicamente un grosor de aproximadamente 12 - 760 micrómetros, mientras que si está unido para formar un objeto tridimensional, el artículo protector tiene típicamente un grosor de aproximadamente 170 - 760 micrómetros.

Los artículos protectores de la presente invención se pueden emplear como calcomanías y artículos protectores decorativos, o bien, donde se apliquen, pueden ser empleados como artículos protectores para reducir el deterioro por corrosión, melladura y arañazos, por ejemplo. Se pueden emplear en múltiples capas, por ejemplo como un artículo protector sobre una calcomanía o una calcomanía sobre un artículo protector, por ejemplo. De manera significativa, los artículos protectores de la presente invención pueden ser utilizados para cubrir por completo la superficie externa de un vehículo, por ejemplo un aeroplano, como sustitutos de pintura u otro acabado, como revestimiento protector sobre pintura, o como un revestimiento bajo pintura. Pueden ser aplicados de manera que se superpongan a los bordes de los artículos protectores, o bien formen uniones a tope.

Los soportes de los artículos protectores de la presente invención incluyen uno o más polímeros fluorados. En la presente memoria, un polímero incluye homopolímeros y copolímeros. Los copolímeros incluyen polímeros que contienen dos o más monómeros diferentes, entre ellos terpolímeros, tetrapolímeros, etc. Preferiblemente, los polímeros fluorados son preparados a partir de monómeros olefínicamente insaturados. Los polímeros fluorados no son perfluorados. Es decir, aunque pueden haber sido preparados a partir de monómeros perfluorados, los polímeros resultantes tienen enlaces C-H y también enlaces C-F, por ejemplo. Además, no es preciso que el polímero fluorado utilizado en el soporte esté funcionalizado.

Preferiblemente, los polímeros fluorados adecuados para ser usados en la fabricación de soportes para artículos protectores de la presente invención son los que forman materiales laminares conformables y resistentes a fluidos. Tal como se emplea el término en la presente memoria, un soporte "conformable" es uno que puede ser aplicado a diversas superficies con contorno y/o complejas, y mantiene contacto íntimo con toda la superficie durante el tiempo requerido para la aplicación deseada. Preferiblemente, un soporte conformable supera el ensayo de conformabilidad descrito en la Publicación PCT WO 99/64235. Un soporte resistente a fluidos es uno que no muestra un cambio en peso mayor de aproximadamente 10 por ciento después de haber sido sumergido en un fluido hidrocarbonado (por ejemplo, combustible de aviación) o un fluido hidráulico de éster de fosfato (por ejemplo, fluido hidráulico SKYDROL) durante 14 y 30 días, respectivamente, a temperatura ambiente.

Una clase de polímeros fluorados útiles incluye unidades interpolimerizadas derivadas de fluoruro de vinilideno (también denominado "VF<sub>2</sub>" ó "VDF"). Dichos materiales incluyen típicamente al menos aproximadamente 3 por ciento en peso de unidades interpolimerizadas derivadas de VF<sub>2</sub>, que pueden ser homopolímeros o copolímeros con otros monómeros etilénicamente insaturados, tales como hexafluoropropileno ("HFP"), tetrafluoroetileno ("TFE"), clorotrifluoroetileno ("CTFE"), 2-cloropentafluoropropeno, perfluoroalquilviniléteres, perfluorodialiléter, perfluoro-1,3-butadieno, y similares. Tales monómeros que contienen flúor pueden estar también copolimerizados con comonómeros olefínicos con insaturación terminal, exentos de flúor, tales como etileno o propileno. Preferiblemente, tales fluoropolímeros incluyen terpolímeros de tetrafluoroetileno-hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno y copolímeros de hexafluoropropileno-fluoruro de vinilideno. Los materiales de fluoropolímero comercialmente disponibles de este tipo incluyen, por ejemplo, fluoropolímeros THV 200, THV 400 y THV 500, que están disponibles de Dyneon LLC de Oakdale, MN, y SOLEF 11010, que está disponible de Solvay Polymers Inc., Houston, TX.

Otra clase de polímeros fluorados útiles incluye unidades interpolimerizadas derivadas de uno o más de hexafluoropropileno ("HFP"), tetrafluoroetileno ("TFE"), clorotrifluoroetileno ("CTFE"), y/u otros monómeros perhalogenados y derivados además de uno o más monómeros olefínicamente insaturados que contienen hidrógeno y/o no son fluorados. Los monómeros olefínicamente insaturados útiles incluyen monómeros de alqueno tales como etileno, propileno, 1-hidropentafluoropropeno, 2-hidropentafluoropropeno, etc. Un fluoropolímero semejante preferido es un copolímero de poli(tetrafluoroetileno) y etileno. Los materiales de fluoropolímero comercialmente disponibles de este tipo incluyen, por ejemplo, fluoropolímeros TEFZEL LZ300, que están disponibles de DuPont Films, Buffalo, NY.

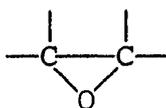
Otros polímeros fluorados útiles, preferiblemente polímeros no perfluorados, incluyen poli(fluoruro de vinilo), tal como TEDLAR TAW15AH8, que está disponible de DuPont Films de Buffalo, NY. También se pueden emplear mezclas de fluoropolímeros para fabricar los soportes para los artículos protectores de la presente invención. Por ejemplo, se pueden emplear mezclas de dos tipos diferentes de fluoropolímeros no perfluorados, así como mezclas de un fluoropolímero no perfluorado con un fluoropolímero perfluorado. Además, también se pueden emplear mezclas de fluoropolímeros con no fluoropolímeros, tales como poliuretano y polietileno, por ejemplo, siempre que uno de los polímeros de la mezcla sea un fluoropolímero, y el no fluoropolímero sea utilizado en una cantidad menor. Los soportes de polímero fluorado para uso en la presente invención pueden ser preparados mediante el uso de una diversidad de métodos, entre ellos métodos de colada y extrusión, pero, preferiblemente, son obtenidos por extrusión.

Los soportes pueden ser transparentes e incoloros, o bien, con preferencia, incluyen un colorante, tal como un pigmento o tinte. Preferiblemente, el colorante es un pigmento inorgánico, tal como los descritos en la patente de EE.UU. n° 5,132,164. El pigmento puede estar incorporado en uno o más polímeros no fluorados, que pueden estar mezclados con uno o más polímeros fluorados. Los soportes pueden estar coordinados en acabado y/o color con esquemas de color de pegatinas o pintura existentes, por ejemplo, Federal Standard 595B, color n° 36375.

Los soportes se presentan típicamente en forma de materiales laminares que tienen dos superficies principales. Opcionalmente, se puede tratar al menos una de las superficies para permitir la unión del adhesivo. Tales métodos de tratamiento incluyen el tratamiento con corona, en particular descarga de corona en una atmósfera que contiene nitrógeno y aproximadamente de 0,1 a aproximadamente 10 por ciento en volumen de un gas aditivo seleccionado del grupo consistente en hidrógeno, amoníaco y sus mezclas, tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 5,972,176 (Kirk et al.). Otro método de tratamiento útil incluye un ataque químico por medio de naftalenuro de sodio. Tales métodos de tratamientos están descritos en Polymer Interface and Adhesion, compilado por Souheng Wu, Marcel Dekker, Inc., NY y Basilea, páginas 279 - 336 (1982), y Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, segunda edición, volumen suplementario, John Wiley & Sons, páginas 674 - 689 (1989). Otro método de tratamiento útil es el procedimiento FLUOROETCH, disponible de Acton Industries, Inc., Pittston, PA. Otros métodos de tratamiento incluyen el empleo de materiales tales como imprimaciones. Estas pueden emplearse, o bien en lugar de, o además de, los tratamientos superficiales descritos en lo que antecede. Un ejemplo de una imprimación útil es el ADHESION PROMOTER #86A (una imprimación líquida disponible de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN).

Los artículos protectores de la invención comprenden un soporte y un adhesivo curable térmicamente o por humedad sobre al menos una superficie del soporte, es decir, una capa de adhesivo curable. Los adhesivos curables son resina epoxídica + agente de curado. Los adhesivos curables utilizados en los artículos protectores de la invención no son pegajosos al tacto después de curar, y son termoendurecibles, es decir, que curan por la acción del calor, catalizadores, luz UV y similares.

