



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 151 543**

⑤① Int. Cl.⁷: B32B 3/30

B32B 27/08

⑫

TRADUCCION DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧⑥ Número de solicitud europea: **94904408.5**

⑧⑥ Fecha de presentación : **07.12.1993**

⑧⑦ Número de publicación de la solicitud: **0 673 308**

⑧⑦ Fecha de publicación de la solicitud: **27.09.1995**

⑤④ Título: **Película abollonada de varias capas.**

③⑩ Prioridad: **10.12.1992 US 990791**

④⑤ Fecha de la publicación de la mención BOPI:
01.01.2001

④⑤ Fecha de la publicación del folleto de patente:
01.01.2001

⑦③ Titular/es: **MINNESOTA MINING AND
MANUFACTURING COMPANY
3M Center, P.O. Box 33427
St. Paul, Minnesota 55133-3427, US**

⑦② Inventor/es: **Sawka, Raymond M.;
McMullen, Carl W.;
Ho, Chia-Tie y
Weigl, Stefan**

⑦④ Agente: **Tavira Montes-Jovellar, Antonio**

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 (artº 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCION

Película abollonada de varias capas.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

En general, esta invención se refiere a una película abollonada de varias capas y, más particularmente, a una película que comprende una capa abollonada de base y a una capa superficial protectora superpuesta y conformable.

Descripción de la técnica afín

La aplicación in situ de pintura directamente a una superficie a decorar es un método tradicional para proporcionar diseños gráficos decorativos y funcionales. Aunque este planteamiento proporciona muchas características estéticas y físicas deseables, que incluyen un aspecto realista, diversidad de colores, y durabilidad frente a la abrasión, degradación química y a la intemperie, experimenta muchas desventajas. Tales desventajas incluyen la necesidad de personal relativamente especializado, largos tiempos de aplicación, y potencial contaminación de las áreas adyacentes y del equipo mecánico.

Como resultado, se han desarrollado diversos gráficos prefabricados. Un gráfico prefabricado típico comprende una película de base plástica que comprende un adhesivo sobre una superficie y, opcionalmente, un diseño o decoración sobre la superficie opuesta. El diseño o decoración puede comprender una o más capas de color que proporcionan un aspecto mono- o poli-cromático. En otros casos, el diseño puede ser una configuración abollonada que imparte un acabado de imitación de cuero, marroquinado, limpiado con chorro de arena, u otro acabado deseable a la película plástica. También se pueden usar combinaciones de color y abollonadura.

Algunas películas plásticas usadas convencionalmente en diseños gráficos no poseen resistencia inherente suficiente a los efectos de la intemperie, exposición química o abrasión para permitir su uso en montajes al exterior sin suplementarse con una capa superficial protectora. Desgraciadamente, sin embargo, el uso de capas superficiales protectoras en combinación con una película plástica abollonada subyacente ha presentado, hasta ahora, problemas difíciles, a los que se ha tratado de dar solución durante mucho tiempo. Por ejemplo, muchas capas superficiales protectoras comprenden polímeros termoestables relativamente rígidos y quebradizos que no se abollonan fácilmente o no son suficientemente flexibles, siendo ciertos materiales de base acrílica particularmente notables al este respecto. En tales estructuras, no es fácil aplicar la capa superficial a la película de base plástica y, subsiguientemente, abollonar la estructura de varias capas.

Una solución posible es aplicar la capa superficial después de que se ha abollonado la película de base plástica. sin embargo, si es necesario usar calor durante la aplicación de la capa superficial, la configuración abollonada puede perder algo de su nitidez y claridad. En casos más severos, la película de base subyacente se puede ablandar o incluso fundir dando lugar a un deterioro catas-

trófico de la configuración abollonada.

Aunque puede ser posible rociar el material de capa superficial sobre la película de base abollonada, esto puede dar lugar a una capa superficial de espesor no uniforme. Las áreas hundidas del abollonamiento tienden a acumular más material de la capa superficial que los lomos planos elevados. Las superficies de transición angulares entre los lomos y las depresiones pueden acumular más o menos material de la capa superficial, dependiendo de su perfil. Una capa superficial de espesor variable puede afectar negativamente la capacidad de la película de base subyacente para resistir la intemperie, exposición química y abrasión. También, capas superficiales de poco brillo pueden mostrar una importante variación del brillo si la capa superficial no tiene un espesor uniforme. Finalmente, las capas superficiales no uniformes tienden a ablandarse o a borrar la nitidez de la configuración abollonada.

The Patent Abstract of Japan, vol. 14, núm. 311, 1990 (Documento JP-A-02.103.136) describe una película de forma abollonada, su preparación y la preparación de producto moldeado con configuración abollonada.

La película de forma abollonada comprende una película 2a de material de base que comprende una resina termoplástica y una película superficial 3a, que comprende una resina sintética no adherida estrechamente a una resina de moldeo y termoplástica pero no reblandecida por el calor en el momento del moldeo y abollonaduras 4, las cuales abollonaduras precisas se proporcionan en el lado de la película superficial 3a.

El Documento DE-A-2337240 describe un procedimiento para la fabricación de hojas plásticas entre lustrosas y con gran brillo, cuero artificial y cuero sintético con crepitación superficial. El producto, antes de ser abollonado, se provee con una película laqueada de alto brillo que no es termoplástica y que tiene un intervalo de reblandecimiento más alto, respectivamente, que el compuesto de revestimiento y la hoja, respectivamente.

La Patente de EE.UU. núm. 4.214.028, "Resinous Polymer Sheet Materials Having Surface Decorative Effects and Methods of making the Same", expedida el 22 de julio, 1980 para H.A. Shortway et al. describe materiales en hojas que comprenden un sustrato tal como una hoja de forro fibrosa y/o un polímero de hoja resinoso soplado o no soplado. Un diseño está impreso sobre el sustrato y porciones del diseño impreso comprenden un iniciador de polimerización. El material en hoja incluye además una capa de desgaste que comprende monómeros reactivos polimerizables dispersados o disueltos en una resina de poli(cloruro de vinilo). La hoja está abollonada a una temperatura suficientemente elevada para causar que los monómeros reactivos polimerizables, que están superpuestos sobre las porciones del diseño impreso que comprende el iniciador de polimerización, polimericen y reticulen, ocurriendo esto principalmente durante el proceso de abollonamiento. Según se dice, si la reticulación del monómero reactivo polimerizable tiene lugar

demasiado pronto en el procedimiento total, entonces el abollamiento deseado puede ser difícil o incluso imposible de obtener. Se ha sugerido también que si la reticulación del monómero reactivo polimerizable tiene lugar demasiado tarde, entonces, tal vez, puede ser demasiado tarde para que ciertas áreas abollonadas de la capa de desgaste retengan sus abollonaduras.

Poli(cloruro de vinilo) (PVC) es una película ampliamente usada en la industria gráfica. Se puede abollonar, pigmentar o tener encima una capa impresa serigrafiada a color. Las películas de PVC están asociadas con frecuencia con el uso de disolventes orgánicos o plastificantes. Sin embargo, por diversas razones de salud y ambientales, es deseable reducir o eliminar el uso de disolventes y plastificantes así como el propio PVC.

Por consiguiente, existe una considerable necesidad de un gráfico abollonado durable que esté sustancialmente exento de PVC.

Sumario de la invención

Esta invención se refiere a una película abollonada de varias capas tal como se define en la reivindicación independiente 1.

En una realización, la capa superficial protectora es un material a base de poliuretano que puede impartir propiedades de protección de superficies de interiores a la película de varias capas o, para aplicaciones exteriores más exigentes, resistencia a la intemperie y/o resistencia a la exposición química.

La capa de base preferiblemente tiene una temperatura de reblandecimiento (determinada por análisis termomecánico) superior a 90°C, y más preferiblemente superior a 120°C, de manera que la configuración abollonada es estable a una temperatura de como mínimo 80°C, preferiblemente como mínimo 90°C, y lo más preferiblemente como mínimo 120°C.

La capa superficial protectora puede proporcionar propiedades de protección de superficies en interiores o, para aplicaciones exteriores más exigentes, puede ser resistente a la intemperie y/o resistente a exposición química. En general, son deseables materiales a base de poliuretano. Por ejemplo, para usos interiores, la capa superficial protectora puede comprender el producto de reacción de un diisocianato aromático y un poliéter-poliol. Para usos exteriores, la capa superficial preferiblemente comprende el producto de reacción de un diisocianato alifático y o bien un poliéster-poliol, un policarbonato-poliol o bien una resina poliacrílica-poliol. En algunas formulaciones, el material a base de poliuretano (tanto para uso interior como exterior) se puede mezclar con material suplementario tal como una resina acrílica o epoxídica. Las capas superficiales a base de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden reticular o no reticular y pueden ser acuosas o con disolventes. Útiles también para montajes exteriores son capas superficiales protectoras que comprendan una mezcla de 80%/20% de poli(fluoruro de vinilideno) y poli(metacrilato de metilo) respectivamente.

