

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 893**

51 Int. Cl.:

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2011 PCT/US2011/027154**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.09.2011 WO11109692**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2011 E 11707768 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2018 EP 2542409**

54 Título: **Película exenta de PVC y película laminada exenta de PVC**

30 Prioridad:

04.03.2010 US 310378 P

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

16.05.2019

73 Titular/es:

**AVERY DENNISON CORPORATION (100.0%)
150 North Orange Grove Blvd.
Pasadena, CA 91103, US**

72 Inventor/es:

**CHACKO, SUJITH;
SHIH, FRANK, Y. y
CUMMINGS, CHAD**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 712 893 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

Película exenta de PVC y película laminada exenta de PVC

5 La presente invención se ubica en el campo de las películas exentas de PVC y las películas laminadas exentas de PVC para su uso con películas gráficas de pequeño y gran formato, presentaciones, medios de publicidad, medios promocionales, comunicaciones visuales estáticas, rotulación de vehículos y productos y otras aplicaciones comerciales. La película puede ser clara, transparente, translúcida o presentar otras propiedades ópticas deseables.

10 En el pasado, las películas de poli(cloruro de vinilo) (PVC) se utilizaron ampliamente en numerosas campañas promocionales y publicitarias, tales como aplicaciones gráficas y exteriores. Tales aplicaciones incluyen carteles, pancartas, gráficos para comercialización de flotas, revestimientos arquitectónicos y de paredes, etiquetado de productos de consumo y otros productos sensibles a la presión. Sin embargo, existe una creciente conciencia sobre los impactos y efectos ambientales y sanitarios que conlleva usar productos con base de PVC, la cual ha aumentado significativamente en los últimos años. En la actualidad, existe un movimiento destinado a reducir o incluso eliminar los productos con base de PVC de la comercialización de consumo, las líneas de productos promocionales y publicitarios.

15 Las películas para aplicaciones de comercialización y gráficos exteriores idealmente deberían contar con algunas de las siguientes propiedades: imprimabilidad, durabilidad, retención del color y resistencia al rasgado. La adaptabilidad y propiedades mecánicas adecuadas como la elongación por tracción y la resistencia a la tracción también resultan preferibles para el proceso de aplicación. Una película no adaptable, es decir, una película que no cuenta con suficiente elongación o flexibilidad puede no seguir el contorno del sujeto o superficie sobre los cuales se aplica, generando burbujas o huecos entre la superficie y la película. Las propiedades de elongación insuficiente pueden dificultar la aplicación de la película sobre una superficie, p.ej., aquellas superficies que tienen curvas, ángulos, aristas y otras configuraciones no planas; pero demasiada elongación puede deformar la película y potencialmente generar una distorsión de las marcas impresas. Las películas con baja resistencia a la tracción pueden hacer que la película se rompa fácilmente al estirarse, como cuando se aplica la película a una superficie no plana.

25 A medida que se desarrollan nuevas películas de reemplazo del PVC, algunas de las películas presentan un rendimiento superior en un área, como la imprimabilidad, pero carecen de una funcionalidad adecuada con respecto a las demás propiedades, tales como la durabilidad en exteriores, para hacer que las películas sean aceptables para el exigente mercado publicitario y promocional. Una posible forma de resolver el problema anteriormente descrito es usar una película laminada multicapa, y que cada capa ofrezca una o más de las propiedades deseadas, de modo tal que el laminado tenga todas las propiedades deseadas que se necesitan.

30 Cuando se utiliza como capa protectora ultraperiférica en una película laminada, o cuando simplemente se utiliza como película protectora para una determinada superficie, también se necesita una buena durabilidad en exteriores y, en muchos casos, transparencia óptica, de modo que las marcas sobre una capa imprimible subyacente puedan ser visibles.

35 Por lo tanto, se necesitan películas transparentes con base exenta de PVC y películas laminadas exentas de PVC para emplearse en gráficos exteriores y otras aplicaciones de uso en comercialización y consumo. El documento WO 2005/068195 A2 describe una ventana flexible que se forma mediante una hoja multicapa que tiene una capa base flexible y transparente y una o más capas protectoras flexibles y transparentes, donde las capas protectoras tienen una mayor resistencia a la abrasión que la capa base. La patente de EE.UU. n° 5.422.189 A describe un sustrato del frontal del anuncio, ópticamente uniforme que comprende al menos una capa de película entelada ópticamente uniforme y dimensionalmente estable laminada entre al menos dos capas de hojas termoplásticas duraderas.

40 La invención está dirigida a un producto de película con base exenta de PVC que tiene propiedades similares a las de las ofertas convencionales de PVC, que es adecuada para su uso en conexión con promociones de comercialización, gráficos, campañas de posicionamiento de marca y otras iniciativas basadas en la comunicación impresa o con procesamiento gráfico.

45 En una realización ejemplar de la invención aquí descrita, una película protectora ópticamente transparente incluye una capa superior y una capa inferior. La capa superior se selecciona del grupo que consiste en un polímero híbrido de uretano-acrílico libre de N-metilpirrolidona (NMP). La capa inferior comprende un polímero con base exenta de PVC. La película protectora ópticamente transparente además comprende una capa adhesiva, donde la capa adhesiva está en contacto con la capa inferior.

50 En otra realización ejemplar de la invención aquí descrita, se proporciona una película laminada que incluye la película protectora ópticamente transparente y un sustrato. La capa de sustrato lleva marcas o gráficos impresos o procesados gráficamente.

55 Otras características y ventajas de la presente invención se harán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la siguiente descripción detallada. No obstante, se deberá entender que la descripción detallada de las distintas realizaciones y los ejemplos específicos, si bien indican las realizaciones preferibles y otras realizaciones de la presente invención, se ofrecen a modo ilustrativo y no limitativo.

Estos, al igual que otros objetivos y ventajas de esta invención, se entenderán y se apreciarán más completamente al consultar la siguiente descripción más detallada de las realizaciones ejemplares actualmente preferibles de la invención, conjuntamente con los dibujos que la acompañan, de los cuales:

La FIGURA 1 es una ilustración en corte de una realización ejemplar de una película;

- 5 La FIGURA 2 es un diagrama de bloques que ilustra un proceso de fabricación ejemplar para producir una realización de la película;

La FIGURA 3 es un diagrama de flujo que ilustra otro proceso de fabricación para producir una realización de la película;

La FIGURA 4 es una ilustración en corte de una realización ejemplar de una película según la presente invención;

- 10 La FIGURA 5 es una ilustración en corte de una realización ejemplar adicional de una película laminada según la presente invención;

La FIGURA 6 ilustra la vista superior de una realización ejemplar de un gráfico publicitario aplicado sobre una superficie según la presente invención; y

La FIGURA 7 ilustra una realización ejemplar de un rollo de un gráfico publicitario según la presente invención.

- 15 A menos que se indique lo contrario, las ilustraciones de las figuras precedentes no están necesariamente dibujadas a escala.