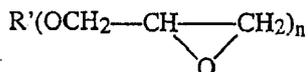
Las resinas epoxídicas útiles en los artículos protectores de la invención son cualesquiera compuestos orgánicos que tengan al menos un anillo de oxirano, es decir,



polimerizables mediante una reacción de apertura de anillo. Tales materiales, llamados en sentido amplio epóxidos, incluyen epóxidos tanto monómeros como polímeros, y pueden ser alifáticos, heterocíclicos, cicloalifáticos o aromáticos, y pueden ser combinaciones de los mismos. Pueden ser líquidos o sólidos, o bien mezclas de los mismos, mezclas que son útiles para proporcionar películas de adhesivo pegajosas antes del curado. Estos materiales tienen generalmente, en promedio, al menos dos grupos epóxido por molécula y son denominados también "poliepóxidos." Los epóxidos polímeros incluyen polímeros lineales que tienen grupos epóxido terminales (por ejemplo, un éter diglicidílico de un polioxialquilenglicol), polímeros que tienen unidades de oxirano en su esqueleto (por ejemplo, poliepóxido de polibutadieno), y polímeros que tienen grupos epóxido colgantes (por ejemplo, un polímero o copolímero de metacrilato de glicidilo). El peso molecular de la resina epoxídica puede variar desde aproximadamente 74 a aproximadamente 100,000 o más.

Las resinas epoxídicas útiles incluyen las que contienen grupos de óxido de ciclohexeno tales como los carboxilatos de epoxiciclohexano, ejemplificados por carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexano, carboxilato de 3,4-epoxi-2-metilciclohexilmetil-3,4-epoxi-2-metilciclohexano y adipato de bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetilo). Para una lista más detallada de epóxidos útiles de esta naturaleza, se puede remitir a la patente de EE.UU. n° 3,117,099.

Otras resinas epoxídicas adicionales que son en particular útiles en la práctica de esta invención incluyen monómeros de glicidiléter de la fórmula:



donde R' es alifático, por ejemplo alquilo; aromático, por ejemplo arilo; o combinaciones de los mismos, y n es un número entero de 1 a 6. Son ejemplos los glicidiléteres de fenoles polihidroxílicos tales como el diglicidiléter de 2,2-bis-(4-hidroxifenol)propano (bisfenol A) y copolímeros de (clorometil)oxirano y 4,4'-(1-metiletilideno)bisfenol. En la patente de EE.UU. n° 3,018,262 se describen ejemplos adicionales de epóxidos de este tipo que pueden ser empleados en la práctica de esta invención.

Existe una multitud de resinas epoxídicas comercialmente disponibles que se pueden emplear en esta invención. En particular, los epóxidos que son fácilmente asequibles incluyen óxido de estireno, óxido de vinilciclohexeno, glicidol, metacrilato de glicidilo, diglicidiléteres de bisfenol A (por ejemplo, los disponibles bajo las designaciones comerciales "EPON 828", "EPON 1004", y "EPON 1001F" de Shell Chemical Company, y "DER-332" y "DER-334", de Dow Chemical Company), diglicidiléteres de bisfenol F (por ejemplo, los que tienen las designaciones comerciales "ARALDITE GY281" de Ciba-Geigy Corporation y "EPON 862" de Shell Chemical Company), dióxido de vinilciclohexano (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ERL-4206" de Union Carbide Corporation), carboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ERL-4221" de Union Carbide Corporation), 2-(3,4-epoxiciclohexil-5,5-espiro-3,4-epoxi)ciclohexano-metadioxano (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ERL-4234" de Union Carbide Corporation), adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilo) (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ERL-4299" de Union Carbide Corporation), dióxido de dipenteno (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ERL-4269" de Union Carbide Corporation), polibutadieno epoxidizado (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "OXIRON 2001" de FMC Corporation), resinas epoxídicas retardantes de la llama (por ejemplo, la que tiene la denominación comercial "DER-542", una resina epoxídica de tipo bisfenol bromado disponible de Dow Chemical Company), diglicidiléter de 1,4-butanodiol (por ejemplo, el que tiene la denominación comercial "ARALDITE RD-2" de Ciba-Geigy Corporation), resinas epoxídicas basadas en diglicidiléter de bisfenol A hidrogenado (por ejemplo, la que tiene la denominación comercial "EPONEX 1510" de Shell Chemical Company), y novolaca de poliglicidiléter de fenol-formaldehído (por ejemplo, las que tienen las denominaciones comerciales "DEN-431" y "DEN-438" de Dow Chemical Company).

La expresión "agente de curado" se utiliza en un sentido amplio para incluir no sólo aquellos materiales que son considerados convencionalmente como agentes de curado, sino también aquellos materiales que catalizan la polimerización epoxídica y también aquellos materiales que pueden actuar a la vez como agente de curado y como catalizador. Los agentes de curado preferidos para la resina epoxídica incluyen, por ejemplo, agentes de curado a temperatura ambiente, agentes de curado activados por calor, y sus combinaciones, y agentes de curado activados fotolíticamente. Los agentes de curado a temperatura ambiente y los agentes de curado activados por calor pueden incluir, por ejemplo, mezclas de agentes de curado de tipo homopolimerización epoxídica y agentes de curado de tipo adición. Los agentes de curado reaccionan preferiblemente a temperaturas de entre aproximadamente la temperatura ambiente y 200 °C, con mayor preferencia entre aproximadamente la temperatura ambiente y 150°C, incluso con mayor preferencia entre aproximadamente la temperatura ambiente y 115°C. Si los agentes de curado se utilizan en resinas epoxídicas que se emplean para preparar materiales preimpregnados con el fin de fabricar artículos de material compuesto, entonces los agentes de curado preferiblemente reaccionan a temperaturas en el intervalo de aproximadamente 93°C (200 °F) a aproximadamente 177 °C (350 °F), con mayor preferencia de aproximadamente 93 °C (200 °F) a aproximadamente 121°C (250 °F).

Los ejemplos de agentes de curado apropiados incluyen ácidos polibásicos y sus anhídridos, por ejemplo, ácidos dicarboxílicos, tricarboxílicos y superiores, tales como ácido oxálico, ácido ftálico, ácido tereftálico, ácido succínico, ácido maleico, ácidos succínicos sustituidos con alquilo y con alqueno, ácido tartárico, y anhídridos, por ejemplo anhídrido ftálico, anhídrido succínico, anhídrido maleico, anhídrido málico y anhídrido piromelítico; ácidos insaturados polimerizables, por ejemplo los que contienen al menos 10 átomos de carbono, por ejemplo ácido dodecenodioico, ácido 10,12-eicosadienodioico; y mercaptanos.

Los ejemplos de otros agentes de curado apropiados incluyen compuestos que contienen nitrógeno, por ejemplo bencildimetilamina, bencilamina, N,N-dietilanilina, melamina, piridina, hidrazidas, y poliaminas aromáticas, tales como o-, m-, y p-fenilendiamina, 4,4'-diaminodifenilsulfona, 3,3'-diaminodifenilsulfona y 4,4'-diaminodifenilsulfuro, 4,4'-diaminodifenilcetona, 4,4'-diaminodifeniléter, 4,4'-diaminodifenilmetano, bis(4-aminobenzoato de 1,3-propanediol, aminas que contienen fluoreno (por ejemplo, 9,9-bis(4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3-metil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-metilaminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-dimetil-4-aminofenil)fluoreno, 9,9-bis(3,5-diisopropil-4-aminofenil)fluoreno y 9,9-bis(3-cloro-4-aminofenil)fluoreno); 1,4-bis[α-(4-aminofenil)-α-metiletil]benceno, 1,4-bis[α-(4-amino-3,5-dimetilfenil)-α-metiletil]benceno, bis(4-amino-3-metilfenil)sulfona, 1,1'-bifenil-3,3'-dimetil-4,4'-diamina, 1,1'-bifenil-3,3'-dimetoxi-4,4'-diamina, 4,7,10-trioxatridecano-1,13-diamina y diaminonaftalenos.

Los agentes de curado preferidos incluyen, por ejemplo, compuestos que contienen nitrógeno alifáticos, entre ellos poli(éter)aminas, guanidinas (por ejemplo, diciandiamida y tetrametilguanidina), imidazoles (por ejemplo, 2-etil-4-

metilimidazol), ciclohexilamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, ciclohexildiamina, tetrametilpiperamina, N,N-dibutil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina, 1,2-diamino-2-metil-propano, 2,3-diamino-2-metilbutano, 2,3-diamino-2-metilpentano y 2,4-diamino-2,6-dimetiloctano.