Las películas abollonadas de varias capas de la invención pueden comprender, además, al menos

una capa de color y/o al menos una capa adhesiva, esta última para unir la película abollonada a una superficie.

La invención se refiere también a un método para proporcionar tales películas abollonadas de varias capas. El método comprende las etapas de proporcionar una capa de base que comprende ionómeros de base ácida, y aplicar una capa superficial polimerizada de espesor sustancialmente uniforme a la capa de base. A continuación, la capa de base se abollona al tiempo que retiene una capa superficial de espesor sustancialmente uniforme. La capa de base se abollona a una temperatura entre la temperatura de reblandecimiento y la temperatura de descomposición de la capa de base, pero menor que la temperatura de reblandecimiento de la capa superficial. En ciertos casos, la capa superficial puede no presentar temperatura de reblandecimiento, en cuyo caso la temperatura de abollonamiento debería ser menor que la temperatura de descomposición de la capa superficial. Preferiblemente, la capa de base se abollona a una temperatura de aproximadamente 95°C a 205°C.

breve descripción de los dibujos

La invención se comprenderá más completamente con referencia a los siguientes dibujos, en los que:

La fig. 1 es una vista de corte transversal de una película abollonada de varias capas de acuerdo con la invención;

La fig. 2 es una representación gráfica del análisis termomecánico de una capa de base y una capa superficial útil en una película abollonada de varias capas de acuerdo con la invención; y

La fig. 3 es la representación gráfica del análisis termomecánico de la capa de base representada en la fig. 2 y una capa superficial diferente, útil también en una película abollonada de varias capas, de acuerdo con la invención.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Volviendo a los dibujos, la fig. 1 ilustra una realización de una película abollonada de varias capas de acuerdo con la invención. En un aspecto amplio de la invención, la película 10 comprende una capa abollonada 12 de base y una capa superficial 14 protectora, conformable y espesor sustancialmente uniforme, que está superpuesta sobre la capa de base.

La expresión "abollonada" significa que la capa 12 de base retiene permanentemente una configuración abollonada a temperaturas igual a, o por encima de, aquella a la que la película 10 pueda estar expuesta durante el uso. Preferiblemente, la configuración abollonada permanece estable a temperaturas de hasta aproximadamente 80°C, más preferiblemente hasta aproximadamente 90°C, y lo más preferiblemente hasta aproximadamente 120°C. Una configuración abollonada se considera estable dentro del alcance de la

presente invención si, a una temperatura dada, no existe un cambio fácilmente observable en el fondo o en el lomo de la configuración abollonada.

Una configuración abollonada se refiere a la capa 12 de base que tiene una elevación o perfil de altura variable (es decir, profundidad). La profundidad de la configuración abollonada preferiblemente representa no más de aproximadamente un tercio del espesor total de la capa 12 de base. Como resultado, la capa 12 de base no tiene un espesor sustancialmente uniforme una vez que ha sido abollonada. Aunque la configuración abollonada de la fig. 1 muestra que comprende una serie de depresiones 16 y lomos 18 alternantes, esto es meramente ilustrativo y la configuración abollonada real puede tener virtualmente cualquier forma o diseño, que incluye imitación de cuero marroquinado, limpiado con chorro de arena, cepillado, y granulado, aspecto de papel pergamino, etc. Adicionalmente, la configuración abollonada puede ser una leyenda, logotipo, representación estilizada, o cualquier combinación decorativa o de información de caracteres alfa-numéricos.

Ventajosamente, la capa 12 de base se puede abollonar de nuevo; es decir, la capa 12 de base se puede reblandecer repetidamente, abollonar y fijar durante múltiples ciclos secuenciales de calentamiento y enfriamiento. Por consiguiente, la capa 12 de base se puede proveer con una primera configuración abollonada (por ejemplo, un aspecto marroquinado) en prácticamente toda su superficie, seguida por la aplicación (tal como troquelado en caliente o similar) de una segunda configuración abollonada, (por ejemplo, un diseño, logotipo o leyenda particular), que selectivamente sustituye a la configuración marroquinada en el área del troquelado en caliente. Aún más generalmente, la capa 12 de base se puede abollonar de nuevo en el sentido de que la capa de base se puede calentar para separar una configuración abollonada previamente aplicada de manera que se pueda sustituir con una configuración alternativa.

Preferiblemente, la capa 12 de base comprenden materiales que tienen una temperatura de reblandecimiento por encima de 90°C, y más preferiblemente una temperatura de reblandecimiento por encima de 120°C. La temperatura de reblandecimiento para materiales que son útiles como capa 12 de base se puede determinar por análisis termomecánico. Más específicamente, se usó un analizador termomecánico DuPont 943 purgado con nitrógeno (E.I. duPont de Nemours & Co.) equipado con una sonda de penetración con una carga de 5 g y programado para calentar una muestra del material de capa de base a la velocidad de 15°C por minuto a lo largo de un intervalo de temperaturas de -100°C a 300°C. Los resultados se dan gráficamente representando la temperatura (en °C) versus la variación dimensional experimentada por la muestra (en μm).

Una gráfica representativa se presenta en la fig. 2, identificándose el comportamiento del material de la capa de base por la "curva" marcada con "I". La temperatura de reblandecimiento del

material de la capa de base se considera que es la intersección de las dos prolongaciones tangenciales marcadas con "a" y "b" respectivamente. Por tanto, el material de la capa de base identificada por la curva I tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 90° a 95°C. El material de la capa de base de la curva I era Surlyn[®]-1705 (E.I. duPont de Nemours and Company) usado en el ejemplo 2 más abajo.

Los materiales de la capa de base comprenden ionómeros de base ácida, tales como copolímero de etileno-ácido acrílico y copolímero de etileno-ácido metacrílico que se han combinado con diversos cationes metálicos (por ejemplo, zinc), así como mezclas de estos ionómeros.

La capa 12 de base puede ser colada, soplada, extruida o calandrada en un amplio intervalo de espesores, dependiendo el espesor particular deseado de la aplicación particular prevista para la película abollonada 10 de varias capas. Por ejemplo, si la película 10 se prevé para aplicaciones en vehículos a motor, son útiles espesores de la capa de base en el intervalo de aproximadamente 25 a 350 μm .

La capa 12 de base puede ser transparente, opaca, translúcida o pigmentada para cualquier color, dependiendo de la aplicación y efecto visual deseados. Pigmentos convencionales, que incluyen los que son de color (incluyendo blanco y negro), fluorescentes, orgánicos e inorgánicos, se pueden usar para proporcionar un aspecto monocromático o policromático. Además, una gama de efectos visuales estéticamente gratos es posible variando el lustre general de la capa 12 de base desde poco brillo a un alto brillo. Opcionalmente, la capa 12 de base puede comprender además diversos antioxidantes para retardar o evitar la degradación del polímero durante la elaboración, estabilizantes térmicos para evitar la degradación de la capa 12 de base a temperaturas elevadas, y estabilizantes de la radiación ultravioleta para mejorar la durabilidad de la película 10. Estabilizantes de la radiación ultravioleta útiles incluyen hidroxi-benzofenonas, hidroxi-fenil-benzotriazoles, alfa-ciano-acrilatos, oxanilidas, salicilatos, y similares. Algunos pigmentos, lo más notablemente negro de carbono, pueden proporcionar adicionalmente protección contra la radiación ultravioleta así como impartir color a la capa 12 de base. Si se usa negro de carbono en la capa 12 de base, se incluye preferiblemente en una concentración de aproximadamente 0,5 a 2,5 % en peso, sobre la base del peso de la capa 12 de base.

La estabilidad de la capa 12 de base y de la configuración abollonada a temperaturas elevadas se puede mejorar tratando la capa de base con radiación de haz de electrones después del abollonamiento. Se supone que la exposición a una radiación de haz de electrones induce algo de reticulación en la capa 12 de base, de suerte que la temperatura de reblandecimiento del material de la capa de base aumenta, pero no hasta el punto de que ya no exhiba una temperatura de reblandecimiento fácilmente definible. De esta manera, la configuración abollonada se supone que se fija posteriormente. Exposiciones típicas de radiación

de haz de electrones oscilan entre aproximadamente 2 a 25 megarad. Sin embargo, si la capa 12 de base recibe una radiación excesiva de haz de electrones, la capa de base resulta excesivamente reticulada con la consiguiente pérdida de flexibilidad y potencial para volver a abollonar. Por tanto, la capa 12 de base, incluso después de la exposición a radiación, idealmente debería permanecer capaz de ser abollonada de nuevo, aunque a una temperatura un poco más alta que si la película de base no se hubiera irradiado.