Los aparatos y métodos divulgados en este documento se describen en detalle a modo de ejemplo y con referencia a las figuras. A menos que se especifique lo contrario, los números iguales en las figuras indican referencias a elementos iguales, similares o correspondientes a lo largo de las figuras. Se apreciará que las modificaciones de los ejemplos, disposiciones, configuraciones, componentes, elementos, aparatos métodos, materiales, etc. divulgados y descritos pueden hacerse y podrían ser deseables para una aplicación específica. En esta divulgación, toda identificación de formas, materiales, técnicas, disposiciones, etc. específicos o bien se refieren a un ejemplo específico presentado o son meramente una descripción general de dicha forma, material, técnica, disposición, etc. Las identificaciones de detalles o ejemplos específicos no están destinadas a ser, ni deberían ser, interpretadas como obligatorias o limitantes a menos que se designen específicamente como tales. A continuación, se divulgan y se describen en detalle algunos ejemplos seleccionados de aparatos y métodos que hacen referencia a las FIGURAS.

La presente invención se refiere a una película y una película laminada empleadas para aplicaciones de gráficos exteriores, publicidad, promociones y otras campañas de comercialización. Más particularmente, la presente invención se refiere a una película transparente exenta de PVC y una película laminada exenta de PVC para su uso en dichas aplicaciones.

La película y la película laminada proporcionan durabilidad en exteriores, resistencia al rasgado, brillo, adaptabilidad, elongación por tracción y resistencia a la tracción adecuados.

En una realización ejemplar de la invención, una película transparente multicapa ofrece propiedades adecuadas para su uso en aplicaciones de gráficos exteriores. La película multicapa posee al menos dos capas. La primera capa está hecha de polímero híbrido de uretano-acrílico. El espesor de esta primera capa puede ser de entre aproximadamente 7,6 micrómetros (0,3 mil) y aproximadamente 50,8 micrómetros (2 mils). Las demás capas proporcionan resistencia mecánica adicional, adhesión mejorada, adaptabilidad mejorada y un menor costo de la construcción en general. El número de capas puede determinarse sobre la base del requisito final del producto, la restricción de costes y la disponibilidad de los equipos procesadores. Dichas otras capas puede estar hechas de polímeros en emulsión, polímeros en disolvente o polímeros extruídos. Los polímeros adecuados incluyen, sin limitación, polímeros acrílicos, polímeros acrílicos de estireno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y poliolefinas. El espesor de tal otra capa puede variar de entre aproximadamente 0 micrómetros (0 mil) a aproximadamente 50,8 micrómetros (2 mils). Algunos ejemplos de polímeros de emulsión incluyen, sin limitación, JONCRYL 617A JONCRYL 1987, JONCRYL 98, JONCRYL FLX5000, ACRONAL NX4612X y ACRONAL OPTIVE 410, disponibles en BASF, Ludwigshafen, Alemania; y VINNAPAS EF 811 de Wacker Chemicals, Munich, Alemania, o una combinación de los anteriores.

En otra realización ejemplar de la invención, una película transparente exenta de PVC incluye una capa superior y una capa inferior. La capa superior está hecha de polímero híbrido de uretano-acrílico. La capa inferior incluye un polímero con base exenta de PVC. Generalmente, el polímero con base exenta de PVC puede ser un polímero con base de emulsión, un polímero con base de disolvente y/o un polímero extruído. En ciertas realizaciones, el polímero con base exenta de PVC es un polímero acrílico.

Tal como se utiliza en el presente, el término "gráfico" o "gráficos" se refiere a una presentación visualmente perceptible en una superficie destinada a incluir una marca, ilustrar, entretener, informar, publicitar, anunciar y comercializar un producto, servicio, evento, o similar.

Ahora se hace referencia a las FIGURAS, donde la Figura 1 proporciona una vista en corte de una película ejemplar.

La película 100 tiene dos capas. La película puede ser transparente, translúcida, clara, o presentar otras propiedades ópticas deseables. La capa superior 102 es un polímero híbrido de uretano-acrílico. La capa inferior 104, en la realización aquí descrita, es una capa reforzante de polímero.

5 Además, a las capas de la película se puede añadir al menos un aditivo a una o ambas, o dos aditivos pueden añadirse a una o ambas capas. Si se incluye una capa intermedia (véase Figura 4), el aditivo también puede estar presente en la capa intermedia. Los aditivos se seleccionan a partir de un grupo que incluye agentes estabilizantes de UV, eliminadores de radicales libres, agentes reticulantes, espesantes, agentes de nivelación y flujo, modificadores reológicos, tensioactivos, antiespumantes, dispersantes, agentes humectantes, colorantes, pigmentos, codisolventes o combinaciones de los anteriores.

10 El polímero híbrido de uretano-acrílico de la capa superior 102 es una combinación de polímero de uretano y polímero acrílico mezclados a nivel molecular. Para que resulte respetuosa con el medioambiente, se prefiere que la capa superior 102 se cree a partir de dispersiones acuosas, aunque también pueden usarse otros métodos para producir el polímero híbrido de uretano-acrílico. Generalmente, existen dos métodos para preparar dichas dispersiones de polímero híbrido. En un primer método, se prepara una dispersión de poliuretano. Luego se añaden monómeros acrílicos a la dispersión de poliuretano. El polímero de acrílico se forma en presencia de la dispersión de poliuretano. En un segundo método, se prepara un prepolímero de poliuretano. Luego se añaden monómeros acrílicos al prepolímero. Las polimerizaciones de uretano y acrílico se completan de forma concurrente. Existen numerosas publicaciones acerca de estos métodos. Por ejemplo, la Patente de EE.UU. 3.684.758 a Honig; 4.198.330 a Kaizerman; 4.644.030 a Loewrigkeit; y 5.594.065 a Tien describen los métodos precedentes en detalle. A lo largo de esta divulgación se hace referencia a publicaciones, patentes y solicitudes de patentes.

20 Se encontró que las dispersiones de polímero híbrido de acrílico-uretano preparadas según los métodos anteriormente descritos presentan mejores propiedades mecánicas en comparación con una mezcla simple de los dos polímeros, debido a la mezcla a nivel molecular que ocurre al aplicarse los procesos anteriormente descritos. Para hacer que la formulación sea aun más respetuosa con el medioambiente, es decir, para reducir el impacto ambiental en comparación con otras preparaciones, las dispersiones de polímero híbrido de uretano-acrílico se mejoran aún más para que estén libres de N-metilpirrolidona (NMP), un componente generalmente empleado como disolvente de procesamiento en otras aplicaciones.