5 Los ejemplos de agentes de curado fenólicos apropiados incluyen fenoles polihidroxílicos, por ejemplo pirocatecol, resorcinol, hidroquinona, 4,4'-dihidroxidifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenildimetilmetano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilmetilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilciclohexano, 4,4'-dihidroxi-3,3'-dimetildifenildimetilmetano, 4,4'-dihidroxidifenilsulfona y tris-(4-hidroxifenil)metano; y 9,9-bis(4-hidroxifenil)fluoreno y análogos con sustitución en orto de los mismos.

10 Otros agentes de curado útiles incluyen ácidos de Lewis que contienen cloro, bromo y fluoro, de aluminio, boro, antimonio y titanio, tales como tricloruro de aluminio, tribromuro de aluminio, trifluoruro de boro, pentafluoruro de antimonio, tetrafluoruro de titanio, y similares. También es a veces deseable que estos ácidos de Lewis estén bloqueados, con el fin de incrementar la latencia de las composiciones adhesivas que los contienen. Son representativos de ácidos de Lewis bloqueados la BF<sub>3</sub>-monoetilamina, y los aductos de SbF<sub>5</sub>X, en donde X es un halógeno, -OH u -OR<sup>1</sup> en donde R<sup>1</sup> es el resto de un alcohol alifático o aromático, anilina, o un derivado de los  
15 mismos, tal como se describe en la patente de EE.UU. n° 4,503,211.

Los agentes de curado activados fotolíticamente, adecuados, incluyen, por ejemplo, sales de yodonio y de sulfonio de compuestos de antimonio y cobalto, y compuestos de bis(areno)hierro.

20 Los ejemplos de agentes de curado comercialmente disponibles, adecuados para ser usados en los epóxidos, incluyen EPI-CURE 8535-W-50 y EPI-CURE 8537-WY-60 (disponibles de Shell Chemical Company, Houston, TX), HY 955 (disponible de Ciba Specialty Chemicals Corporation), AMICURE CG-1400, ANCAMINE 2337S, CUREZOL 2E4MZ y CUREZOL PHZ-S (disponibles de Air Products, Pacific Anchor Chemical, Allentown, PA), y DCA-221 (disponible de Dixie Chemical Company, Pasadena, TX).

25 El agente de curado está presente preferiblemente en una cantidad de aproximadamente 2 a aproximadamente 110 partes en peso, por 100 partes en peso de la resina epoxídica. Cuando el agente de curado es un ácido carboxílico, una guanidina, un fenol, un anhídrido o una amina primaria o secundaria, el agente de curado está preferiblemente presente en una proporción de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 1,7 equivalentes de ácido, anhídrido o amina por equivalente de grupo epóxido. Cuando el agente de curado es un anhídrido o un fenol, se pueden añadir aceleradores en cantidades de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5,0 por ciento basadas en el peso de resina epoxídica. Se pueden emplear aceleradores sólo en las cantidades indicadas. Los ejemplos de  
30 aceleradores adecuados incluyen aminas terciarias aromáticas tales como bencildimetilamina, e imidazoles tales como 2-etil-4-metilimidazol. Los ácidos de Lewis se emplean preferiblemente en cantidades de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 por ciento en peso, basadas en el peso total de la resina epoxídica.

35 Los adhesivos de resina epoxídica útiles incluyen adhesivos de resina epoxídica 3M™ Scotch-Weld™ disponibles de Minnesota Mining and Manufacturing Company, por ejemplo, los que tienen las denominaciones comerciales DP-100; DP-105; DP-110; DP-125; DP-190; DP-270; DP-420; DP-460; 1751; 1833; 1838; 2158; 2210; 2216 y 3501.

Otras composiciones de resina epoxídica útiles son las que contienen glicidiléteres de hidroxifenilfluoreno y/o un agente de curado de aminofenilfluoreno. En las patentes de EE.UU. n°s 4,684,678; 4,707,534; 4,777,084; 5,276,106; 5,369,192; 5,728,755 y 6,054,221 se describe en general estas y otras composiciones útiles de resina epoxídica que se pueden emplear como adhesivo curable.

40 Las composiciones de adhesivo curable utilizadas en los artículos protectores de la presente invención pueden incluir aditivos convencionales tales como conferidores de pegajosidad, plastificantes, modificadores de la fluencia, agentes neutralizantes, estabilizantes, antioxidantes, cargas, colorantes y similares, en tanto que no interfieran con la resistencia del adhesivo a los fluidos. Las composiciones de adhesivo curable pueden contener también aditivos o materiales anti-corrosión. Tales aditivos se pueden emplear en distintas combinaciones. Si se utilizan, se incorporan en cantidades que materialmente no afecten adversamente a las propiedades deseadas de los adhesivos curados. Típicamente, estos aditivos pueden ser incorporados a estos sistemas en cantidades de aproximadamente 0,05 por  
45 ciento en peso a aproximadamente 25 por ciento, basadas en el peso total de la composición de epóxido.

Opcionalmente, los artículos protectores de la invención pueden tener una capa superior ("topcoat", en inglés). La capa superior puede estar ubicada encima de la película de fluoropolímero del artículo protector, con el fin de  
50 incrementar la protección y/o bien modificar la apariencia del artículo protector. Por ejemplo, se puede aplicar una capa superior de un fluoroelastómero para comunicar al artículo protector resistencia térmica y a la lluvia adicionales. Un ejemplo de un fluoroelastómero semejante es un fluoroelastómero modificado CAAPCOAT de tipo III o de tipo IV, disponible de CAAP Company, adecuado para el revestimiento por rodillo con colores adecuados y con aditivos adecuados.

55 Constituye otro ejemplo de capa superior una capa superior de uretano curado. Se pueden preparar capas superiores de uretano curado a partir de los productos de reacción de un material que contenga hidroxilo (material de base) y material que contiene isocianato (activador), por ejemplo poliisocianato. Tales composiciones curables que tienen los materiales que contienen hidroxilo e isocianato pueden comprender además un colorante.

Las composiciones curables contienen habitualmente disolventes y también pueden contener otros aditivos tales como estabilizantes UV, antioxidantes, inhibidores de la corrosión, catalizadores de curado y similares.

Las proporciones estequiométricas útiles, basadas en pesos equivalentes, de funcionalidad isocianato:hidroxilo van de 2,1:1 a 0,5:1, preferiblemente de 2,1:1 a 1: 1, y más preferiblemente de 2,1: 1 to 1,4:1.

5 Los artículos protectores de la presente invención se pueden preparar utilizando técnicas habituales de formación de película y de revestimiento con adhesivo. Típicamente, se extruye un fluoropolímero sobre un sostén, tal como película de poli(tereftalato de etileno), que puede ser lisa o rugosa para conseguir soportes con acabado brillante o mate, para formar un soporte. Después se deja enfriar y solidificar el soporte. Opcionalmente, después se trata la superficie expuesta del soporte.

10 En realizaciones que se describen, se aplica después una capa de adhesivo curable a la superficie del soporte. Toda la superficie del soporte de polímero fluorado puede estar cubierta, total o parcialmente, con un adhesivo curable. El grosor del adhesivo curable no está limitado, y el grosor óptimo dependerá probablemente del tipo y geometría superficial o acabado del sustrato que ha de unirse. Se ha demostrado buena adhesión a sustrato utilizando un grosor muy delgado de adhesivo curable, por ejemplo aproximadamente 0,0025 cm. No obstante, se podrían utilizar  
15 capas de adhesivo curable más delgadas si se obtiene el nivel deseado de adhesión al sustrato seleccionado. Se pueden emplear una diversidad de técnicas de revestimiento, tales como el revestimiento con cuchilla, el revestimiento por rodillo, etc. También se puede aplicar el adhesivo curable mediante técnicas de colada en disolvente, por ejemplo. Como alternativa, se puede estratificar al soporte una capa de adhesivo curable. Si se desea, se puede aplicar sobre la capa de adhesivo una protección desprendible. Si se desea, se puede eliminar el  
20 sostén del soporte, y la superficie expuesta del soporte puede ser tratada como se ha descrito más arriba para conseguir una adhesión reforzada a otro adhesivo, por ejemplo, un adhesivo sensible a la presión.