La capa superficial 14 protectora yace sobre la capa 12 de base y puede estar adherida a ella, bien directamente o indirectamente. La expresión "indirectamente" quiere decir que otras capas se pueden intercalar entre la capa superficial 14 y la capa 12 de base. Importantemente, la capa superficial 14 se conforma a la configuración abollonada mantenida por la capa 12 de base, si bien conservando un espesor sustancialmente uniforme. La expresión "espesor sustancialmente uniforme" generalmente quiere decir que no existe una variación fácilmente observable en el espesor de la capa superficial cuando una microfotografía de la estructura total de capa de base/capa superficial, en corte transversal, se ve a simple vista con una ampliación de 62,5 aumentos. Más específicamente, el espesor general de la capa superficial no varía en más de aproximadamente 20 %, y preferiblemente no más de aproximadamente 15 %, suponiendo el uso de técnicas de fabricación de calidad previstas para proporcionar una capa superficial de espesor uniforme antes del abollonamiento. En las realizaciones más preferidas, el espesor en seco de la capa superficial 14, antes y después del abollonamiento, es sustancialmente el mismo, sobre la base de criterios de valoración descritos más arriba. Preferiblemente, el espesor en seco de la capa superficial 14 no es superior a aproximadamente 75 μm . Más preferiblemente no es superior a aproximadamente 50 μm , y lo más preferiblemente el espesor en seco de la capa superficial 14 es aproximadamente 5 a 25 μm .

Según se explica más completamente más abajo, el espesor de la capa superficial 14 permanece sustancialmente uniforme después del abollonamiento porque la capa superficial no reblandece significativamente durante el abollonamiento. Como resultado, la capa superficial 14, más bien que resultar abollonada, se conforma a la configuración abollonada que se imparte a la capa 12 de base. La expresión "se conforma" (o "conformable") significa que la capa superficial 14 repite o replica la configuración abollonada portata por la capa 12 de base, aunque manteniendo un espesor sustancialmente uniforme, preferiblemente un espesor sustancialmente igual a su espesor antes del abollonamiento, según se indica más arriba. Aunque se debería admitir que la capa superficial 14 necesariamente se debe estirar algo durante el abollonamiento, su espesor permanece sustancialmente uniforme sin experimentar un adelgazamiento o engrosamiento local a escala macroscópica.

La capa superficial 14 puede ser proporcionada por una variedad de materiales polímeros,

que incluye los que presentan una temperatura de reblandecimiento cuando se mide mediante el procedimiento de análisis termomecánico descrito más arriba. Tales polímeros son típicamente no reticulados o ligeramente reticulados. Son también útiles polímeros que convencionalmente no son considerados que presentan una temperatura de reblandecimiento por análisis termomecánico. Lo más deseablemente, la capa superficial 14 comprende un material a base de poliuretano.

Capas superficiales a base de poliuretano comprenden el producto de reacción de un poliisocianato y un material que contiene hidrógeno activo. Se pueden usar poliisocianatos alifáticos y aromáticos aunque se prefieren los primeros, especialmente si la película abollonada se prevé para aplicaciones exteriores. Poliisocianatos aromáticos útiles incluyen difenil-metano-4,4'-diisocianato, toluen-diisocianato, p-tetra-metil-xilen-diisocianato, y naftalen-diisocianato. Diisocianatos alifáticos apropiados se pueden elegir de isoforona - diisocianato, 1,6 - hexametileno - diisocianato, bis-(4-isocianato-ciclohexil)metano, y 1,4-ciclohexil-diisocianato.

Compuestos útiles que contienen hidrógeno activo incluyen poliéter-poliol, y, para aplicaciones exteriores más exigentes, poliéster-poliol, policarbonato-poliol y poliol poliacrílico, así como mezclas de cualesquiera de estos materiales. Naturalmente, los materiales de capas superficiales apropiados para uso exterior se pueden usar también para aplicaciones interiores.

Los poliuretanos a base de disolvente y dos componentes proporcionan capas superficiales útiles. Sistemas disolventes convencionales incluyen los que usan xileno, metil-isobutil-cetona, metilacetona, glicol-éteres tales como acetato del monoetiléter de propilenglicol y acetato del etiléter de dietilenglicol, así como combinaciones y mezclas de los materiales precedentes.

Sin embargo, se prefieren dispersiones acuosas de poliuretano debido a que son más compatibles con el ambiente que sus contrapartes a base de disolventes. Las dispersiones acuosas de poliuretano pueden contener algo de co-disolventes orgánicos. Se debería entender que el sistema reactivo que proporciona el "producto de reacción" de material de poliisocianato/hidrógeno activo para una dispersión acuosa de poliuretano puede incluir algo de dioles de cadena corta (por ejemplo, 1,4-butanodiol) y diaminas de cadena corta (por ejemplo, etilendiamina) como extendedores de cadena para modificar las propiedades de la capa superficial. Tales componentes están incluidos en el concepto de producto de reacción.

Capas superficiales a base de poliuretano que tienen utilidad en la invención (tanto para aplicaciones exteriores como interiores) incluyen mezclas de dispersiones de poliuretano/resina acrílica y mezclas de poliuretano/resina epoxídica acuosas. En estas mezclas, el componente de poliuretano predomina y proporciona una fase continua en la que están dispersados islas o microdominios del componente acrílico o epoxídico. El componente acrílico o epoxídico típicamente proporciona no más de aproximadamente 25 % a 30 %

de la capa superficial mezclada.

La capa superficial de poliuretano puede no estar reticulada, ligeramente reticulada o altamente reticulada. En general, cuando el grado de reticulación aumenta, la temperatura de reblandecimiento del material de la capa superficial aumenta correspondientemente, alcanzando eventualmente un estado en el que el material no se considera convencionalmente que tenga una temperatura de reblandecimiento por análisis termomecánico. La curva marcada "II" en la fig. 2 representa el análisis termomecánico (usando el procedimiento descrito más arriba para los materiales de las capas de base) de la capa superficial de poliuretano de base acuosa y ligeramente reticulado del ejemplo 3. Este material de la capa superficial tiene una temperatura de reblandecimiento de aproximadamente 205°C basado en la intersección de las prolongaciones tangenciales marcadas como "c" y "d". Por otro lado, la curva "III" en la fig. 3 ilustra el análisis termomecánico de la capa superficial de poliuretano con base disolvente de dos componentes y altamente reticulado del ejemplo 1 que no presenta una temperatura de reblandecimiento convencional.

Otro material de la capa superficial, útil para aplicaciones exteriores es una mezcla de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) y poli(metacrilato de metilo) (PMMA) que comprende 80% en peso de PVDF y 20% en peso de PMMA.

Preferiblemente, la capa superficial 14 es transparente y ópticamente clara con el fin de mejorar la visibilidad de la capa de base subyacente así como también cualesquiera capas de colores decorativos que se puedan incluir, según se discute más completamente más abajo. Sin embargo, la capa superficial puede estar pigmentada de la manera descrita para la capa 12 de base. La capa superficial 14 puede incorporar también diversos estabilizantes térmicos, estabilizantes de radiación ultravioleta, antioxidantes y similares, todo ello según se discute más arriba en relación con la capa 12 de base. La capa superficial 14 puede incluir además diversos agentes reguladores de flujo y otros adyuvantes de elaboración para facilitar el revestimiento de la capa superficial 14 sobre la capa 12 de base, si tal es el método de aplicación. En algunos casos, una capa superficial de poco brillo puede ser deseable estéticamente. En tales estructuras, un agente deslustrante, tal como sílice, se puede incorporar en la capa superficial 14.

Continuando la referencia a la fig. 1, la película abollonada 10 de varias capas puede comprender además, opcionalmente, una o más capas 20 y 22 de color. Las capas 20 y 22 de color se pueden usar solas, juntas o no usar ninguna. Además, aunque las capas 20 y 22 de color se ilustran cada una de ellas como que comprenden una sola capa, en realidad tales capas pueden comprender capas múltiples cada una de las cuales puede ser continua o discontinua, proporcionando por ello una variedad casi ilimitada de efectos decorativos estéticamente agradables. Las capas de color se pueden aplicar en virtualmente cualquier configuración, forma o diseño que incluyen caracteres

alfa-numéricos.