25 Las dispersiones de polímero híbrido de uretano-acrílico adecuadas para usarse en las composiciones de la presente invención son aquellas que presentan monómeros alifáticos acrílicos y componentes alifáticos de poliuretano. Debido a que los productos de película fabricados se utilizarán en un ambiente exterior, las películas estarán expuestas a humedad en forma de rocío, lluvia o nieve, desviaciones de temperatura, luz y otras condiciones que pueden afectar el rendimiento de la película. Por ejemplo, la humedad puede hacer que algunos componentes de la película o las imágenes que se encuentran sobre la misma se decoloren o desvanezcan, y que la película en sí se blanquee. Por lo tanto, se debe mantener un balance adecuado de monómeros hidrófilos y otros componentes para que esta película logre la resistencia necesaria al momento de exponerse a dichas condiciones. Además, los monómeros y otros componentes deben seleccionarse de modo tal que estén equilibrados para lograr las propiedades requeridas de tracción, resistencia al bloqueo, resistencia al rasgado, transparencia y brillo. Por ejemplo, la cantidad de acrílico presente en el polímero híbrido de uretano-acrílico controla las propiedades de tracción de esta capa superior.

30 Algunas dispersiones híbridas de uretano-acrílico para emplearse en la presente invención están disponibles bajo el nombre comercial HYBRIDUR de Air Products, Allentown, Pensilvania, que incluye HYBRIDUR 870; HYBRIDUR 570; HYBRIDUR 580; HYBRIDUR 878; y NEOPAC R9000 de DSM NeoResins, ubicada en Waalwijk, Países Bajos.

35 Se pueden añadir agentes bloqueadores de UV y eliminadores de radicales libres a la capa superior para mejorar la durabilidad en exteriores. Los agentes bloqueadores de UV adecuados para esta aplicación suelen ser los compuestos con base de benzotrizol u otros compuestos capaces de absorber la energía UV en la región que se requiera. Agentes absorbentes de UV comercialmente disponibles incluyen sin limitación TINUVIN 400 DW, TINUVIN 292 de BASF, Ludwigshafen, Alemania; y HOSTAVIN 3310 de Clariant; Muttenz, Suiza. La cantidad del agente bloqueador de UV puede variar desde aproximadamente 0% hasta aproximadamente 5%.

40 También pueden añadirse eliminadores de radicales libres a la capa superior de la película para mejorar la durabilidad en exteriores de la capa superior. Eliminadores de radicales libres adecuados incluyen sin limitación TINUVIN 1130, TINUVIN 123 DW de BASF, Ludwigshafen, Alemania; y HOSTAVIN 3065 de Clariant, Muttenz, Suiza. La cantidad de los eliminadores de radicales libres puede variar desde aproximadamente 0% hasta aproximadamente 5%.

45 También se pueden usar otros sistemas bloqueadores de UV para mejorar la durabilidad de envejecimiento a la intemperie de esta película. Estos incluyen óxido de zinc y óxido de cerio nanométricos, o combinaciones de los mismos que pueden usarse para alcanzar la resistencia UV requerida para la película. Óxidos metálicos nanométricos incluyen sin limitación NANOBYK 3840, NANOBYK 3810 de BYK Additives, de Altana, Wesel, Alemania. La cantidad total de aditivos puede variar desde aproximadamente 0% hasta aproximadamente 10%.

50 Siguiendo con la discusión sobre el laminado que se proporciona en la Figura 1, la capa inferior 104 tiene una capa de polímero que mejora las propiedades de tracción de toda la película 100, lo cual también puede reducir el coste general de la película. Algunos ejemplos de tal capa reforzante de polímero incluyen, sin limitación, polímeros con

base de emulsión, polímeros con base de disolvente y polímeros extruidos. Los polímeros adecuados incluyen, sin limitación, polímeros acrílicos, polímeros acrílicos de estireno, copolímeros de etileno y acetato de vinilo y poliolefinas. También pueden añadirse estabilizantes UV y eliminadores de radicales libres a la capa inferior. Conjuntamente, los aditivos pueden variar desde aproximadamente 0% hasta aproximadamente 5% de la formulación total.

- 5 Cuando se usan polímeros acrílicos en la capa inferior 104, los polímeros acrílicos pueden ser iguales o diferentes a los que se emplean en la capa superior 102. Tanto los acrílicos alifáticos como los aromáticos pueden ser adecuados para incluirse en la capa inferior. Los polímeros acrílicos adecuados incluyen emulsiones acrílicas que presentan resistencia al bloqueo, propiedades de tracción y claridad superiores, tales como JONCRYL 617A, disponible en BASF, Ludwigshafen, Alemania.
- 10 El espesor de la capa superior 102 puede variar desde aproximadamente 12,7 micrómetros (0,5 mil) hasta aproximadamente 127 micrómetros (5 mils). El espesor de la capa inferior 104 puede variar desde aproximadamente 12,7 micrómetros (0,5 mil) hasta aproximadamente 127 micrómetros (5 mils). Cuando el espesor de la capa superior 102 es demasiado delgado, la resistencia química, la resistencia al rasgado y la durabilidad en exteriores de la película pueden verse comprometidas. Cuando el espesor de la capa inferior 104 es demasiado delgado, las propiedades de tracción de toda la película pueden ser insuficientes. A diferencia de lo anterior, cuando las capas superior e inferior 102 y 104, respectivamente, son demasiado gruesas, el espesor de la construcción también puede afectar la adaptabilidad de la película.

La película 100 puede generarse utilizando cualquier proceso adecuado para tal propósito. En una realización, las composiciones de la película se depositaron inicialmente sobre un soporte extraíble o capa portadora mediante técnicas bien conocidas por los expertos en la técnica. Ejemplos de tales técnicas incluyen recubrimiento con troqueles, recubrimiento por cuchilla, recubrimiento de cortina y recubrimiento con rodillo inverso. El soporte extraíble puede separarse tras haber secado las composiciones. Un soporte extraíble ejemplar puede seleccionarse de un grupo que incluya una correa siliconada, un papel adherente, y una película de liberación tal como PET u otros materiales adecuados.