En los artículos de material compuesto no curado de la presente invención que comprenden resinas de aglutinante de matriz (típicamente, pero sin quedar limitadas a éstas, resinas termoendurecibles de aglutinante de matriz) y fibras, se puede conformar una película de polímero fluorado y después curarla conjuntamente con el artículo de  
25 material compuesto no curado, a fin de formar un artículo acabado de material compuesto que tiene un revestimiento de película de polímero fluorado. Como alternativa, se aplica una delgada capa de adhesivo a la película de fluoropolímero tal como se ha descrito en lo que antecede, y se coloca el artículo protector sobre el artículo de material compuesto sin curar y después se cura conjuntamente con el artículo de material compuesto no curado, para formar un artículo acabado de material compuesto que tiene un revestimiento de película de fluoropolímero.  
30 En otra alternativa, se puede colocar una película de fluoropolímero que tiene un adhesivo sensible a la presión sobre una superficie (por ejemplo, tal como se describe en el documento WO 99/64235), encima del artículo de material compuesto no curado, y después curarlo conjuntamente con el artículo de material compuesto no curado, para formar un artículo acabado de material compuesto que tiene un revestimiento de película de fluoropolímero.  
35 En el curado conjunto de artículos de material compuesto no curados y las películas de fluoropolímero descrito en lo que antecede, se emplea presión de la mano para poner en contacto las películas de fluoropolímero con los artículos de material compuesto no curados, seguido de eliminación de bultos (tal como se describe en Engineered Materials Handbook, volumen 1 Composites) para eliminar cualquier porción de aire atrapado. En otra alternativa, se puede colocar un artículo protector de la invención sobre un artículo curado de material compuesto y curar el adhesivo curable del artículo protector. Así, se pueden utilizar los artículos protectores de la invención para proporcionar  
40 revestimientos protectores sobre artículos de material compuesto y revestimientos de acabado y/o color coordinados, si se desea.

En la práctica de esta invención, se puede utilizar un artículo protector de la invención en la producción inicial de un sustrato protegido, por ejemplo, un artículo de material compuesto, o bien utilizarlo *in situ* sobre sustratos, en cuyo caso el adhesivo curable puede ser curado a temperatura ambiente o bien puede requerir temperatura elevada.  
45 La temperatura elevada requerida puede ser proporcionada por medios conocidos, tales como lámparas IR, pistolas calefactoras, calefactores portátiles, y similares.

En general, los artículos protectores de la invención se pueden emplear sobre cualquier sustrato al cual se fije el adhesivo curable. Los ejemplos de tales sustratos incluyen superficies pintadas, superficies imprimadas, superficies metálicas, materiales cerámicos, superficies de material compuesto curado y sin curar, superficies de polímero  
50 fluorado, superficies chapadas, superficies galvanizadas, otras pegatinas, y similares.

A la superficie expuesta al exterior de la construcción de artículo protector de la presente invención se la puede dotar de una estructura con pautas o motivos. Estas estructuras con pautas son útiles para reducir la resistencia de freno por el fluido (por ejemplo aire o agua) sobre y/o a lo largo de la superficie expuesta. Tales estructuras con pautas y los medios para obtenerlas se enseñan en las patentes de EE.UU. n°s 5,133,516 y 5,848,769.

55 La invención se comprenderá en mayor medida mediante referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Todas las dimensiones que se dan en los métodos de ensayo y los Ejemplos son dimensiones nominales.

**Ejemplos**

Métodos de Ensayo

Fuerza de adhesión frente a despegadura

5 Se evaluaron probetas que tenían sobre sí muestras de los artículos protectores de la invención, en cuanto a fuerza de adhesión frente a despegadura, a 24 °C. Específicamente, se prepararon probetas tal como se describe más adelante, y se ensayaron según la norma PSTC-1 (11/75) y lo que se describe adicionalmente en la patente de EE.UU. n° 5,670,557. Una vez transcurridas las condiciones de permanencia especificadas, se levantó el extremo la la parte reforzada con cinta de cada muestra, a fin de exponer el borde longitudinal, provisto de cinta, de la probeta. Después se enganchó el borde longitudinal provisto de cinta, de la probeta, en las mandíbulas de una máquina de 10 ensayos de tracción (Instron Universal Testing Instrument Model #4201 equipada con una célula de carga estática Static Load Cell de 1 kN, disponible de Instron Company Corporation, Canton, MA). Se sujetó a la célula de carga la parte reforzada con cinta de la muestra, y se despegó con un ángulo de 180° y a una velocidad de 30,5 cm/minuto. Se registró en onzas la fuerza de adhesión de despegadura requerida para arrancar la muestra del sustrato de 15 ensayo, y se tomó el valor medio en el tramo de distancia entre mandíbulas de 5,1 a 7,6 cm. Se determinó el valor medio en onzas/pulgada y se transformó en newton/100 mm.

Concordancia de brillo

Se inspeccionaron visualmente muestras de la invención en cuanto a concordancia de brillo con respecto al subyacente sustrato cubierto con fluoropolímero, al cual habían sido aplicadas. A las muestras que tenían un brillo similar al del sustrato se les asignó una calificación de "Cumple", y a las que tenían un brillo apreciablemente 20 diferente del sustrato se les asignó una calificación de "No cumple".

Concordancia de color

Se inspeccionaron visualmente muestras de la invención en cuanto a concordancia de color respecto al subyacente sustrato cubierto con fluoropolímero, al cual habían sido aplicadas. A las muestras que tenían un color similar al del sustrato se les asignó una calificación de "Cumple", y a las que tenían un color apreciablemente diferente del 25 sustrato se les asignó una calificación de "No cumple".

Resistencia a fluidos

Se sumergieron probetas de ensayo en fluido hidráulico SKYDROL durante 30 días a 23 °C, después se extrajeron del fluido y se inspeccionaron visualmente en busca de hinchamiento, levantamiento de los bordes, pérdida de adhesión y pérdida de color. Cualquier cambio apreciable en la muestra hizo que se asignase la calificación de 30 "No cumple". Si no se produjo cambio visual como consecuencia de la inmersión, se asignó una calificación de "Cumple".

Dureza al lápiz

Antes de su uso, se lavó tres veces con alcohol isopropílico un sustrato de aluminio de 7,6 cm x 11,4 cm x 0,063 cm (n° de producto 2024-T3, disponible de Q-Panel Lab Products, Cleveland, OH). Se aplicó a mano sobre el sustrato 35 limpio una muestra de artículo protector, al que se habían quitado la protección desprendible de la capa PSA y la cinta sostén de poliéster, y que tenía unas dimensiones aproximadamente 2,54 cm superiores a las del sustrato de aluminio. Se frotó a mano arriba y abajo el artículo y se recortó de los bordes el material en exceso para proporcionar una probeta de ensayo. Durante al menos 72 horas antes del ensayo se acondicionó a 21 °C (70 °F) y humedad relativa de 50 por ciento la probeta cubierta con artículo protector. Se midió según la norma ASTM D3363- 40 92a la dureza al lápiz del soporte expuesto de película del artículo protector. La dureza se expresó como el lápiz más duro que dejó la película sin cortar durante una longitud de trazo de al menos 3 mm. Se asignó una calificación de "No cumple" a aquellas muestras que no cumplieron los requisitos de dureza al lápiz más suave (Kimberly 525 6B, General Pencil Company, USA). Es decir, una calificación de "No cumple" indica que la película era demasiado blanda para obtener una calificación de dureza de acuerdo con este ensayo.

45 Tabla de dureza de lápices (Kimberly 525, General Pencil Company, USA)

6B	5B	4B	3B	2B	B	HB	F	H	2H	3H	4H	5H	6H
Más blando						Más duro							

Resistencia al impacto

La resistencia al impacto se evaluó mediante el aparato y procedimiento descritos en la norma ASTM D 2794-93, con las siguientes modificaciones. Se realizaron un impacto de intrusión y uno de extrusión en una muestra de 50 prueba, empleando un valor de impacto de 9,04 newton metro (altura 1,02 m (40 pulgadas), peso 0,907 kg (2 libras)). El diámetro del punzón era 15,9 mm (0,625 pulgadas). Después se inspeccionó visualmente la muestra

de ensayo en busca de grietas en la película y de levantamiento del artículo adherido. Se asignó una calificación de "Cumple" si no se observaban agrietamientos o levantamientos; se asignó una calificación de "No cumple" si se observaban agrietamientos o levantamientos;

#### Preparación general del soporte de película

- 5 Se preparó una película transparente de fluoropolímero soporte alimentando gránulos de DYNELON THV 500 transparente a una extrusora. Los gránulos fueron extruidos en forma de una película sobre una cinta sostén de poliéster de 51 µm de grosor utilizando una extrusora Haake con un diámetro de husillo de 1,9 cm y una anchura de matriz de 20,3 cm, empleando una velocidad de husillo de 165 rpm y una velocidad de cinta de 1,8 metros por minuto. La matriz de la extrusora se mantuvo a una distancia de aproximadamente 1,9 cm de la cinta sostén.
- 10 La extrusora tenía tres zonas, que se regularon como sigue: 224 °C en la zona 1; 243 °C en la zona 2; y 246 °C en la zona 3. La temperatura de la matriz se fijó en 246 °C. La película transparente extruida resultante tenía un grosor de 88,9 µm +/- 12 µm.