Típicamente, cada capa de color comprende un agente colorante dispersado en un vehículo o aglutinante apropiado que puede ser de base disolvente o, preferiblemente por razones ambientales, de salud, consumo de energía y de fabricación, de base acuosa. Agentes colorantes útiles son ampliamente variables e incluyen pigmentos orgánicos e inorgánicos, laminillas metálicas, materiales nacarados y colorantes, así como sus combinaciones. En una realización particularmente preferida, la capa de color comprende una tinta en la que un pigmento está dispersado en un aglutinante acuoso.

Las capas 20 y 22 de color pueden ser similares en cuanto a composición, aunque esto no se requiere. Si una capa de color está situada entre la capa 12 de base y la capa superficial 14 (tal como la capa 20 de color en la fig. 1), puede necesitar ser capaz de ser abollonada nuevamente de la misma manera que la capa 12 de base. Además, esta capa de color debería retener un aspecto de color uniforme subsiguiente al abollonamiento. Por otro lado, una capa de color que esté situada debajo de la capa 12 de base y que no esté abollonada (tal como la capa 22 de color en la fig. 1) puede ser más rígida.

Los espesores de las capas 20 y 22 de color pueden variar en un amplio intervalo siempre que la flexibilidad y la conformabilidad de la película 10 a una superficie no se vea afectada materialmente de manera adversa. Dentro de estas directrices, las capas de color pueden tener un espesor en seco por encima de aproximadamente 75 μm , aunque es más preferido un espesor en seco de aproximadamente 5 a 30 μm . Las capas 20 y 22 de color se pueden aplicar mediante muchas técnicas que incluyen impresión por serigrafía, revestimiento directo, estratificación por transferencia y similares.

La película 10 también puede incluir una capa decorativa 23 sobre la capa 12 de base. La capa decorativa 23 puede ser similar a las capas 20 y 22 de color o puede comprender una hoja delgada metálica (por ejemplo, aluminio) o un material retroreflectivo.

Con referencia, de nuevo, a la fig. 1, la película abollonada 10 de varias capas puede comprender además un adhesivo 24 para facilitar la aplicación de la película a un sustrato (no representado por separado en el dibujo) tal como la superficie de un vehículo motorizado. El adhesivo 24 puede ser suministrado por cualquiera de una amplia variedad de adhesivos convencionalmente empleados para unir artículos gráficos a una superficie. Adhesivos activados térmicamente y sensibles a la presión son particularmente útiles a este respecto. Se pueden utilizar adhesivos sensibles a la presión a base de acrilatos, caucho natural, copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, y adhesivos a base de silicona tales como poli-dimetil-siloxano y poli-metil-fenil-siloxano. Adhesivos útiles en la invención pueden incorporar aditivos tales como vidrio molido, dióxido de titanio, sílice, bolas de vidrio, ceras, agentes de pegajosidad, termoplásticos de

bajo peso molecular, especies oligómeras, plastificantes, pigmentos, laminillas metálicas, polvos metálicos, etc. que no afecten materialmente de manera adversa la capacidad del adhesivo para unir la película 10 a una superficie. Típicos espesores del adhesivo oscilan de 25 a 50 μm . El adhesivo puede ser capaz de reposición.

Además, aunque no representado por separado en los dibujos, la película abollonada 10 de varias capas puede incluir además una o más capas de unión entre capas adyacentes diferentes de la estructura. Capas de unión se pueden incorporar para mejorar la adhesión entre capas adyacentes diferentes en el caso de que haya insuficiente adhesión entre ellas. Materiales para capas de unión se pueden aplicar por revestimiento sobre capas previamente formadas o proporcionadas que comprende la película 10 o se pueden co-extruir con ellos, dependiendo del medio particular de fabricar la película. Materiales para capas de unión apropiados incluyen anhídridos maleicos injertados sobre polipropileno, copolímeros de etileno-ácido acrílico, poliuretanos, copolímeros de etileno/alcohol vinílico, y melamina-resinas acrílicas. Alternativamente, la adhesión entre capas adyacentes de la película 10 se puede promover a través de diversos tratamientos de oxigenación tales como descarga en corona y exposición a plasma. En tales casos, la inclusión adicional de capas de unión puede ser innecesaria.

En un procedimiento de fabricación típico, la capa 12 de base de materiales y dimensión apropiados es colada, soplada, extruida o calandrada. Capas de unión se pueden proporcionar sobre una o ambas superficies mayores de la capa 12 de base si se desea. Alternativamente o en combinación con capas de unión, se pueden aplicar tratamientos de oxigenación a una o ambas superficies de la capa 12 de base.

Subsiguientemente, una o más capas continuas o discontinuas se pueden proporcionar sobre una o ambas superficies mayores de la capa 12 de base, dependiendo de los efectos decorativos que se deseen. Las capas de color se pueden aplicar por revestimiento, impresión por serigrafía, estratificación por transferencia y otras técnicas similares. Si se desea, se pueden añadir otras capas decorativas. El adhesivo 24 se puede aplicar, luego, a la capa 12 de base (o capa 22 de color o capa decorativa 23, si ésta se incluye) mediante revestimiento, estratificación por transferencia y similar. (Capas de unión y/o tratamientos de oxigenación se pueden usar cuando se necesiten). Típicamente, la superficie expuesta del adhesivo 24 está protegida por un forro de desprendimiento (no representado por separado en los dibujos), tal como una película de polímero o de papel revestida de silicona. La capa superficial 14 protectora se aplica por revestimiento, estratificación por transferencia, o de otra manera, a la capa 12 de base (o capa 20 de color si ésta se incluye) usando cualesquiera capas de unión apropiadas cuando sean necesarias. La capa superficial se polimeriza antes del abollonamiento. El orden en el que las diversas capas se ensamblan puede variarse.

Después de la aplicación de la capa superficial

14 protectora, la película 10 se puede abollonar para proporcionar virtualmente cualquier configuración decorativa que se desee. Técnicas de abollonamiento termomecánico y por alta frecuencia se pueden usar para impartir acabados lisos, en relieve, rebajados, mate, o brillantes en una multitud virtualmente ilimitada de configuraciones tales como aspectos como de papel pergamino, limpiado con chorro de arena, imitación de cuero, marroquinado, granulado, o rayado. Además, leyendas, logotipos y mensajes de información que comprenden cualquier disposición de caracteres alfa-numéricos se pueden abollonar en una capa de base que se ha proporcionado previamente con una configuración de fondo totalmente abollonada o que no se ha abollonado previamente.

Más específicamente, la película 10 de varias capas se abollona a una temperatura que refleja las propiedades termomecánicas y químicas individuales de la capa 12 de base y de la capa superficial 14. Por tanto, la temperatura de abollonamiento debería ser mayor que la temperatura de reblandecimiento del material que comprende la capa 12 de base (a fin de proporcionar la capa de base con una configuración abollonada aceptable), pero menor que la temperatura de descomposición o de degradación de la capa 12 de base (a fin de preservar la integridad del material). Importante, la temperatura de abollonamiento también debería ser menor que la temperatura de reblandecimiento del material que comprende la capa superficial 14 a fin de permitir que la capa superficial se conforme a la configuración abollonada en la capa 12 de base sin experimentar cualquier cambio sustancial en el espesor. Sin embargo, según se sugiere más arriba, algunos materiales para capas superficiales útiles en la invención no presentan temperatura de reblandecimiento. Para tales materiales, la temperatura de abollonamiento debería ser menor que la temperatura de descomposición o degradación.

Por tanto, como se explica más completamente más arriba, la capa superficial 14, al tiempo que repite o replica la configuración abollonada portada por la capa 12 de base, retiene un espesor sustancialmente uniforme de lado a lado y ella misma no está abollonada. Puesto que la capa superficial 14 tiene un espesor sustancialmente uniforme, protege uniformemente la capa 12 de base subyacente contra la abrasión, exposición química y los agentes atmosféricos.

Ventajosamente, la capa 12 de base se puede reblandecer reversiblemente. Por consiguiente, después de la realización de una primera etapa de abollonamiento, la película se puede volver a abollonar a fin de proporcionar, por ejemplo, una leyenda o logotipo troquelados en caliente sobre una porción de la película 10, estando los subsiguientes leyenda o logotipo circundados por una configuración de fondo totalmente abollonada que se proporcionó durante la primera etapa de abollonamiento. En una situación más extrema, la abollonadura originalmente aplicada se podría separar calentando la película 10 a la temperatura de abollonamiento, causando con ello que la

capa 12 de base reblandezca y se separe de la configuración abollonada.