25 Un método ejemplar para producir una película se ilustra en el diagrama de bloques 200 de la Figura 2. Tras iniciar el proceso en la etapa 205, la siguiente etapa 210 es proporcionar los componentes de la capa superior y el soporte extraíble. Luego, en la etapa 215, los componentes de la capa superior se mezclan para formar una composición de capa superior. La composición de capa superior incluye dispersiones híbridas de uretano-acrílico y al menos uno de entre un eliminador de radicales libres y un agente bloqueador de UV. Luego, en la etapa 220, el soporte extraíble se recubre con la composición de capa superior, por ejemplo, mediante recubrimiento por contacto de troqueles, recubrimiento de cortina u otros métodos aceptables. En la etapa 225 se seca la composición de la capa superior. El secado puede llevarse a cabo en un ambiente calefactado o con aire ambiente, mediante curado u otros métodos adecuados. En la etapa 230, se proporcionan los componentes de la capa inferior. En la etapa 235, los componentes de la capa inferior se mezclan para formar una composición de capa inferior. La composición de capa inferior incluye un polímero en emulsión o un polímero en disolvente y al menos uno de entre un eliminador de radicales libres y un agente bloqueador de UV. La composición de capa inferior se recubre sobre la capa superior en la etapa 240, por ejemplo, mediante recubrimiento por contacto de troqueles. En la etapa 245, se seca la composición de la capa inferior. De forma alternativa, la película se lamina adicionalmente con un papel soporte recubierto con adhesivo sensible a la presión (PSA, por sus siglas en inglés) antes de avanzar hacia la etapa siguiente. En la etapa 250, el soporte extraíble se extrae o se separa de la película secada de dos capas. La separación u extracción puede lograrse mediante el uso de una hoja o cuchilla de pelar que sirva para separar la película de la capa portadora o de soporte. De forma alternativa, la película puede separarse de la capa portadora en un ángulo inclinado, de modo tal que la película pueda recogerse fácilmente de la capa portadora o de soporte. La película se enrolla y queda lista para usarse. De forma alternativa, la película puede cortarse y separarse en hojas o secciones de tamaño equivalente o con distintas longitudes. El método finaliza en la etapa 255.

La capa superior y la capa inferior son sustancialmente coextensivas entre sí, es decir que los bordes y/o lados están alineados y en yuxtaposición.

En otra realización de la invención, las composiciones de la capa superior y la capa inferior pueden recubrirse sobre un soporte extraíble de forma simultánea. El diagrama de Flujo 300 en la Figura 3 ilustra tal proceso ejemplar. Tras iniciar en la etapa 305, la siguiente etapa 310 es proporcionar los componentes de la capa superior, los componentes de la capa inferior y un soporte extraíble. Luego, en la etapa 315, los componentes de la capa superior se mezclan para formar una composición de capa superior. De forma sustancial y simultánea, los componentes de la capa inferior se mezclan para formar una composición de capa inferior. Después, en la etapa 320, la composición de capa superior y la composición de capa inferior se recubren simultáneamente empleando un troquel dual con la composición de capa superior en contacto con el soporte extraíble y la composición de capa inferior en contacto con la composición de capa superior. De forma adicional, la capa superior y la capa inferior pueden formarse por separado y luego extruirse o recubrirse sobre el soporte o capa portadora a través de un aparato común. En la etapa 325, se secan las composiciones recubiertas. La película se lamina adicionalmente con un papel sustrato recubierto con adhesivo sensible a la presión, PSA, antes de avanzar hacia la etapa siguiente. Tras secar las composiciones, el soporte extraíble o la capa portadora pueden quitarse de la película secada de dos capas en la etapa 330. La película puede enrollarse y dejarse lista para usar o cortarse en hojas, según los requisitos de la aplicación particular. Luego, la

película puede imprimirse o procesarse gráficamente por métodos convencionales, tales como las tecnologías de impresión electrostática y de chorro de tinta o, alternativamente, la película puede aplicarse sobre otro sustrato que puede haber sido previamente impreso o procesado gráficamente. El método finaliza en la etapa 335.

5 Además de lo anterior, la película puede recubrirse adicionalmente con un barniz u otro material para proporcionar un aspecto brillante. Esta etapa puede producirse durante el proceso de formación de la película, tras imprimir o tras recolectar el material una vez terminado el proceso de producción.

10 La película de la presente invención puede usarse en asociación operativa con un gráfico u otro mensaje. Como se emplea en esta memoria, la asociación operativa incluye aplicar la película sobre el gráfico o mensaje, incluyendo el gráfico o mensaje como parte de la película, ya sea como capa adicional, que puede ser una capa de impresión o una capa previamente impresa, o aplicar un gráfico o mensaje sobre la película.

15 La película puede usarse como material imprimible para aplicaciones exteriores, campañas publicitarias arquitectónicas y en transportes, y similares. La película también puede usarse como película protectora a ser laminada sobre un sujeto, como un laminado protector para aparatos electrónicos, elementos arquitectónicos, artísticos o estéticos, una placa de matrícula retrorreflectante, una película retrorreflectante para señalización, una placa de nombre, una etiqueta, piezas automotrices externas e internas, y similares. Otros usos ejemplares pueden incluir carteles de seguridad, una representación gráfica, representaciones exigidas por el gobierno, aplicaciones militares o una superficie que necesita protección en exteriores.

20 La película también incluye una capa adhesiva. El adhesivo puede ser un adhesivo sensible a la presión, pegamento y cualquier otro tipo de adhesivos que sean ópticamente transparentes y que, al emplearse en contacto con las marcas impresas, no afecte a dichas marcas impresas. El adhesivo puede estar recubierto con un patrón, y puede seleccionarse por propiedades particulares tales como ser permanente, extraíble o reposicionable, y similares. El adhesivo puede seleccionarse de entre adhesivos de copolímero aleatorios o adhesivos de copolímero en bloque. Los adhesivos de copolímero aleatorios incluyen aquellos que tienen base de copolímeros acrílicos y/o metacrílicos, copolímeros de α -olefina, copolímeros de silicona, copolímeros de cloropreno/acrilonitrilo, y similares. Los adhesivos de copolímero en bloque incluyen aquellos con base de copolímeros en bloque lineal (p.ej.: tipo A-B y A-B-A), copolímeros en bloque ramificados, copolímeros en bloque de estrella, copolímeros en bloque injertado o radial, y similares, y adhesivos naturales y de caucho sintético. Se puede encontrar una descripción de adhesivos sensibles a la presión útiles en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol. 13. Wiley-Interscience Publishers (Nueva York, 1988). Se pueden encontrar otras descripciones de adhesivos sensibles a la presión útiles en Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, Vol.1, Interscience Publishers (Nueva York, 1964).

30 Cuando se utilizan adhesivos sensibles a la presión, se puede emplear un papel soporte para proteger el adhesivo del contacto accidental con superficies no previstas. Se puede usar cualquier papel soporte para el adhesivo seleccionado. En el caso de los adhesivos sensibles a la presión, los papeles soporte pueden ser papeles o películas recubiertas y papel supercalandrado, por ejemplo. Los materiales de recubrimiento adecuados para los papeles soporte incluyen, por ejemplo, materiales con base de silicona y con base de flúor, o cualquier otro material que posea las propiedades de liberación buscadas, por ejemplo, ceras y carbamatos.

40 La Figura 4 ilustra una realización de la invención actual. La película 400 tiene una capa superior 402, una capa inferior 404, una capa intermedia 406 y un papel soporte 408. Al aplicarse, el papel soporte puede desprenderse para exponer la superficie adhesiva. La película puede fijarse a la superficie para ser protegida por medio de la capa adhesiva. La capa intermedia puede incluir una capa adhesiva, una capa de revestimiento de anclaje o una capa promotora de la adhesión.