#### Preparación general de artículo protector (de referencia)

- 15 Se preparó un artículo protector que tenía sobre el mismo una resina adhesiva epoxídica curable de la manera siguiente. Se cortaron muestras de película con dimensiones aproximadamente 2,54 cm x 11,4 cm de la película transparente de fluoropolímero preparada como se ha descrito en "Preparación general del soporte de película". Después se revistió una zona de aproximadamente 2,54 cm x 7,0 cm de una superficie de cada muestra con adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray (resina epoxídica de copolímero de (clorometil)oxirano y 4,4'-(1-metililideno)bisfenol y un agente de curado a base de una diamina alifática polímera en un envase doble, disponible de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN), utilizando un dispositivo de revestimiento con cuchilla sobre mesa que tenía un ajuste de separación entre cuchilla y mesa de 50,8 µm más que el grosor combinado del soporte de película de fluoropolímero y la cinta sostén utilizada.
- 20

#### Preparación general de sustrato de prueba (de referencia)

- 25 Se preparó un soporte de polímero fluorado de color gris que tenía un adhesivo acrílico sensible a la presión (PSA, por sus siglas en inglés) en una cara ("pegatina sensible a la presión") y se evaluó, de la manera siguiente. Se preparó un soporte de película gris de fluoropolímero alimentando a una extrusora una mezcla uniforme de gránulos que tenía 90 por ciento (peso/peso) de DYNELON THV 500 transparente y 10 por ciento (peso/peso) de DYNELON THV 200 pigmentado en gris (este material pigmentado fue preparado por Americhem, Incorporated, Elgin, IL, de manera que el color del soporte gris resultante cumpliera las especificaciones del Federal Standard 595B, color n° 6375). Los gránulos fueron extruidos sobre una cinta sostén de poliéster de la manera que se ha descrito en el apartado "Preparación general del soporte de película" más arriba. El soporte de película resultante fue tratado después por Acton Technologies, Inc., Pittston, PA, utilizando su procedimiento FLUOROETCH.
- 30

- 35 A continuación se preparó una disolución de polímero acrílico. Más específicamente, se añadieron los siguientes componentes a un frasco de un litro, de boca estrecha: 70 partes en peso de acrilato de isooctilo (IOA), 56 partes en peso de acrilato de etilo, 14 partes en peso de ácido acrílico (AA), 260 gramos de acetato de etilo y 0,42 gramos de iniciador térmico de peróxido de benzóilo. Se purgó esta disolución de monómero con nitrógeno a un caudal de 1 litro/minuto durante dos minutos. Se tapó el frasco y se colocó en un baño de agua rotativo a 59 °C durante 24 horas. Se diluyó con heptano la disolución de polímero resultante, para proporcionar una disolución con 21 por ciento de sólidos. A continuación, se añadieron 2,1 partes de una disolución al 5 por ciento (peso/peso) de N,N'-bis-1,2-propilenoisofalamida en tolueno, y después se vertió la disolución final de polímero sobre la superficie tratada de la película gris de soporte de fluoropolímero, y se revistió utilizando un dispositivo de cuchilla sobre mesa. La separación entre cuchilla y mesa se fijó para que fuese 203 µm mayor que el grosor combinado del soporte de película de fluoropolímero y la cinta sostén de poliéster. El soporte revestido se secó en una estufa de convección de 12 metros que tenía tres zonas, reguladas como sigue: zona 1: 41 °C, zona 2: 60 °C y zona 3: 82 °C. Se hizo que el soporte revestido pasase a una velocidad de 1,52 metros/minuto tanto a través del dispositivo de revestimiento como a través de la estufa de secado. Tras el secado, el grosor combinado del soporte de película y el adhesivo curado era de aproximadamente 132 µm, lo que indicaba un grosor de adhesivo de aproximadamente 43 µm. Se obtuvo una pegatina sensible a la presión, de color gris. A continuación, sobre la cara expuesta del adhesivo sensible a la presión se estratificó una protección desprendible de polietileno, de 127 µm de grosor.
- 40
- 45

- 50 Antes de su uso, se lavó tres veces con alcohol isopropílico un sustrato de aluminio de 7,6 cm x 11,4 cm x 0,063 cm (n° de producto 2024-T3, disponible de Q-Panel Lab Products). Después de retirar la protección desprendible de polietileno y la cinta sostén de poliéster, se aplicó al sustrato de aluminio limpio, y se frotó arriba y abajo a mano, una muestra de pegatina sensible a la presión, de color gris, que tenía unas dimensiones aproximadamente 2,54 cm superiores a las del sustrato de aluminio. Se recortó de los bordes del sustrato el exceso de pegatina sensible a la presión. Sobre un borde longitudinal del sustrato se enrolló una pieza de cinta 3M Scotch Brand 898 High-Performance Tape (disponible de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN), que medía 2,54 cm x 11,4 cm, de manera que cada una de las superficies opuestas del sustrato quedó cubierta con aproximadamente 1,2 cm de cinta. Se obtuvo así un sustrato de prueba de aluminio cubierto por una cara con una pegatina sensible a la presión, de color gris.
- 55

Inmediatamente después de su preparación, dos muestras del artículo protector, preparadas como se ha descrito en el apartado "Preparación general de artículo protector", fueron aplicadas con una ligera presión del dedo cruzando el ancho (7,6 cm) del sustrato de prueba cubierto con pegatina sensible a la presión, de manera que la parte de cada artículo revestida con resina adhesiva epoxídica estaba en contacto directo con la superficie expuesta sin tratar de la pegatina sensible a la presión. Después se retiró de cada artículo la cinta sostén de poliéster, y se curaron las muestras en condiciones ambientales (22 °C; humedad relativa de 50 por ciento) durante 24 horas. A continuación se aplicó a esta parte del artículo, con el fin de evitar el estiramiento de esta parte de la muestra durante el ensayo, cinta 3M Scotch Brand 898 High Performance Tape (disponible de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN) de dimensiones iguales a las de la parte del artículo protector que comprendía la anchura de 1,2 cm del borde longitudinal encintado del sustrato de aluminio cubierto con pegatina sensible a la presión y la sección de aproximadamente 5,0 cm del artículo que sobresalía del borde de la probeta.

Ejemplo 1 (de referencia)

Se preparó y se utilizó un soporte de película transparente de fluoropolímero para preparar un artículo protector que tenía una resina adhesiva epoxídica curable tal como se ha descrito in "Preparación general de soporte de película" y "Preparación general de artículo protector" más arriba. La fuerza de adhesión frente a despegadura del artículo protector resultante se evaluó tal como se ha descrito en "Fuerza de adhesión de despegadura" más arriba, y los resultados se reflejan en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 2 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente modificación. La superficie del soporte de película que debía ser revestido con la resina adhesiva epoxídica curable fue tratada por Acton Technologies, Inc., Pittston, PA, empleando su procedimiento FLUOROETCH antes del revestimiento de la resina epoxídica. La fuerza de adhesión frente a despegadura fue evaluada de acuerdo con el método arriba descrito, y los resultados se reflejan en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 3 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 1 con la siguiente modificación. La superficie del soporte de película que debía ser revestido con la resina adhesiva epoxídica curable fue tratada con una descarga de corona de 17 J/cm<sup>2</sup> a una velocidad de 0,6 metros/minuto utilizando una mezcla gaseosa de 1 por ciento (en volumen) de hidrógeno en nitrógeno en un tratador de rodillo desnudo con electrodos de tipo giratorio cubiertos con un dieléctrico de silicona. La fuerza de adhesión frente a despegadura fue evaluada de acuerdo con el método arriba descrito, y los resultados se reflejan en la Tabla 1 a continuación.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se prepararon tres muestras de 2,54 cm x 11,4 cm de la pegatina sensible a la presión, de color gris, descrita en "Preparación general de sustrato de prueba", y se retiró la protección desprendible. Se aplicó a las muestras, cruzando el ancho (7,6 cm) de un sustrato de aluminio cubierto con pegatina sensible a la presión preparado tal como se ha descrito en "Preparación general de sustrato de prueba" más arriba. Después se retiró de cada muestra la cinta sostén de poliéster y se expuso la probeta de ensayo resultante a condiciones ambientales durante 24 horas. A continuación, se aplicó cinta 3M Scotch Brand 898 High Performance Tape a las tres muestras de la manera descrita en "Preparación general de sustrato de prueba" más arriba. La fuerza de adhesión frente a despegadura fue evaluada de acuerdo con el método arriba descrito, y los resultados se reflejan en la Tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Ejemplo	Fuerza de adhesión frente a despegadura (N/100 mm)
1	98,1
2	98,1
3	99,9
4 (comparativo)	2