Aunque se debería comprender que la temperatura de abollonamiento particular depende sustancialmente de las características físicas y químicas de las diversas capas que comprende la película 10, se ha demostrado que una temperatura de aproximadamente 160°C es particularmente útil. Con referencia a la combinación capa de base/capa superficial presentada en la fig. 2, la temperatura de abollonamiento (es decir, la temperatura en la superficie de la película) idealmente debería estar entre aproximadamente 95°C y 205°C, y más preferiblemente entre aproximadamente 140°C y 165°C. Con referencia a la combinación capa de base/capa superficial presentada en la fig. 3, la temperatura de abollonamiento debería ser mayor que 95°C pero menor que la temperatura de descomposición del material para las capas de base.

En general, las temperaturas más altas dan lugar a abollonamiento más fácil. A este respecto, la presencia de la capa superficial 14 es particularmente ventajosa. La capa superficial 14 protege la capa 12 de base subyacente durante el abollonamiento y permite que el abollonamiento se lleve a cabo a una temperatura más alta que, de otra manera, podría ser posible si la capa 12 de base se proporcionara sola.

Una vez que la película 10 ha sido provista con la(s) configuración(es) abollonada(s) deseada(s), se pueden incorporar peculiaridades decorativas adicionales tales como asegurando una gema como distintivo o emblema, del tipo sugerido en la Patente de EE.UU. de Nueva Emisión núm. 33.175 (Waugh), a la capa superficial 14. En este punto, la película está lista para aplicación a un sustrato.

El sustrato puede ser plano o tener una superficie contorneada y compleja en tres dimensiones. Para aplicación a estas últimas superficies complejas, la película 10 necesita estar suficientemente flexible para conformarse a ellas sin deslaminarse o despegarse. La flexibilidad requerida real debería depender, en gran parte, de la naturaleza de la superficie del sustrato. Algunas superficies comunes encontradas en la industria automotriz incluye letreros en parachoques, soportes de columna, paneles oscilantes, cubrevolante, tableros de puertas, puertas del maletero y capó, alojamiento de espejo, guardabarros, alfombrillas, umbrales de puertas, etc. La película 10 típicamente incluye la capa 24 de adhesivo que convencionalmente está protegida por un forro de desprendimiento separable. La película 10 se aplica al sustrato, preferiblemente en un solo movimiento continuo, separando simultáneamente el forro de desprendimiento y aplicando la película 10 de una manera suave y plana. La película 10 se puede poner plana con rodillo de goma para separar el aire atrapado y proporcionar una buena unión adhesiva con el sustrato subyacente.

Películas abollonadas de acuerdo con la invención se pueden aplicar a una amplia variedad de artículos que incluyen automóviles, camiones, motocicletas, trenes, aeroplanos, vehículos ma-

rin y trineos motorizados. Sin embargo, la película no está limitada a montajes de vehículos y se puede usar en cualquier parte en la que se desee un artículo abollonado decorativo, funcional o de información, incluyendo tanto ambientes interiores como exteriores.

Para usos interiores, la capa superficial 14 protectora se puede formular para impartir propiedades de protección de superficies interiores a la película de varias capas. Según se sugiere más arriba, materiales a base de poliuretano que comprenden el producto de reacción de diisocianatos aromáticos y poliéter-poliolios son útiles a este respecto. La expresión "propiedades de protección de superficies interiores" quiere decir resistencia al desgaste y que la película no cambiará apreciablemente su aspecto o adhesión cuando se someta a disoluciones para limpieza en interiores, a alimentos, cosméticos, grasas, aceites y plastificantes.

Con formulación apropiada de la capa superficial 14, la película 10 es particularmente apropiada para uso en ambientes exteriores. Tales artículos se exponen a una amplia variedad de condiciones severas y nocivas, tales como factores atmosféricos, productos químicos y abrasión. Las capas superficiales a base de poliuretano que comprenden el producto de reacción de diisocianatos alifáticos y poliésteres-poliolios, policarbonato-poliolios o resinas poliacrílicas-poliolios son útiles a este respecto debido a su capacidad para proporcionar resistencia a la intemperie, química y abrasión al tiempo que permanecen flexibles.

Por consiguiente, los materiales para capas de base que hasta ahora se excluyeron ampliamente de aplicaciones exteriores debido a su limitada resistencia a los agentes atmosféricos, exposición a productos químicos y abrasión se pueden usar ahora con éxito en tales montajes. Además, las anteriores películas de calidad para exteriores con frecuencia estaban limitadas a aplicaciones verticales (por ejemplo, soportes de columna) debido a la reducida exposición a la intemperie soportada por estas superficies. Tales películas se pueden usar ahora con éxito en aplicaciones horizontales tales como tapas de capó y de techo.

Los ensayos siguientes se pueden usar para evaluar la utilidad de películas abollonadas de varias capas de acuerdo con la invención en ambientes exteriores, especialmente en unión con vehículos motorizados. Estos ensayos son análogos a muchos que han sido adoptados o desarrollados por importantes fabricantes de automóviles. Sin embargo, una película que no consigue pasar cada uno de los ensayos puede ser apropiada todavía para uso al exterior, dependiendo de las exigencias para una aplicación dada y las normas que se han establecido por un usuario final particular. Excepto los criterios alternativos sugeridos más abajo, una película abollonada de varias capas se considera que ha pasado un ensayo particular si no muestra efectos indeseables que incluyen deterioro superficial, contracción excesiva, deslaminación, levantamiento de bordes, cambio de brillo o de color, pérdida de adhesión, y agrietamiento o fisuración. Necesariamente, los resultados de

estos ensayos son algo subjetivos, pero tales ensayos se han usado durante mucho tiempo en la industria del automóvil para caracterizar la duración al exterior y las observaciones deberían ser compatibles con los estándares que se han llegado a admitir.

En cada ensayo, la película abollonada de varias capas incluye un adhesivo sensible a la presión (típicamente, un espesor de aproximadamente 25 a 51 μm) para unir una muestra de la película abollonada de varias capas a un sustrato de ensayo. La naturaleza del sustrato de ensayo (su material de construcción, ya sea pintado, imprimado, etc.) se especifica típicamente por el usuario final de la película de varias capas, aunque se puede usar cualquier sustrato de ensayo especificado por un fabricante de automóviles. Convencionalmente, los sustratos de ensayo son de un tamaño de aproximadamente 30,5 cm x 10,2 cm, siendo la muestra de la película abollonada de varias capas de 8,9 cm x 8,9 cm, excepto según se sugiere más abajo. Una vez que la muestra se ha aplicado firmemente al sustrato de ensayo, el panel resultante se pre-acondiciona durante 24 horas en condiciones ambientales [$23^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, $50\% \pm 5\%$ de humedad relativa (H.R.)]. Todos los ensayos se llevan a cabo en condiciones ambientales a no ser que se indiquen de otra manera. Además, todos los paneles se someten a un período de recuperación de 24 horas en condiciones ambientales a la conclusión del ensayo y antes de tomar nota de las observaciones.

Los ensayos siguientes no están enumerados en ningún orden particular.

Envejecimiento térmico

Los paneles se exponen durante 168 horas a $80^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en una estufa con circulación de aire.

Estabilidad dimensional

Una muestra de película debe exhibir una contracción de no más de 1,0% (más preferiblemente, una contracción de no más de 0,5%) en dirección longitudinal después de exposición durante 30 minutos a $120^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ en una estufa de convección mecánica. Las dimensiones de la muestra se miden antes y después de exposición, teniendo la muestra inicial las dimensiones de 2,54 cm x 20 cm.

Resistencia a la humedad

Un panel se expone durante 168 horas a $38^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ y $99 \pm 1\%$ de H.R.

Ciclo térmico/ambiental

Un panel se expone a 2 ciclos consecutivos, comprendiendo cada ciclo: (i) 72 horas a 80°C , (ii) 24 horas a 38°C y $99 \pm 1\%$ de H.R., (iii) 7 horas a -30°C , (iv) 17 horas a 38°C y $99 \pm 1\%$ de H.R., (v) 7 horas a 80°C , (vi) 24 horas a 38°C y $99 \pm 1\%$ de H.R., y (vii) 17 horas a -30°C .

Resistencia a grava

Un panel, una vez que se ha completado el ciclo térmico/ambiental descrito más arriba, se somete a ensayo de acuerdo con SAE J400, enero 1985 ("Test for Chip Resistance of Surface Coatings") y se evalúa usando la escala de clasificación de SAE J400. No debería haber evidencia de atravesar a través de la película al sustrato de

ensayo.

Resistencia al impacto

1. *En condiciones ambientales*

Un panel, una vez que ha completado el ciclo térmico/ambiental descrito más arriba, y sin pre-acondicionamiento adicional, se somete a impacto de 2,7 Julios con un Gardner Impact Tester.