45 La película también puede usarse como parte de una película laminada más grande. La Figura 5 ilustra una vista transversal de una realización de una película laminada. La película laminada 500 comprende una capa superior 502, una capa inferior 504, una capa adhesiva 506, una capa de tinta 510 y una capa subyacente de sustrato 512. Aunque se la menciona como una capa de tinta, la tinta podría no necesariamente formar una capa continua. Se pueden usar distintos materiales imprimibles como capa subyacente de sustrato. Se prefiere un material imprimible con base exenta de PVC para hacer que toda la película laminada esté libre de PVC. La solicitud de patente internacional PCT/US08/84812 describe distintas películas creadas mediante el uso de composiciones exentas de PVC. Se pueden añadir recubrimientos de tinta o estabilizadores del colorante, como poli(alcohol vinílico), para aumentar el anclaje de la impresión sobre el laminado.

50 La Figura 6 ilustra la vista superior de una realización ejemplar de una película de un gráfico publicitario aplicada sobre una superficie conforme a la presente invención. La película laminada que porta el gráfico publicitario 614 se expone sobre una superficie 616 mediante el uso de un adhesivo.

55 La Figura 7 ilustra una realización ejemplar de un rollo de la película laminada 700 conforme a la presente invención. Se pueden añadir componentes adicionales, tales como espesantes, agentes de nivelación y flujo y modificadores reológicos a cada una de las formulaciones superiores e inferiores para alcanzar la calidad de recubrimiento deseada. Algunos ejemplos de espesantes adecuados incluyen, sin limitación, ACRY SOL RM-2020 NPR, TM8W, y UCAR POLYPHOBE 115 TR de Dow Chemicals, Midland, Michigan. Algunos ejemplos de agentes de nivelación y flujo

- adecuados incluyen, sin limitación, ZONYL F5300 de Dupont; Polyfox PF-156A de Omnova Solutions; y Masurf de Mason Chemical Company, así como otros con una composición química similar. El porcentaje de incorporación puede variar entre 0% y 10% en ambas capas. Se pueden añadir modificadores adicionales de la viscosidad en la formulación para modificar la viscosidad hasta un nivel deseado y/o impartir características de flujo deseables. Estos pueden ser espesantes asociativos hinchables en álcali con base de uretano. Los productos tales como UCAR polyphobe 102 de Arkema Emulsion Systems o Rheolate 350 de Elementis son ejemplos típicos que pueden usarse en las formulaciones. El porcentaje de incorporación puede variar entre 0% y 10% en ambas capas. Otros componentes, como agua o alcohol isopropílico (AIP), también pueden añadirse a la formulación a aproximadamente 0% hasta aproximadamente 10%.
- 5 Pueden añadirse agentes reticulantes a las formulaciones de la capa superior con el fin de mejorar las propiedades mecánicas de dicha capa de la película. Algunos ejemplos de agentes reticulantes adecuados incluyen, sin limitación, CX-100 con base de poliaziridina de DSM Neo Resins, Waalwijk, Países Bajos, UCARLINK XL-25SE, ERL-4221, ERL-4234 de Dow Chemicals, Midland, Michigan y COATOSIL 1770, SILQUEST A-187 de Momentive Performance Materials Inc., Waterford, Nueva York.
- 10 A la composición de cada una de la capa superior y de la capa inferior pueden añadirse otros aditivos sin limitación, por ejemplo, tensioactivos, antiespumantes, dispersantes, agentes humedecedores, colorantes, pigmentos y codisolventes conocidos por los expertos en la técnica.

Métodos de ensayo

Espesor

- 20 El espesor de la película se mide con un micrómetro de precisión TMI Modelo 49-70, disponible en Testing Machines Inc. en Ronkonkoma, NY. El espécimen se coloca entre un yunque superior y un yunque inferior. El yunque superior se apoya por encima del espécimen, y el espesor se mide y se visualiza en el lector digital.

Espacio de color CIE L*a*b*

- 25 Este ensayo se utiliza para describir el color de una muestra. Este sistema tridimensional de espacio de color fue desarrollado por la Comisión Internacional de la Iluminación (CIE, por sus siglas en inglés) y define L* como representante de la claridad del color, que varía entre 0 (negro) y 100 (blanco). En este sistema, a* representa la posición del color a lo largo del eje rojo (magenta)/verde, en el cual los valores negativos representan el verde y los valores positivos representan el rojo o magenta, y b* representa la posición del color a lo largo del eje azul/amarillo, en el cual los valores negativos representan el azul y los valores positivos representan el amarillo. El ensayo se realiza empleando un espectrofotómetro de mesa COLOR I 5 disponible a través de X-Rite, Inc., Grand Rapids, Michigan. El método de ensayo es TAPPI T524 om-94.
- 30

Envejecimiento a la intemperie acelerado

- 35 El ensayo de **envejecimiento a la intemperie** acelerado simula los efectos nocivos de la exposición a largo plazo de los materiales a la intemperie al exponer muestras de ensayo a la luz, humedad y temperaturas extremas. La muestra se somete a ensayo y se observa para evaluar la resistencia a la luz (desvanecimiento de los colores) y la resistencia a la intemperie (agrietamiento, pulverización, curvamiento, contracción, etc...). Para este ensayo se utiliza un aparato para medir la resistencia a la intemperie Atlas CI65A de arco de Xenon de Atlas Material Testing Technology LLC en Chicago, IL.

- 40 Un patrón impreso con rayas de color blanco, amarillo, magenta, cian y negro se imprime inicialmente en un sustrato imprimible. La película de la presente invención, que puede ser transparente, translúcida, clara, o presentar otras propiedades ópticas deseables, posteriormente se lamina sobre la capa impresa para formar una película laminada mediante el uso de un adhesivo sensible a la presión. En primer lugar, la muestra se somete al ensayo Espacio de color CIE L*a*b* antes de colocarse en el aparato para medir la resistencia a la intemperie. Se permite que la muestra se envejezca en el aparato para medir la resistencia a la intemperie durante una cantidad de tiempo designada. La muestra se extrae del aparato para medir la resistencia a la intemperie para la lectura del Espacio de color CIE L*a*b* y la observación de cualquier cambio en cuanto a la contracción, pulverización, agrietamiento, etc. Si no hay cambio visible tras 2000 horas, y los cambios en L*, a* y b* conjuntamente, representados por AE, son inferiores a 10, entonces la muestra recibe una calificación de aprobado. El valor AE se calcula empleando la siguiente fórmula:
- 45

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)}.$$

50 Brillo

El brillo se mide empleando un medidor de brillo BYK Gardner Micro-TRI-Gloss de BYK Gardner USA en Columbia, MD. Para la medición se utiliza el ángulo universal de medición de 60°. Por lo general, la lectura de brillo aceptable es de 80 o superior.