Ejemplo 5 (de referencia)

Se preparó un artículo protector provisto de un soporte de película de fluoropolímero, de color gris, tal como se ha descrito en el Ejemplo 2, con las siguientes modificaciones. Se empleó un soporte de película de fluoropolímero, de color gris, preparado tal como se ha descrito en "Preparación general de sustrato de prueba". El sustrato de prueba era un panel de 7,6 X 15 cm pintado con una pintura de poliuretano, denominado 1-COAT, TT-P-2756, 36320 (disponible de Deft, Inc., Irvine CA). Se aplicó al sustrato el adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray, utilizando la pistola aplicadora y la boquilla mezcladora proporcionadas con la resina adhesiva. Se aplicó una perla de 0,3 cm del epoxi cruzando la anchura del sustrato de prueba en una pauta en zigzag de manera

que la anchura resultante de la pauta era 1,9 cm. Sobre la pauta en zigzag de la resina epoxídica sin curar se colocó después una muestra, de 2,54 cm de ancho por 11,4 cm de largo, del soporte de polímero fluorado gris. Luego se utilizó espátula de plástico para extender homogéneamente la resina sin curar entre el soporte de polímero fluorado y el sustrato de prueba, de manera que la capa de resina epoxídica resultante tenía aproximadamente 50,8 µm de grosor, estaba libre de aire atrapado, y cubría sustancialmente todo el soporte de polímero fluorado.

Ejemplo 6 (comparativo)

Se aplicó una perla de 0,5 cm de adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray en una línea recta cruzando el ancho del sustrato pintado que contenía el Ejemplo 5, con el aplicador y boquilla que se han descrito antes.

Ejemplo 7 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 5 con las siguientes modificaciones. Se preparó una mezcla con 66 por ciento de sólidos (en peso) de adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray en alcohol isopropílico (IPA). Se aplicó la mezcla resultante a una muestra, de 2,54 cm de ancho por 11,4 cm de largo, del soporte de polímero fluorado de color gris, utilizando un trozo de gasa mojado en la mezcla, y restregando a mano el soporte. Después se dejó que se evaporase el IPA a temperatura ambiente durante unos 10 minutos, y se determinó que la resina de adhesivo curable seco resultante tenía un grosor de aproximadamente 2,54 µm. Se aplicó el artículo protector resultante al sustrato pintado que contenía Ejemplo 5 y Ejemplo 6 (comparativo).

Se dejó que los Ejemplos 5, 6 (comparativo) y 7 sin curar, dispuestos sobre el sustrato pintado, curasen a temperatura ambiente durante 72 horas. Se empapó en SKYDROL durante 31 días la probeta de ensayo resultante, con las tres muestras curadas, tras de los cuales se determinó la fuerza de adhesión de despegadura (sólo para los Ejemplos 5 y 7) y la resistencia a fluidos, según los métodos descritos en lo que antecede. Los resultados se reflejan en la Tabla 2 a continuación.

Ejemplo 8 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 5 con la siguiente modificación. El sustrato de prueba empleado fue un sustrato de aluminio (Product 2024-T3, disponible de Q-Panel Lab Products, Cleveland, OH).

Ejemplo 9 (comparativo)

Se repitió el Ejemplo 6 con la siguiente modificación. El sustrato empleado fue la probeta de ensayo que tenía sobre la misma el Ejemplo 8.

Se dejó que los Ejemplos 8 y 9 (comparativo) sin curar, dispuestos sobre el sustrato de aluminio, curasen a temperatura ambiente durante 72 horas. Se empapó en SKYDROL durante 31 días la probeta de ensayo resultante, con las dos muestras curadas, tras de los cuales se determinó la fuerza de adhesión de despegadura (sólo para el Ejemplo 8) y la resistencia a fluidos, según los métodos descritos en lo que antecede. Los resultados se reflejan en la Tabla 2.

Tabla 2

Ejemplo	Resistencia a fluidos	Fuerza de adhesión de despegadura (N/100 mm)
5	Cumple	119
6 (comparativo)	No cumple	*
7	Cumple	110
8	Cumple	116
9 (comparativo)	No cumple	*

\* La muestra de adhesivo era una perla, y no se pudo medir en cuanto a fuerza de despegadura.

Ejemplo 10

Se preparó un soporte de polímero fluorado transparente tal como se ha descrito en "Preparación general de soporte de película" más arriba. A continuación, la superficie superior del soporte fue tratada por Acton Technologies, Inc. (Pittson, PA) empleando su procedimiento FLUOROETCH. Se revistió la cara atacada del soporte de polímero fluorado transparente con una composición de pintura de uretano (Desothane HS CA 8000 BMS-60K Type II, Class B, Grade D, blanco, disponible de PRC-DeSoto International, Inc., a PPG Industries Company, Indianapolis, IN) utilizando un dispositivo de revestimiento de cuchilla sobre mesa que tenía una separación ajustada 50,8 µm mayor que el grosor combinado del soporte de polímero fluorado y el sostén de poliéster. Se dejó que la composición de pintura de uretano curase a temperatura ambiente durante 24 horas. Se preparó de la manera siguiente un material

compuesto curado que comprendía la película revestida con uretano que se ha descrito antes. Se colocaron una encima de otra dos capas de material preimpregnado de tela de vidrio 3M™ Scotchply™ Epoxi Prepreg SP-381 (un material preimpregnado basado en resina epoxídica, disponible comercialmente de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN), en donde cada capa medía 15,2 cm x 15,2 cm. Se puso sobre una mesa de vacío esta pila de dos capas, se cubrió con una protección desprendible, y se le aplicó un vacío de 71 cm Hg durante 5 minutos para eliminar aire atrapado entre las dos capas, y consolidarlas. Después se colocaron una encima de otra dos de tales pilas de dos capas, consolidadas, y se consolidaron como se ha descrito antes para proporcionar una pila de cuatro capas. Por último, se colocaron una encima de otra dos de tales pilas de cuatro capas, y se consolidaron para proporcionar una pila de ocho capas. Después se dispuso sobre la pila de ocho capas la película de fluoropolímero revestida de uretano, con la cara de fluoropolímero expuesto, tratada, en contacto con el material preimpregnado de tela de vidrio.

Se colocó el artículo no curado resultante en el centro de una placa metálica que medía 20 cm por 20 cm por 0,3 cm y había sido envuelta con película desmoldeadora de TEFLON de 0,01 cm de grueso (comercialmente disponible de DeWal Industries, Inc., Saunderstown, RI). A continuación se colocaron dos cordones de drenaje de fibra de vidrio, de 25 cm de longitud, entre el material preimpregnado de tela de vidrio 3M™ Scotchply™ Epoxi Prepreg SP-381 y la placa metálica envuelta con TEFLON, cada uno a 2,5 cm de bordes externos opuestos. Los cordones de drenaje se extendían más allá del borde del artículo en 5 cm por ambos extremos. Alrededor del artículo no curado se dispuso un dique de corcho de 0,64 cm de ancho y 0,32 cm de grueso, con adhesivo en la parte posterior, y se adhirió al fondo de la placa de manera que los cordones de sangrado se extendían sobre la franja de corcho.

