

## **FORMULACION DE CAPA SUPERIOR PARA IMPRESIÓN DIGITAL**

### **REFERENCIA CRUZADA A SOLICITUDES DE PATENTE RELACIONADAS**

La presente solicitud reivindica beneficio sobre la solicitud provisional de  
5 Estados Unidos Nº 61/992.938, presentada el 14 de mayo de 2014, que se  
incorpora en el presente documento por referencia en su totalidad.

### **CAMPO**

La presente materia objeto se refiere a capas superiores, métodos de  
formar y / o depositar formulaciones de capa superior y a las películas o  
10 sustratos recubiertas resultantes.

### **ANTECEDENTES**

La tinta piezoeléctrica depositada, o más habitualmente conocida como  
impresión de chorro de tinta, ha sufrido varias fases de evolución a lo largo de  
las últimas décadas. La tecnología de impresión con disolvente completa ha  
15 sido un caballo de batalla en la industria para operaciones a gran escala, pero  
ha dejado pocas oportunidades para las necesidades a una escala menor. A  
medida que las tecnologías de tintas más nuevas han abordado las  
necesidades de estos ciclos de impresión más cortos y a menor escala, tales  
como tintas de impresión curadas con UV, disolvente suave (Ecosolvent) y  
20 tintas de látex; la película de PVC organisol fundida sin modificar no ha podido  
cumplir las demandas actuales de la industria. Los problemas con la calidad  
desigual de impresión, la densidad de la tinta y la vida útil acortada han creado  
la necesidad de una capa superior funcional para hacer frente a la química de  
superficie de las películas en constante cambio. La capa de acabado debería  
25 proporcionar capacidad de impresión y una mayor resistencia a la intemperie a  
las películas recubiertas resultantes.

Las capas superiores funcionales están diseñadas tradicionalmente para  
agregar funcionalidad a una película extruida, soplada o calandrada de bajo  
coste. El uso de capas superiores para la película de PVC organisol fundida se  
30 ha hecho popular, dado que las tecnologías de impresión más modernas y  
veloces requieren química de superficie equilibrada y homogénea para imprimir  
de forma coherente. Aunque remedian diversos defectos de las películas, las  
capas superiores no deben crear problemas. Este es un factor crítico a la hora  
de elegir las resinas y aditivos de las que se compone la capa superior. Al

elegir entre las químicas de polímero transmitidos por el agua y disolvente, se debe considerar el uso final. Mientras que las capas superiores a base de agua pueden proporcionar emisiones bajas o nulas de compuestos orgánicos volátiles (COV), su durabilidad y costes deben sopesarse frente a los requisitos de uso final. Una fabricación consistente también debe tenerse en cuenta, dado que las capas superiores a base de agua requieren etapas de fabricación tediosas y lentas para prepararse adecuadamente para el recubrimiento.

Si bien las capas superiores a base disolvente por lo general no cumplen los requisitos de COV, se fabrican fácilmente en configuraciones de rodillo inverso y sus disolventes evaporados se pueden convertir de forma segura en dióxido de carbono mediante oxidantes térmicos. Los recubrimientos a base de disolventes sólidos superiores se benefician tanto de estar totalmente solvatados, al tiempo que reducen las emisiones de dióxido de carbono resultantes en la fabricación. Aunque los recubrimientos de COV bajos emiten un contenido menor de COV durante el secado en un aplicador de recubrimiento, se requiere más gas natural para calentar los hornos. Los modernos aplicadores de recubrimiento de rodillo a rodillo se calientan parcialmente o totalmente por la combustión de disolventes desgasificados durante el recubrimiento a base de disolvente, en el sistema oxidante térmico. Cuando los fluidos a base de agua se recubren y se secan sobre un aplicador de recubrimiento, no se genera calor del disolvente reciclado, que requiere que el oxidante térmico caliente los hornos quemando el gas natural. Por lo tanto, las supuestas emisiones menores CO<sub>2</sub> con los recubrimientos a base de agua se compensan por el exceso de CO<sub>2</sub> por la combustión del gas natural que se requiere para calentar los hornos y secar los recubrimientos.