Resistencia a la tracción y elongación por tracción

La elongación por tracción y la resistencia a la tracción de la película se ensayan empleando un Instron Modelo 5542 de Instron Co. en Canton, MA. Se utilizó un ASTM D882 modificado para determinar la resistencia a la tracción y el porcentaje de elongación de las películas de la presente invención. El procedimiento es el siguiente:

- 5 1. Se corta un espécimen de 25,4 mm x 101,6 mm (1 pulgada x 4 pulgadas) en sentido longitudinal a la máquina.
2. Se sujeta la película a 25,4 mm (1 pulgada) del extremo en ambos extremos, de modo tal que la separación entre las sujeciones sea de 50,8 mm (2 pulgadas).
3. Se establece la velocidad de avance en 304,8 mm por minuto (12 pulgadas por minuto, "ipm" del inglés).
- 10 4. Se obtiene la resistencia a la tracción, que es el producto del esfuerzo de tracción multiplicado por el espesor de la película. El esfuerzo de tracción en el punto de rotura es el esfuerzo máximo que ocurre en el punto de rotura multiplicado por el espesor de la película.
5. La máquina recoge el % de elongación.

15 La norma exige una elongación máxima mínima de 180% y una resistencia a la tracción mínima de 6,895 N/m² (0,5 libras por pulgada cuadrada, "psi") (). La presencia o ausencia de un adhesivo sensible a la presión (PSA) en la película no altera sensiblemente la resistencia y/o la elongación de la película. Como tal, siempre que la película de los ejemplos que figuran a continuación incluye un PSA, el ensayo de elongación por tracción se realizó utilizando la misma película, pero sin la capa de PSA.

Ensayo de remaches

20 Se aplican muestras de ensayo de aproximadamente 63,5 mm (2,5 pulgadas) x 63,5 mm (2,5 pulgadas) sobre paneles de aluminio pintados de 101,6 mm (4 pulgadas) x 304,8 mm (12 pulgadas) de Frontier Tank Center en Richfield, Ohio. Las cabezas de remache Brazier que miden 11,4 mm (diámetro) X 3,3 mm (altura) X 7,62 mm (diámetro de eje) (0,45 pulgadas (diámetro) X 0,13 pulgadas (altura) X 0,3 pulgadas (diámetro de eje)) se distribuyen uniformemente sobre el panel de aluminio. La aplicación se realiza de modo tal que se minimiza la formación de arrugas, en especial alrededor de las cabezas de remaches. Se libera el aire atrapado mediante pinchazos de alfiler, al tiempo que se utiliza un cepillo con cerdas duras y una escobilla plástica para obtener la mejor configuración de la película alrededor del remache. La muestra se mantiene durante 24 horas en condiciones ambientales. Se mide y se registra el diámetro de la parte de la película que se eleva alrededor del remache. Luego se coloca la muestra en un aparato para medir la resistencia a la intemperie Atlas Ci5000 de arco de Xenon de Atlas Electric Devices Co. en Chicago, Illinois, utilizando una bombilla UVB 313 durante 1000 horas. Posteriormente, se extrae la muestra y se vuelve a medir el diámetro de la película que se eleva alrededor de los remaches. Cuando el cambio en el diámetro es inferior a 1,58 mm (0,0625 pulgadas), se otorga una calificación de aprobado a la muestra.

Ensayo de contracción

35 La muestra de ensayo se recubre con un adhesivo sensible a la presión con el nombre comercial de S8072 de Avery Dennison Corporation en Pasadena, CA, con un gramaje de aproximadamente 30 gramos por metro cuadrado (gsm, por sus siglas en inglés). Después, la muestra se fija a un panel limpio de aluminio de Q-Lab Corporation de Cleveland, OH. La muestra se mantiene durante 24 horas en condiciones ambientales. Se realiza un patrón de trama de 127 mm (5 pulgadas) sobre la película, tanto en sentido longitudinal (MD, por sus siglas en inglés) como transversal a la máquina (CD, por sus siglas en inglés). Posteriormente, la muestra se envejece durante 48 horas a 71°C (160°F). Se mide el cambio de dimensión en MD y CD. Si la contracción es inferior al 0,33% en ambas direcciones, se otorga una calificación de aprobado a la muestra.

Ejemplos

Las sustancias químicas utilizadas en los siguientes ejemplos se enumeran en la Tabla 1 con información sobre la función, fabricación y ubicación de cada una.

Tabla 1

Nombre de la sustancia química	Función	Compañía fabricante	Ubicación
HYBRIDUR 870	Componente de la capa superior	Air Products	Allentown, Pensilvania
JONCRYL 617 A	Componente de la capa inferior	BASF	Ludwigshafen, Alemania
TINUVIN 123 DW	Eliminador de radicales libres	BASF	Ludwigshafen, Alemania
TINUVIN 400 DW	Agente bloqueador de UV	BASF	Ludwigshafen, Alemania
TINUVIN 292	Agente bloqueador de UV	BASF	Ludwigshafen, Alemania
TINUVIN 1130	Eliminador de radicales libres	BASF	Ludwigshafen, Alemania
Disolvente de éster TEXANOL	Disolvente	Eastman Chemical	Kingsport, Tennessee
DOWANOL DPNB	Disolvente	Dow Chemicals	Midland, Michigan
VINNAPS EF 811	Componente para capas adicionales	Wacker Chemicals	Munich, Alemania
ZONYL FS300	Agente de nivelación y flujo	Dupont	Wilmington, DE
UCAR POLYPHOBE 102	Modificador de la viscosidad	Arkema Emulsion Systems	Cary, NC
ARCRONAL NX4612X	Componente de la capa inferior	BASF	Ludwigshafen, Alemania
JONCRYL 1987	Componente de la capa inferior	BASF	Ludwigshafen, Alemania

La Tabla 2 enumera cinco ejemplos de formulaciones empleadas para crear la capa superior.

Tabla 2

Ejemplo N°	HYBRIDUR 870	TINUVIN 123 DW	TINUVIN 400 DW	TEXANOL	DpNB	Total
	%	%	%	%	%	%
1	95,25	1,90	2,85	0,00	0,00	100,00
2	96,78	1,27	1,95	0,00	0,00	100,00
3	93,45	1,87	2,80	0,94	0,94	100,00
4	92,60	1,85	2,77	1,39	1,39	100,00
5	94,95	1,25	1,90	0,95	0,95	100,00

5

Ejemplos 1 a 5 (como referencia): Composiciones de la capa superior

La Tabla 3 enumera dos ejemplos de formulaciones empleadas para crear la capa inferior.

Ejemplos 6 a 7 (como referencia): Composiciones de la capa inferior,

Tabla 3

Ejemplo N°	JONCRYL 617 A	TINUVIN 292	TINUVIN 1130	Total
	%	%		%
6	99,0	0,50	0,50	100
7	98,65	0,675	0,675	100

La Tabla 4 enumera cinco ejemplos de la película creada utilizando el Ejemplo 5 como capa superior y el Ejemplo 7 como capa inferior con distintos espesores de cada capa.