Después se colocó encima del artículo una segunda placa metálica envuelta en TEFLON, que medía 15,2 cm x 15,2 cm x 0,16 cm y descansaba dentro de la barrera creada por el dique de corcho. Se sellaron los bordes de la placa metálica superior con cinta de poliéster para unir materiales compuestos, de 50,8 mm de ancho, 3M SCOTCHMARK Composite Bonding Tape (disponible de Minnesota Mining and Manufacturing Company, St. Paul, MN) que tenía 0,005 cm de grueso. Se colocó todo el conjunto en un accesorio de autoclave, se cubrió con una bolsa de vacío, y se curó en un autoclave. Se aplicó un vacío de 76 cm Hg durante 15 minutos a 25 °C, y después una presión de 0,59 MPa. Se alivió el vacío cuando la presión alcanzó 0,28 MPa. Cuando se hubo alcanzado la presión final, se elevó la temperatura hasta 121,1 °C a razón de 2 °C/minuto. Se curó el conjunto a esta temperatura durante dos horas, tras de las cuales se enfrió internamente el autoclave con una mezcla de vapor y agua corriente fría hasta 25°C, a razón de 5 °C/minuto. El artículo curado presentaba una adhesión excelente en la interfaz entre fluoropolímero y material compuesto reforzado con fibra. La película de fluoropolímero revestido con poliuretano no pudo ser retirada o despegada de la superficie del material compuesto sin destruir la película revestida.

#### Ejemplo 11

Se repitió el Ejemplo 10 con la siguiente modificación. En lugar de la película de fluoropolímero transparente revestida con pintura de uretano se utilizó un soporte de película de fluoropolímero pigmentado en blanco. El soporte de película de polímero fluorado pigmentado en blanco se preparó extruyendo una mezcla uniforme de 90 por ciento (peso/peso) de DYNEON THV 500 transparente cargado con 10 por ciento (peso/peso) de una mezcla de pigmento blanco en DYNEON THV 200 de manera que el color del soporte blanco resultante cumplía las especificaciones del Federal Standard 595B, color nº 17925.

El artículo curado presentaba una adhesión excelente en la interfaz entre fluoropolímero y material compuesto reforzado con fibra. La película de fluoropolímero pigmentado en blanco no pudo ser retirada o despegada de la superficie del material compuesto sin destruir la película de fluoropolímero.

#### Ejemplo 12 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 11 con las siguientes modificaciones. Se preparó un revestimiento de PSA acrílico y se aplicó, como se ha descrito en el apartado "Preparación general de sustrato de prueba", a la cara atacada de la película de fluoropolímero pigmentado en blanco. El artículo curado presentaba una adhesión excelente en las interfaces fluoropolímero / PSA / material compuesto reforzado con fibra. La película de fluoropolímero pigmentado en blanco no pudo ser retirada o despegada de la superficie del material compuesto sin destruir la película de fluoropolímero.

#### Ejemplo 13 (de referencia)

Se repitió el Ejemplo 5 se repitió con la siguiente modificación. El sustrato de prueba empleado fue el descrito en el apartado "Preparación general de sustrato de prueba" con la siguiente modificación. Se recortó la pegatina sensible a la presión, de color gris, a una distancia de aproximadamente 0,5 cm por dentro de los cuatro bordes del panel de aluminio subyacente, de manera que éste quedó expuesto. Por otra parte, no se aplicó al sustrato de prueba la cinta 3M Scotch Brand 898 High Performance Tape.

#### Ejemplo 14 (comparativo)

Se aplicó una perla de adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray a la superficie de aluminio expuesta en los bordes del sustrato de prueba descrito en el Ejemplo 13, de manera que la perla cubría parcialmente la superficie expuesta y se superponía a la superficie de la pegatina sensible a la presión, de color gris.

Se dejó que los Ejemplos 13 y 14 (comparativo) sin curar, dispuestos sobre el sustrato, curasen a temperatura ambiente durante 72 horas. Se empapó en SKYDROL durante 31 días la probeta de ensayo resultante, con las dos muestras curadas, tras de los cuales se determinó la resistencia a fluidos, y la concordancia de brillo y color, según los métodos descritos en lo que antecede. Los resultados se reflejan en la Tabla 3 a continuación.

5

Tabla 3

Ejemplo	Resistencia a fluidos	Concordancia de brillo	Concordancia de color
13	Cumple	Cumple	Cumple
14 (comparativo)	No cumple	No cumple	No cumple

Ejemplo 15 (de referencia)

10 Se preparó un soporte de polímero fluorado, de color gris, tal como se ha descrito en el Ejemplo 5. Después, la cara tratada del soporte de polímero fluorado se revistió con adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray. El revestimiento de adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray fue aplicado utilizando un dispositivo de revestimiento de cuchilla sobre mesa, que tenía una separación ajustada a 101,6 μm más que el grosor combinado del soporte de polímero fluorado y la cinta sostén de poliéster. Se dejó que el adhesivo epoxídico curable 3M™ Scotch-Weld™ DP-190 Adhesive Gray curase a temperatura ambiente durante 72 horas. La cara revestida con epoxi del soporte de polímero fluorado se revistió con el PSA acrílico descrito en el apartado "Preparación general de sustrato de pruebas". Se evaluó este artículo protector en cuanto a dureza frente al lápiz, y los resultados están reflejados en la Tabla 4 a continuación.

15

Ejemplo 16 (comparativo)

20 Se preparó una pegatina sensible a la presión de la siguiente manera. Se preparó un jarabe acrílico de premezcla combinando, en una jarra de vidrio de 4,0 litros, 1.550 gramos de acrilato de isooctilo (IOA), 172 gramos de ácido acrílico (AA), y 0,7 gramos de fotoiniciador IRGACURE 651. Se tapó la jarra y se puso una fuente de nitrógeno en la mezcla a través de un orificio practicado en la tapa. Después de purgar con nitrógeno durante 10 minutos, se removió suavemente la mezcla y se expuso a radiación ultravioleta (UV) utilizando dos bombillas de luz negra de 15 vatios (Silvania, modelo F15T8/350BL) hasta que se obtuvo un jarabe que tenía una viscosidad, estimada visualmente, de aproximadamente 1000 centipoises. Entonces se detuvieron la purga con nitrógeno y la irradiación, y se añadieron 3,1 gramos de diacrilato de hexanodiol (HDDA), 3,0 gramos de 2,4-bis(triclorometil)-6-(3,4-dimetoxi)fenil-s-triazina (3,4-DMT), y 3,4 gramos de IRGACURE 651 al jarabe de premezcla y se disolvieron en el mismo poniendo la combinación, dentro de una jarra herméticamente cerrada, sobre un rodillo durante 30 minutos, para proporcionar el jarabe acrílico final.

25

30 Se preparó un soporte polímero fluorado gris alimentando a una extrusora una mezcla uniforme de gránulos que tenía 97 por ciento (peso/peso) de DYNEON THV 500 transparente y 3 por ciento (peso/peso) de DYNEON THV 200 pigmentado en gris (este material pigmentado fue preparado por Americhem, Incorporated, Elgin, IL, de manera que el color del soporte gris resultante cumpliera las especificaciones del Federal Standard 595B, color nº 36320). La mezcla uniforme fue extruida hasta un grosor de 88,9 μm +/- 12 μm sobre una cinta sostén lisa de poliéster, de 51 μm de grosor, utilizando una extrusora Haake con un diámetro de husillo de 1,9 cm y una anchura de matriz de 20,3 cm, empleando una velocidad de husillo de 165 rpm y una velocidad de cinta de 1,8 metros por minuto. La matriz de la extrusora se mantuvo a una distancia de aproximadamente 1,9 cm de la cinta sostén. La extrusora tenía tres zonas, que se regularon a: 224 °C en la zona 1, 243 °C en la zona 2, y 246 °C en la zona 3; La temperatura de la matriz se fijó en 246 °C. A continuación, la superficie superior del soporte fue tratada por Acton Technologies, Inc. empleando su procedimiento FLUOROETCH.