2. *A -30°C*

Un panel se acondiciona a -30°C durante 4 horas y después se somete a impacto de 2,7 Julios con un Gardner Impact Tester.

Ensayo acelerado de resistencia a la intemperie

La resistencia a los agentes atmosféricos (es decir, si una película abollonada de varias capas es "resistente a la intemperie" (según se usa este término en la presente memoria descriptiva) se puede medir de acuerdo con SAE J1960, junio 89 (G-26, Tipo BH) "Accelerated Exposure of Automotive Exterior Materials Using a Controlled Irradiance Water Cooled Xenon Arc Apparatus" que proporciona intemperismo acelerado por exposición a lámpara de xenón durante 2.000 horas. El ensayo usa 2.640 kilojulios/ m^2 de energía de exposición a 340 nm.

Resistencia a la abrasión

La "resistencia a la abrasión" según los términos que se usan en la presente memoria descriptiva se puede evaluar sometiendo la película abollonada de varias capas a un Teledyne Taber Abraser (Teledyne, Inc.) provisto con una rueda de abrasión CS-17 que lleva una carga de 500 g por cabeza de acuerdo con SAE J1847.

Preferiblemente, la película no exhibe nada de desgaste que pasa a través al sustrato de ensayo después de 200 ciclos.

Una película abollonada de varias capas de la invención se puede considerar "resistente a la exposición química" (es decir, que tiene "resistencia química") en los términos que se usan en la presente memoria descriptiva si pasa los ensayos de niebla salina, resistencia a combustibles, resistencia a ácidos, resistencia a disolventes y resistencia a encerar/desencerar descritos más abajo.

Niebla salina

La resistencia a una niebla salina enérgica se determina rociando un panel con una disolución de sal al 5% a 35°C durante 168 horas.

Resistencia a combustibles

1. *Ensayo de inmersión*

Un panel se sumerge 10 veces durante períodos de 10 segundos con un período de evaporación de 20 segundos entre inmersiones en combustible de motor diesel y gasolina sin plomo.

2. *Resistencia a la abrasión suave*

Un panel (muestra de película abollonada de 5,1 cm x 12,7 cm de tamaño) se monta en un frictómetro de la American Association of Textile Chemists and Colorists (A.A.T.C.C.) (véase A.A.T.C.C Test Method 8-1972) y se expone separadamente a combustible de motor diesel y a gasolina sin plomo. Un paño de ensayo a base de algodón (especificado en el ensayo de A.A.T.C.C) usado para frotar la muestra de película se empapa en el fluido de ensayo antes de comenzar la evaluación. En el ensayo se hace uso de un total

de 6 ciclos de frotamiento y una carga de 900 gramos.

Resistencia a ácidos

3 gotas de HCl 0,1 N se colocan sobre la muestra, cubierta con un vidrio de reloj, y se calienta durante 30 minutos a 38°C en una estufa con circulación de aire. El panel se deja enfriar y luego se enjuaga. El panel se compara con un panel de control no acidificado y no calentado.

Resistencia a disolventes

Una muestra de la película abollonada (51 cm x 12,7 cm) se monta en un frictómetro de A.A.-T.C.C. y se expone separadamente a cada uno de los siguientes fluidos: (i) disolvente para lavar parabrisas [isopropanol/agua: 1/1 (volumen:volumen)], (ii) anticongelante (por ejemplo, etilenglicol), (iii) detergente para lavar automóviles (por ejemplo, Pril al 1%), (iv) aceite (SAE 20), y (v) combustible para motor diesel no. 2. Después de un período de penetración de 60 segundos, el panel se frota durante 25 ciclos de acuerdo con el Método de Ensayo 8-1972 de A.A.T.C.C., Wet Crocking Test.

Resistencia a encerar/desencerar

Una cera para automóviles se aplica a la muestra que luego se almacena durante 72 horas en condiciones ambientales. La cera se separa usando un agente de desencerar y una esponja después de dejar que el agente de desencerar penetra la superficie de la muestra durante aproximadamente 5 a 10 minutos. La muestra se enjuaga luego con agua desionizada caliente y se seca frotando con un paño suave.

La invención se apreciará más completamente con referencia a las siguientes ejemplos no limitativos en los que todas las partes se refieren a partes en peso.

Ejemplo 1

Una capa superficial derivada de un poliuretano reticulado, con base disolvente y dos componentes se preparó de acuerdo con la formulación presentada en la Tabla 1 más abajo. 100 partes de la formulación de la Tabla 1 se mezclaron subsiguientemente con 40 partes de un diisocianato alifático (Desmodur^R N-75 de Miles) y 30 partes de carbitol-acetato. Esta formulación de capa superficial se aplicó luego por revestimiento, en un espesor en seco sustancialmente uniforme de aproximadamente 11 μm, sobre una capa de base transparente de 254 μm de espesor proporcionada por una resina ionómera Surlyn^R-1855 extruida, que es un copolímero de etileno-ácido metacrílico (DuPont). La capa de base incluía el paquete de estabilización frente a la radiación ultravioleta recomendado por el fabricante. Una capa de adhesivo de acrilato sensible a la presión de 51 μm de espesor se aplicó por revestimiento sobre un forro de desprendimiento de papel y se estratificó por transferencia con la superficie expuesta de la capa de base haciendo pasar los dos entre un par de cilindros de presión. El forro de desprendimiento se añadió para proteger la capa de adhesivo. Las dos superficies mayores de la capa de base expuesta se han sometido a tratamiento de descarga en corona, antes de la aplicación de la capa superficial y la capa de adhesivo, con una

potencia neta de 325 Julios/segundo y una velocidad de línea de 10 centímetros/segundo. La película se abollonó por alta frecuencia usando una prensa Thermatron de 6 kilovatios con un reglaje de potencia de 95 %, una presión de 0,49 MPa, un tiempo de conformación de 7 segundos y un tiempo de enfriamiento de 7 segundos. Una hoja de transferencia térmica, a base de PVC, sensible a alta frecuencia y de aproximadamente 254 μm de espesor se situó debajo del forro de desprendimiento para facilitar el abollonamiento. Una muestra no abollonada de la película se evaluó luego de acuerdo con los ensayos descritos más arriba con los resultados presentados más abajo en la Tabla 5.

TABLA 1

Componente	Partes
Poliéster-poliol (disponible de Miles como Desmophen ^R 670)	47,5
Acrílico-poliol (Acryloid ^R AU608S, disponible de Rohm & Hass)	26,4
Absorbente de radiación ultravioleta (Uvinul ^R N539 UVA, disponible de BASF AG)	1,4
Estabilizante de radiación ultravioleta (Tinuvin ^R 292, disponible de Ciba Geigy)	0,9
Tensioactivo fluorocarbonado (FC ^R -430, disponible de 3M Company)	0,3
Acetato-butirato de celulosa (CAB ^R 381-0,1, disponible de Eastman Chemicals)	2,0
Disolvente (carbitol-acetato)	19,7
Regulador de flujo (Multiflow ^R de Monsanto)	1,8

Ejemplo 2

Una dispersión acuosa de poliuretano/resina acrílica, ligeramente reticulada, útil como capa superficial de poco brillo en las películas de la invención, se preparó de acuerdo con la formulación presentada más abajo en la Tabla 2. Esta formulación se aplicó por revestimiento, con un espesor sustancialmente uniforme de 10 μm, sobre una capa de base extruida a partir de resina ionómera Surlyn^R-1705 (DuPont), que es un copolímero de etileno-ácido metacrílico, de 318 μm de espesor. La capa de base estaba pigmentada de negro incluyendo 0,6 % en peso de negro de carbono en la resina ionómera. Se incluyeron un paquete de estabilizante de radiación ultravioleta similar al recomendado por el fabricante de la resina de capa de base y que comprende un par de absorbentes de radiación ultravioleta, un estabilizante de luz de amina estéricamente impedida, y un antioxidante. La superficie expuesta de la capa de base se trató con descarga en corona a una exposición de energía total de 0,5 Julios/centímetro cuadrado, y un adhesivo acrílico sensible a la presión de 25 μm de espesor se estratificó con ella usando un par de cilindros de presión calientes.