5 Ejemplos 8 a 12 (como referencia): películas

Tabla 4

Ejemplo N°	Espesor de la capa superior, micrómetros (mil)	Espesor de la capa inferior, micrómetros (mil)
8	19,05 (0,75)	19,05 (0,75)
9	25,4 (1)	12,7 (0,5)
10	25,4 (1)	25,4 (1)
11	33,78 (1,33)	16,76 (0,66)
12	50,8 (2)	12,7 (0,5)

Ejemplo 13 control

10 Se formó una película de HYBRIDUR 870 por sí solo. Cuando el espesor de la película es de aproximadamente 43 micrómetros (1,7 mils), la elongación por tracción es del 80%. Cuando el espesor de la película es de aproximadamente 61 micrómetros (2,4 mils), la elongación por tracción es de aproximadamente 150%. Cuando se la somete al ensayo del aparato para medir la resistencia a la intemperie, la película muestra una contracción significativa.

15 Los Ejemplos 8 a 12 se sometieron a ensayos para evaluar distintas propiedades. Se ensayaron las películas en cuanto al espesor de película, brillo a 60 grados, y elongación por tracción. Para los ensayos de contracción y resistencia al rasgado, cada muestra se recubre con aproximadamente 30 gramos por metro cuadrado de un adhesivo sensible a la presión bajo el nombre comercial de S8072 de Avery Dennison Corporation en Pasadena, CA. Para los ensayos de envejecimiento a la intemperie acelerado y remaches, la muestra recubierta por adhesivo se lamina adicionalmente sobre una película imprimible. La película imprimible es el Ejemplo N° 29B en la solicitud PCT/US08/84812.

20 La Tabla 5 enumera las propiedades medidas para cada una de las muestras. Todos los ejemplos aprobaron el ensayo de envejecimiento a la intemperie acelerado, tienen un brillo a 60 grados superior a 90, y una elongación por tracción superior a 200. Todas las muestras aprobaron el ensayo de resistencia al rasgado, el ensayo de remaches y el ensayo de contracción.

Tabla 5

Ejemplo N°	Espesor total	Envejecimiento a la intemperie acelerado	Brillo a 60	Elongación por tracción	Ensayo de remaches	Ensayo de contracción
8	38,1 micrómetros (1,5 mils)	Aprobado	>80	<200	Aprobado	Aprobado
9	38,1 micrómetros (1,5 mils)	Aprobado	>80	<200	Aprobado	Aprobado
10	38,1 micrómetros (1,5 mils)	Aprobado	>80	<200	Aprobado	Aprobado
11	50,8 micrómetros (2,0 mils)	Aprobado	>80	<200	Aprobado	Aprobado
12	50,8 micrómetros (2,0 mils)	Aprobado	>80	<200	Aprobado	Aprobado

25

Ejemplo 13 Película de tres capas

Se creó una película de tres capas empleando HYBRIDUR 870 como capa superior, JONCRYL 617 A como capa media y VINNAPAAS EF 811 como tercera capa. Cada capa puede tener un espesor desde aproximadamente 12,7 micrómetros (0,5 mil) hasta aproximadamente 50,8 micrómetros (2 mils).

5 Ejemplos 14-17

La Tabla 6 enumera cuatro ejemplos adicionales de formulaciones empleadas para crear la capa superior.

Tabla 6

Ejemplo N°	Hybridur 870	Tinuvin 400 DW	Tinuvin 123 DW	Texanol	DPnB	Zonyl FS300	Agua DI	UCAR Polyphobe 102	Rheolate 350
14	89,56%	0,91%	0,73%	1,41%	1,41%	0,28%	4,70%	0,99%	
15	86,25%	0,88%	0,70%	1,36%	1,36%		9,27%	0,18%	
16	85,56%	0,87%	0,69%	1,35%	1,35%		9,6%	0,18%	0,40%
17	85,56%	0,87%	0,69%	1,35%	1,35%		9,59%	0,58%	

Ejemplos 18-22

10 La Tabla 7 enumera cinco ejemplos adicionales de formulaciones empleadas para crear la capa inferior.

Tabla 7

Ejemplo N°	Joncryl 1987	Tinuvin 292	Tinuvin 1130	UCAR Polyphobe 102	Agua DI	Zonyl FS300	Texanol	Acronal NX4612X
18	98,85%	0,45%	0,45%	0,05%	0,05%	0,15%	0,0	0,0
19	99,05%	0,45%	0,45%	0,025%	0,025%	0,0	0,0	0,0
20	0,0	0,50%	0,50%	0,10%	0,10%	0,0	2,88%	95,93%
21	49,53%	0,42%	0,42%	0,05%	0,05%	0,0	0,0	49,53%
22	74,30%	0,42%	0,42%	0,05%	0,05%	0,0	0,0	24,77

15 La anterior descripción detallada de la presente invención se proporciona con fines ilustrativos, y no pretende ser exhaustiva ni limitar la invención a las realizaciones particulares que se divulgan. Las realizaciones pueden proporcionar distintas capacidades y beneficios, según la configuración que se utilice para implementar las funciones clave de la invención. Por consiguiente, el alcance de la invención se define únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una película protectora ópticamente transparente que comprende:
una capa superior; y
una capa inferior sustancialmente coextensiva con la capa superior, y
- 5 donde la capa superior se selecciona del grupo que consiste en un polímero híbrido de uretano-acrílico libre de N-metilpirrolidona (NMP); y
la capa inferior comprende un polímero con base exenta de PVC; y
que además comprende:
una capa adhesiva, y
- 10 donde la capa adhesiva está en contacto con la capa inferior.
2. La película tal como se cita en la reivindicación 1, donde el polímero con base exenta de PVC se selecciona del grupo que consiste en un polímero con base de emulsión, un polímero con base de disolvente y un polímero extruído.
3. La película tal como se la cita en la reivindicación 1, donde el polímero con base exenta de PVC es un polímero acrílico.
- 15 4. La película tal como se cita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la capa adhesiva incluye un adhesivo seleccionado del grupo que consiste en un adhesivo permanente, un adhesivo extraíble y un adhesivo reposicionable.
5. La película tal como se cita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde se proporciona una capa de liberación sobre la capa adhesiva.
6. Una película laminada que comprende:
- 20 la película protectora ópticamente transparente conforme a cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5; y
una capa de sustrato;
teniendo la capa de sustrato marcas impresas o procesadas gráficamente sobre ella.
7. Uso de la película o la película laminada tal como se cita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para
25 aplicaciones de gráficos exteriores, campañas publicitarias, medios promocionales, comunicaciones visuales estáticas, rotulaciones de vehículos y de productos.