35

40 El jarabe acrílico final fue aplicado como revestimiento sobre la superficie atacada del soporte de polímero fluorado utilizando una estación de revestimiento de cuchilla sobre mesa. La cuchilla fue asegurada para mantener una separación fija de 76,2 μm mayor que el grosor combinado del soporte de polímero fluorado y la cinta sostén empleada. El soporte de polímero fluorado revestido con jarabe fue curado después haciéndolo pasar a través de una cámara de irradiación IV de 9,1 metros de largo, con bombillas montadas en la parte superior, que tenían una potencia espectral de 300 nanómetros a 400 nanómetros, con un máximo a 351 nanómetros. El punto de consigna de temperatura era 15,5 °C y las bombillas se regularon a una intensidad de 3,1 milivatios/centímetro<sup>2</sup>. La cámara fue purgada continuamente con nitrógeno. La velocidad de la cinta a través de la estación de revestimiento y la cámara de irradiación era de 4,6 metros/minuto, lo que dio como resultado una dosis de energía total medida de 368 milijulios/centímetro<sup>2</sup> (unidades del National Institute of Standards and Technology (NIST)). Tras la irradiación de la cara de adhesivo, el grosor final combinado del adhesivo curado y soporte era de aproximadamente 139,7 μm, lo que indica un grosor del adhesivo curado de aproximadamente 50,8 μm. A continuación, sobre la cara expuesta del adhesivo se estratificó una protección desprendible de polietileno, de 101,6 μm de grosor. Después, se retiró la cinta sostén de poliéster, y la segunda superficie del soporte, la opuesta, fue tratada por Acton Technologies, Inc. empleando su procedimiento FLUOROETCH. Esta pegatina sensible a la presión fue evaluada en cuanto a su dureza al lápiz tal como se ha descrito más arriba, y los resultados se reflejan en la Tabla 4 a continuación.

45

50

55

Tabla 4

Ejemplo	Dureza al lápiz
15	H
16 (comparativo)	No cumple

## Ejemplo 17 (de referencia)

5 Se preparó un soporte blanco de polímero fluorado tal como se ha descrito en el apartado "Preparación general de soporte de película" más arriba, extruyendo una mezcla uniforme de 90 por ciento (peso/peso) de DYNEON THV 500 transparente cargado con 10 por ciento (peso/peso) de una mezcla de pigmento blanco en DYNEON THV 200 (preparado por Americhem, Incorporated, Elgin, IL) de manera tal que el color de la mezcla de soporte blanco resultante cumplía las especificaciones del Federal Standard 595B, color n° 17925). El grosor de la película extruida era de aproximadamente 101,6  $\mu\text{m}$  (0,004 pulgadas). A continuación, la superficie superior del soporte fue tratada por Acton Technologies, Inc. (Pittston, PA) empleando su procedimiento FLUOROETCH. Se preparó una disolución para revestimiento mezclando 25,2 gramos de "S3001 L/F CONVERTER FOR S9001" con 25,2 gramos de "S9001 30-Y-94™ NON-SANDING ANTI-CORROSIVE EPOXY PRIMER YELLOW BASE L/F" (ambos disponibles de U.S. Paint Corporation, St. Louis, MO). Se aplicó a mano esta disolución como revestimiento sobre la superficie atacada del soporte de fluoropolímero sosteniendo una varilla lisa sobre el soporte de película utilizado, y después se secó al aire a temperatura ambiente durante 10 minutos para proporcionar un grosor final de revestimiento de aproximadamente 25,4  $\mu\text{m}$  (0,001 pulgadas).

10 Después se colocó la película revestida sobre un sustrato de aluminio desnudo de 635  $\mu\text{m}$  (0,025 pulgadas) de grueso que tenía unas dimensiones aproximadas de 7,6 cm x 15,2 cm (3 pulgadas x 6 pulgadas) (Product #2024-T3, disponible de Q-Panel Lab Products, Cleveland, OH) y se recortó el exceso de película. El sustrato de aluminio había sido tratado previamente con un mordiente 1201 ALODINE. Se cubrió con un segundo panel de aluminio el soporte de película revestido, y se colocó encima del segundo panel un peso de 1,0 kg (2,2 libras). Se curó este conjunto a 150°C durante aproximadamente 12 horas en una estufa de aire forzado. El grosor total del panel con el soporte de película de fluoropolímero adherido al mismo era de aproximadamente 762 micrómetros (0,030 pulgadas). Se inspeccionó visualmente el mismo en cuanto a color y acabado. Se midieron la resistencia al impacto y la dureza al lápiz tal como se ha descrito en los métodos de ensayo más arriba. Los resultados se muestran en la Tabla 5 a continuación.

Tabla 5

Resultados del ensayo	Ejemplo 17
Color	Blanco
Acabado	Brillante
Resistencia al impacto	Cumple
Dureza al lápiz	$\geq$ H

30 Además de las propiedades deseables mostradas en la Tabla 5 precedente, la naturaleza de fluoropolímero del soporte proporciona excelentes características de limpieza, así como resistencia al UV. Por el contrario, una capa protectora tal como la pintura es susceptible de amarilleamiento y fragilización con la exposición al UV. Además, los intentos de despegar manualmente del sustrato de aluminio la película de fluoropolímero dieron como resultado el estiramiento y desgarramiento de la película, lo que indica excelentes características de adhesión. Este ejemplo demuestra que se puede proporcionar a usuarios finales un soporte de fluoropolímero que tiene sobre el mismo una capa de resina epoxídica anticorrosiva curable, que puede ser aplicado a un sustrato en un procedimiento de un solo paso. Tras el curado, el artículo resultante posee una combinación deseable de propiedades. Por el contrario, las estrategias actuales requieren que el usuario final realice dos o más pasos (por ejemplo, aplicación de una capa de imprimación seguida de la aplicación de la capa protectora) con el fin de aplicar pintura o un soporte de película a un sustrato.

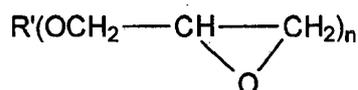
40 Las diversas modificaciones y cambios de esta invención serán evidentes para los expertos en la materia sin apartarse del alcance de esta invención. Esta invención no debe ser restringida a lo expuesto en la presente memoria con fines ilustrativos.

## REIVINDICACIONES

1. Un artículo de material compuesto no curado que tiene una capa de fluoropolímero que comprende:  
un refuerzo de fibra impregnado con una composición de adhesivo curable que comprende una resina epoxídica y  
un agente de curado;

5 y  
una película de polímero fluorado que no está perfluorado en contacto con el refuerzo impregnado.

2. El artículo según la reivindicación 1 en donde la resina epoxídica está seleccionada del grupo consistente en carboxilatos de epoxiciclohexano, monómeros de glicidiléter de la fórmula:



10 (en donde R' es alifático, aromático, o sus combinaciones, y n es un número entero de 1 a 6) y sus combinaciones.

3. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 en donde el agente de curado está seleccionado del grupo consistente en poli(éter)aminas, guanidinas, imidazoles, ciclohexilamina, dietilentriamina, trietilentetraamina, ciclohexildiamina, tetrametilpiperamina, N,N-dibutil-1,3-propanodiamina, N,N-dietil-1,3-propanodiamina, 1,2-diamino-2-metilpropano, 2,3-diamino-2-metilbutano, 2,3-diamino-2-metilpentano y 2,4-diamino-2,6-dimetiloctano, y sus combinaciones.

15 4. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la película de polímero fluorado comprende un terpolímero de tetrafluoroetileno, hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.

5. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la película de polímero fluorado comprende un copolímero de hexafluoropropileno y fluoruro de vinilideno.

20 6. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en donde la película de polímero fluorado comprende poli(fluoruro de vinilo).

7. El artículo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en donde la película de polímero fluorado tiene una capa de adhesivo curable sobre al menos una superficie de la película.

25 8. El artículo según la reivindicación 7 en donde la capa de adhesivo curable sobre al menos una superficie de la película es una capa de adhesivo sensible a la presión.

9. El artículo según la reivindicación 7 en donde la capa de adhesivo curable sobre al menos una superficie de la película es una capa de adhesivo termoendurecible curable.

10. Un artículo de material compuesto obtenible por curado del artículo de material compuesto no curado según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.

30 11. Uso del artículo de material compuesto según la reivindicación 10 como una pegatina, como un artículo de reparación para una pegatina, como un artículo protector para sustituir pintura sobre un sustrato, para sellar los bordes de una pegatina existente, para cubrir por completo la superficie externa de un vehículo, o como una calcomanía.

35 12. El uso según la reivindicación 11 en donde el uso es como un artículo protector para sustituir pintura sobre un sustrato y el artículo está seleccionado de un vehículo.

13. El uso según la reivindicación 12 en donde el vehículo es un avión, un tren, y un automóvil, una embarcación o un navío.

14. El uso según la reivindicación 13 en donde el uso es para cubrir por completo la superficie externa de un vehículo y el vehículo es un aeroplano.