TABLA 2

Componente	Partes
Dispersión acuosa de poliuretano (Neorez ^R XR-9679, disponible de ICI)	57,6
Emulsión acrílica acuosa (Neocryl ^R A-601, disponible de ICI)	16,6
Absorbente de radiación ultravioleta (Uvinul ^R N539 UVA)	0,8
Estabilizante de radiación ultravioleta (Tinuvín ^R 123, disponible de Ciba-Geigy)	0,3
Agente deslustrante de sílice (OK ^R -412, disponible de Degussa, AG)	3,0
Agente de reticulación (Neocryl ^R CX-100, disponible de ICI)	0,9
Disolvente (butil-carbitol)	20,8

La película de varias capas se abollonó termomecánicamente a la temperatura de 155°C y una presión de aproximadamente 10 a 30 MPa. Luego se evaluó la capacidad de la película en aplicaciones exteriores de acuerdo con los procedimientos descritos más arriba y con los resultados presentados más abajo en la Tabla 5. Sin embargo, después de la exposición a condiciones de intemperie natural, la película presentaba un indeseable material pulverulento blanco sobre su superficie. El polvo blanco se podría limpiar fácilmente con cepillo.

Ejemplo 3

El ejemplo 3 ilustra la preparación de una película abollonada de varias capas de acuerdo con la invención y que comprende además una capa de color interpuesta entre la capa de base y la capa superficial. La capa de color era una tinta azul nacarada preparada de acuerdo con la formulación presentada más abajo en la Tabla 3. Una versión no pigmentada de la capa de base del ejemplo 2 se trató con descarga en corona a una exposición de 0,5 Julios/cm² y se proveyó con un adhesivo de acrilato sensible a la presión de 51 μm de espesor que se estratificó con ella. La capa de color se aplicó por revestimiento con un espesor en seco sustancialmente uniforme de aproximadamente 25 μm, sobre la superficie de la capa de base que no comprendía adhesivo. Una dispersión acuosa de poliuretano ligeramente reticulada, útil como capa superficial en la invención se preparó de acuerdo con la formulación presentada más abajo en la Tabla 4. La capa superficial se aplicó por revestimiento sobre la capa de color con un espesor en seco sustancialmente uniforme de aproximadamente 16 μm.

La película del ejemplo 3 se abollonó, luego, termomecánicamente a la temperatura de 151°C y a la presión de 10 MPa. La película abollonada se calentó después a la temperatura de 135°C, que dió lugar al reblandecimiento de la película y pérdida de la configuración abollonada. La misma película se abollonó luego por alta frecuencia usando las condiciones del ejemplo 1 demostrando con ello que las películas abollonadas de varias capas de la invención se pueden

abollonar nuevamente. La característica de poderse abollonar de nuevo de las películas de la invención se demostró también abollonando termomecánicamente la película del ejemplo 3 a la temperatura de 151°C y a la presión de 10 MPa para proporcionar una primera configuración abollonada. La película abollonada se volvió a abollonar después por alta frecuencia según se describe más arriba para proveer la película con simultáneas primera y segunda configuraciones abollonadas que eran diferentes.

La durabilidad al exterior de la primera película abollonada termomecánicamente se sometió luego a ensayo de acuerdo con los ensayos descritos más arriba y con los resultados presentados más abajo en la Tabla 5.

TABLA 3

Componente	Partes
Aglutinante acuoso de pigmento (Adcote ^R -50T983 de Morton International)	65,3
Agente de reticulación (Bacote ^R -20 de Magnesium Elektron, Inc.)	1,6
Tensioactivo (Surfynol ^R -104PA de Air Product)	1,3
Disolvente (butil-cellosolve)	1,0
Disolvente (Butil-carbitol)	0,5
Texanol ^R (disolvente disponible de Eastman Chemical)	1,3
Estabilizante de radiación ultravioleta (Tinuvín ^R -123)	0,1
Absorbente de radiación ultravioleta (Tinuvín ^R -1130) (Ciba Geigy)	0,3
Desespumante (Byk ^R -o24 de BYK Chemie)	0,6
Pigmento azul (Aqualour ^R UB-17 azul de Penn Color)	22,0
Material nacarado (Mearlin ^R 139V de Mearl Co.)	2,0
Agua desionizada	4,0

TABLA 4

Componente	Partes
Dispersión acuosa de poliuretano (Neorez ^R X-9679)	81,0
Absorbente de radiación ultravioleta (Uvinul ^R N539 UVA)	0,9
Estabilizante de radiación ultravioleta (Tinuvín ^R 123)	0,3
Disolvente (Butil-carbitol)	8,4
Agente de flujo (Triton ^R GR-7M de Union Carbide)	0,3
Desespumante (Byk ^R -025 de BYK Chemie)	0,3
Agente de reticulación (Neocryl ^R CX-100)	1,2
Agua desionizada	7,6

TABLA 5

Ensayo	Ejemplo		
	1	2	3
Envejecimiento térmico	Pasa	Pasa	Pasa
Estabilidad dimensional	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a la humedad	Pasa	Pasa	Pasa
Ciclo térmico/ambiental	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia Grava	Pasa	Pasa	N.D.
Impacto: - a - 30°C - en condiciones ambientales	N.E.	Pasa	N.D.
Niebla salina	Pasa	Pasa	Pasa
Resistencia a combustibles	Pasa	Pasa	Pasa
Intemperismo acelerado	N.E.	600 horas *	N.D.

TABLA 5 (Cont.)

Ensayo	Ejemplo		
	1	2	3
Resistencia a ácidos	Pasa	Pasa	N.D.
Resistencia a disolventes	N.E.	Pasa	N.D.
Resistencia a la abrasión	N.D.	Pasa	Pasa
Resistencia a encerar/- desencerar	N.E.	Pasa	N.D.

N.D. = Dato no disponible

N.E. = No ensayado

* = Dato no disponible por encima de aproximadamente 600 horas de ensayo. Después de 600 horas de ensayo, la película no había fallado.

REIVINDICACIONES

1. Una película abollonada de varias capas, que comprende:

- a) una capa abollonada de base, que comprende ionómeros de base ácida; y
- b) una capa superficial protectora conformable y de espesor sustancialmente uniforme, que se extiende sobre la capa de base;

en la que, la capa de base se puede abollonar de nuevo termomecánicamente o por alta frecuencia.

2. Una película abollonada de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa abollonada de base tiene una primera configuración abollonada y una segunda configuración abollonada diferente de la primera configuración abollonada.

3. Una película abollonada de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de base tiene una temperatura de reblandecimiento superior a 80°C.

4. Una película abollonada de varias capas de acuerdo con la reivindicación 3, en la que la capa de base tiene una temperatura de reblandecimiento superior a 120°C.

5. Una película abollonada de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa de base es un ionómero de copolímero de etileno/ácido acrílico o un ionómero de copolímero de etileno/ácido metacrílico.

6. Una película abollonada de varias capas de

acuerdo con la reivindicación 1, en la que la capa superficial protectora es un material a base de poliuretano.

7. Una película abollonada de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende, además, al menos una capa de color debajo de la capa superficial protectora.

8. Un método de preparar una película abollonada de varias capas, que comprende una capa abollonada de base y una capa superficial protectora superpuesta, comprendiendo el método las etapas de:

- a) proporcionar una capa de base que comprende ionómeros de base ácida;
- b) aplicar una capa superficial polimerizada, de espesor sustancialmente uniforme, a la capa de base; y
- c) abollonar la capa de base para proporcionar una primera configuración abollonada al tiempo que retiene una capa superficial de espesor sustancialmente uniforme.

9. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, en el que la capa de base se abollona a una temperatura de aproximadamente 95°C a 205°C.

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende la etapa adicional de abollonar de nuevo la capa de base para proporcionar una segunda configuración abollonada con la primera configuración abollonada.

NOTA INFORMATIVA: Conforme a la reserva del art. 167.2 del Convenio de Patentes Europeas (CPE) y a la Disposición Transitoria del RD 2424/1986, de 10 de octubre, relativo a la aplicación del Convenio de Patente Europea, las patentes europeas que designen a España y solicitadas antes del 7-10-1992, no producirán ningún efecto en España en la medida en que confieran protección a productos químicos y farmacéuticos como tales.

Esta información no prejuzga que la patente esté o no incluida en la mencionada reserva.