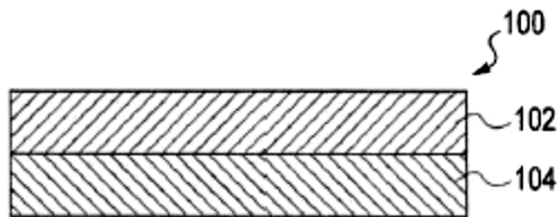


FIG. 1

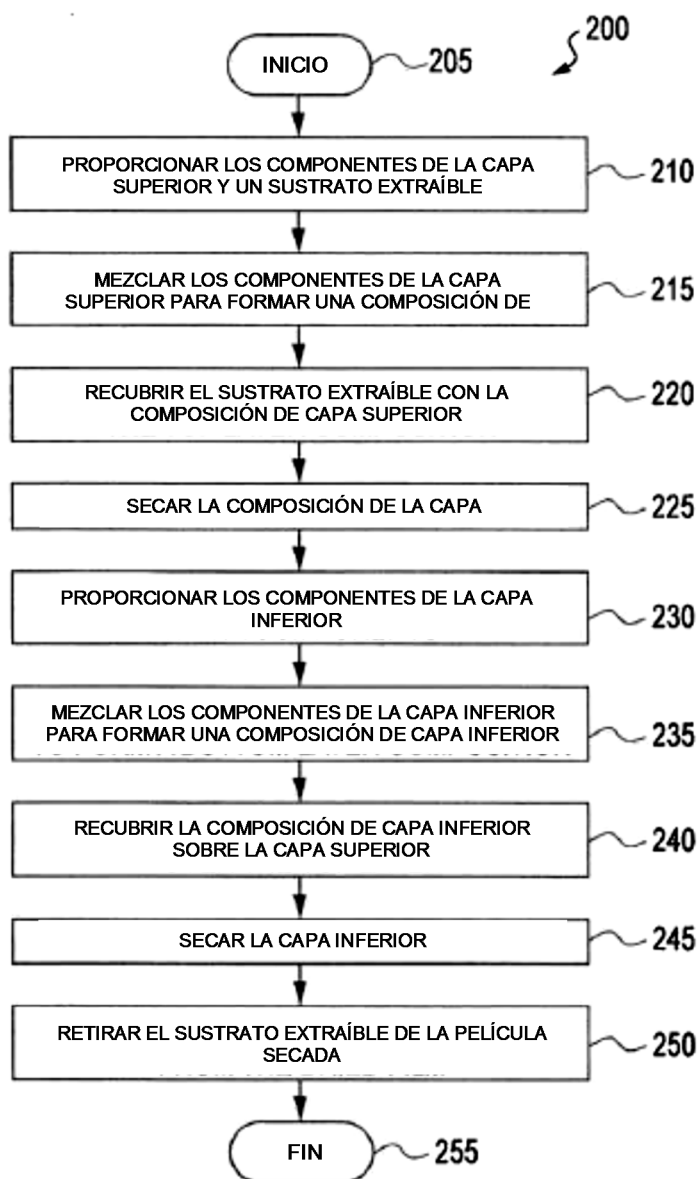


FIG. 2

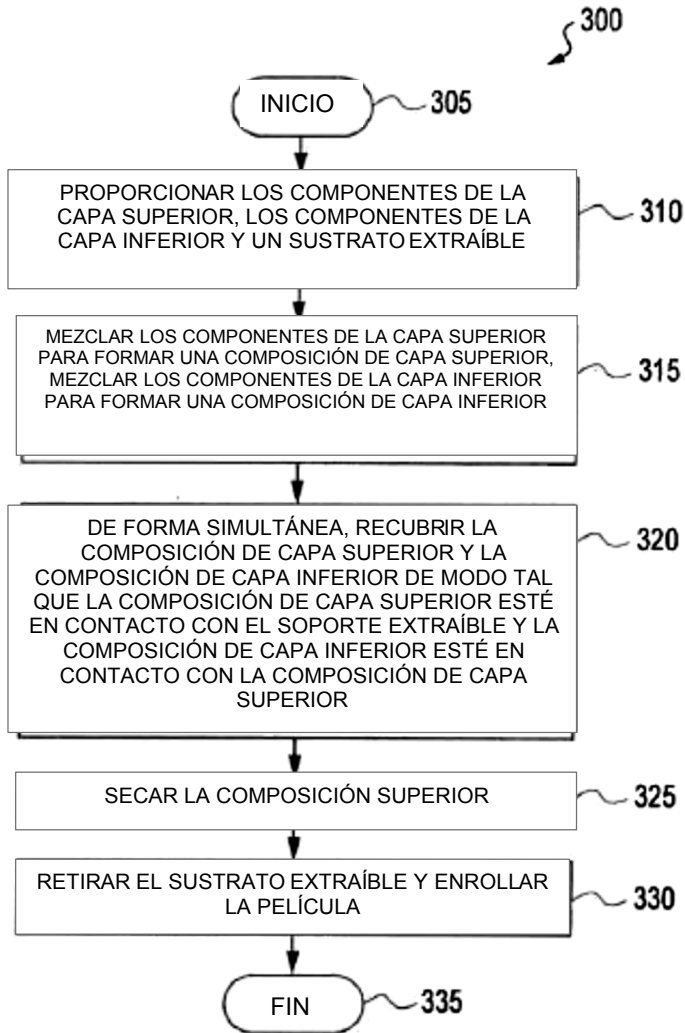


FIG. 3

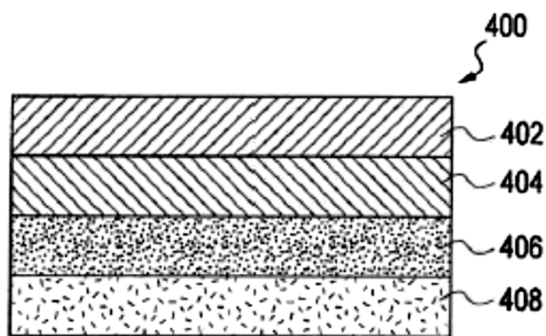


FIG. 4

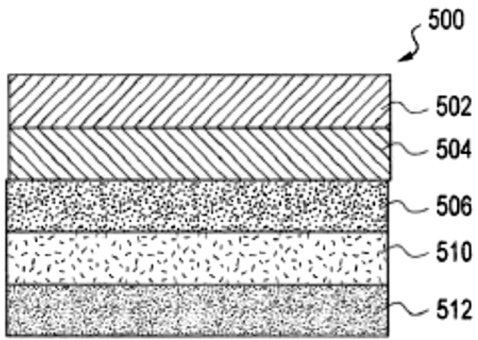


FIG. 5

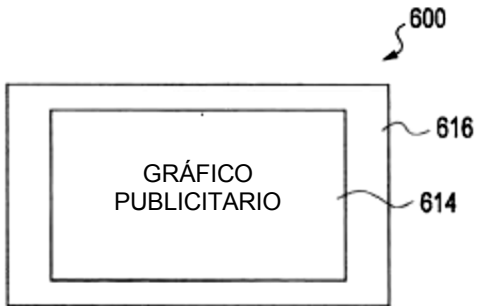


FIG. 6



FIG. 7