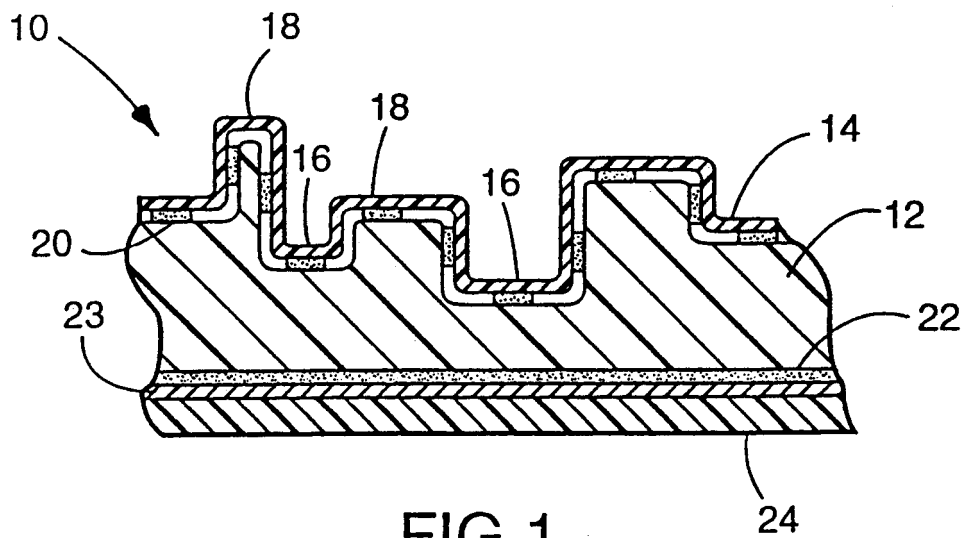


FIG.1

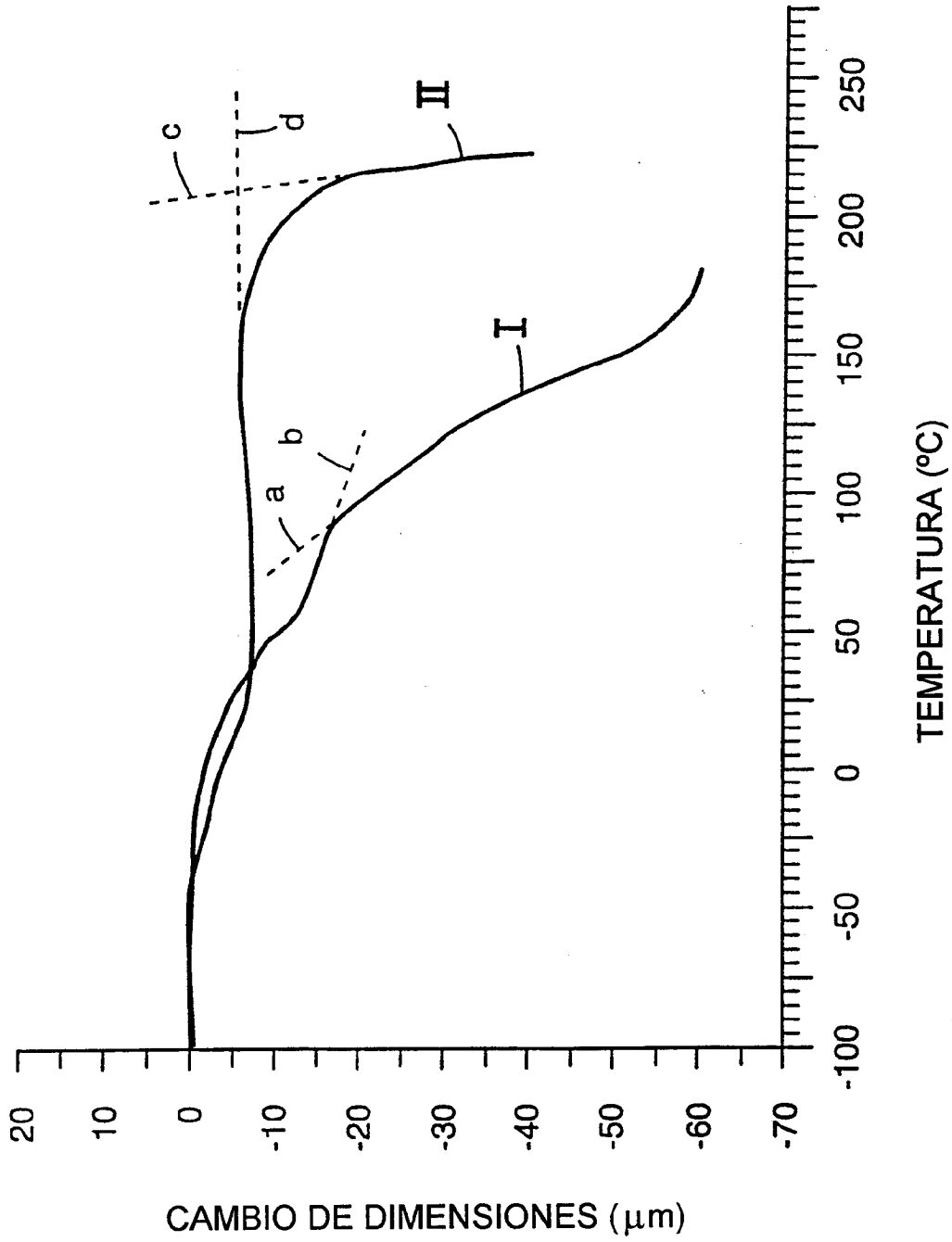


FIG.2

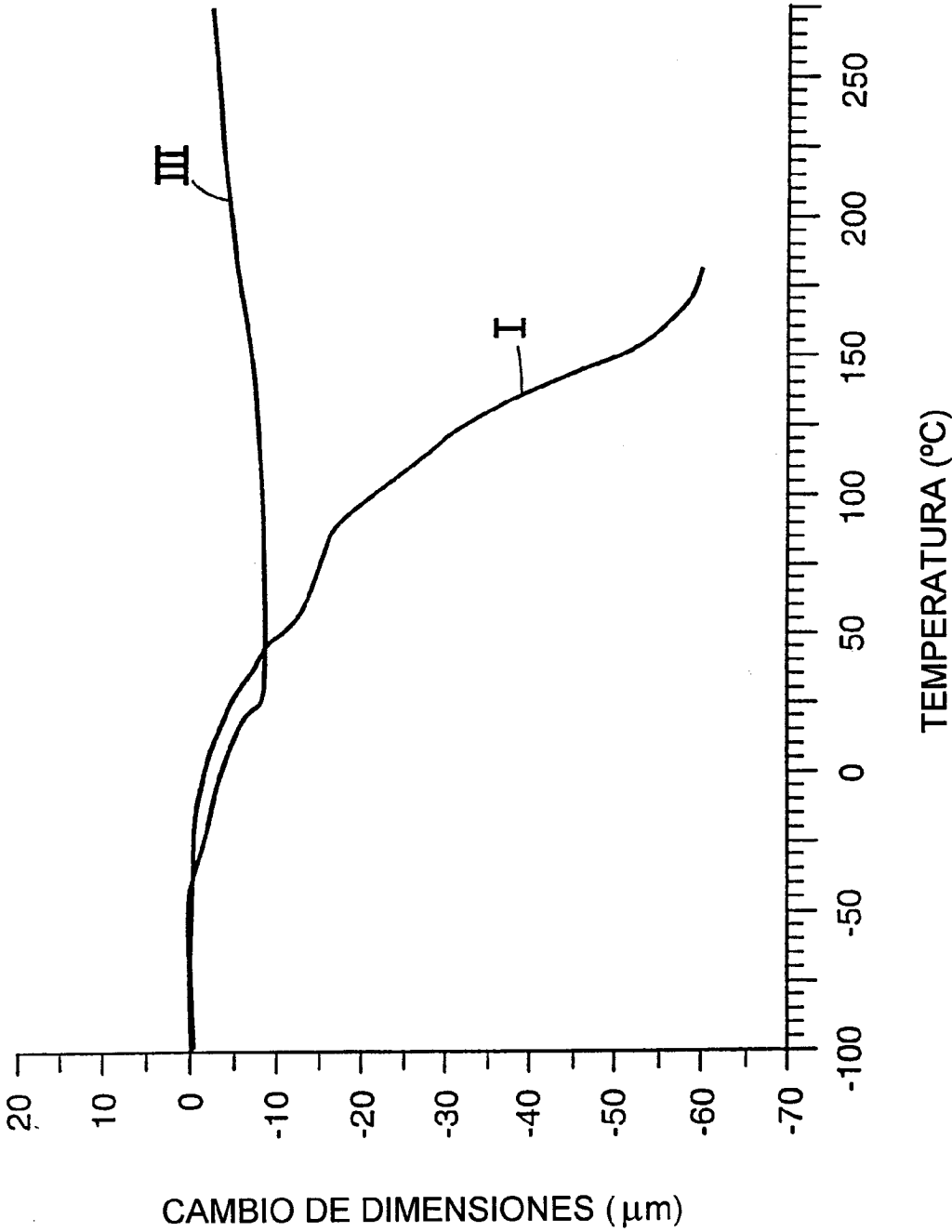


FIG.3