Las etapas de filtración y desgasificación son cruciales para que las capas superiores a base de agua se recubran con rodillo inverso con éxito. Incluso si estas etapas se realizan correctamente, una disposición del recubrimiento sucia o mal preparada puede crear fácilmente defectos de recubrimiento y de secado. Los defectos del recubrimiento también pueden crearse por las características químicas de los recubrimientos a base de agua, ya que se secan fácilmente con el contacto con el aire y no vuelven a disolverse al contacto con el agua o la solución de recubrimiento anterior. Esto puede ser un problema cuando se efectúa el recubrimiento. Si el material seco

cae en la línea de contacto durante el recubrimiento, sería no se volvería a disolver como lo haría un recubrimiento a base de disolvente. En una disposición de recubrimiento con rodillo inverso, de tipo comma o cuchilla sobre rodillo, estas partículas podrían entrar en la línea de contacto, formando estrías en el recubrimiento. Los recubrimientos a base de agua también sufren problemas por un excesivo atrapamiento de aire durante la mezcla. Debido a que las emulsiones y las dispersiones tienen un tamaño de partícula grande, junto con la viscosidad intrínseca de baja cizalladura, es difícil que el aire mezclado en el líquido se libere cuando está en reposo. Este atrapamiento de aire puede ser un problema durante el recubrimiento, ya que el aire atrapado en el fluido forma carriles de burbujas de aire concentrado sobre la red de colada durante el recubrimiento con doble rodillo. Las soluciones de recubrimiento a base de disolvente proporcionan un rendimiento más perdonable cuando se utiliza en el recubrimiento de doble rodillo. Son fáciles de mezclar, ya que las partículas de polímero están completamente solvatadas en lugar de estar en una suspensión. Los gases mezclados en el líquido durante la mezcla pueden liberarse con mucha más facilidad, ya que la distribución del tamaño de partícula es mucho menor. Si las partículas secas entran en el fluido durante el recubrimiento, tienen una mayor posibilidad de volver a disolverse. Los recubrimientos a base disolvente son capaces de formar niveles altos de coalescencia, lo que mejora la resistencia a los productos químicos y a la intemperie.

En vista de lo anterior, subsiste la necesidad de una nueva clase de formulaciones de capas superiores a base de disolvente que proporcionen una mejor capacidad de impresión y una mayor resistencia a la intemperie.

### **SUMARIO**

Las dificultades e inconvenientes asociados con los abordajes anteriores se tratan en la presente materia objeto de la siguiente manera.

En un aspecto, la presente materia objeto proporciona una formulación de capa superior que comprende (i) de 12 % a 35 % de al menos un butiral de polivinilo, (ii) de 25 % a 45 % de al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en isocianatos, prepolímeros de uretano, y combinaciones de los mismos, y (iii) de 32 % a 52 % de al menos un poliol.

En otro aspecto, la presente materia objeto proporciona un método de

formación de una capa superior sobre un sustrato. El método comprende proporcionar un sustrato que define una cara de recepción. El método también comprende proporcionar una formulación de capa superior que incluye (i) de 12 % a 35 % de al menos un butiral de polivinilo, (ii) de 25 % a 45 % de al menos un agente seleccionado del grupo que consiste en isocianatos, prepolímeros de uretano, y combinaciones de los mismos, y (iii) de 32 % a 52 % de al menos un poliol. El método también comprende la aplicación de la formulación de la capa superior a la cara de recepción del sustrato. Y, el método comprende realizar al menos uno de curado y secado de la formulación de capa superior aplicada para formar de este modo la capa superior.

En aún otro aspecto, la presente materia objeto proporciona capas superiores sobre sustratos, y, en particular, capas superiores formadas por los métodos descritos en el presente documento.

Como se comprenderá, la materia objeto descrita en el presente documento es capaz de otras y diferentes realizaciones y sus varios detalles son capaces de modificaciones en diversos aspectos, todos sin apartarse de la materia objeto reivindicada. En consecuencia, los dibujos y la descripción han de considerarse como ilustrativas y no restrictivas.

#### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato de capa superior de acuerdo con una realización de la presente materia objeto.

La figura 2 es una vista en sección transversal esquemática de un sustrato de múltiples capas de capa superior de acuerdo con otra realización de la presente materia objeto.

#### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES**

La presente materia objeto se refiere a formulaciones de capa superior que se pueden utilizar en una amplia gama de aplicaciones. Las formulaciones de la capa superior incluyen (i) butiral de polivinilo solvatado con hidroxilo u otra funcionalidad, (ii) isocianato o prepolímero de uretano, y (iii) poliol de alto peso molecular. Las formulaciones también pueden incluir otros componentes, tales como (iv) aditivos de resistencia a UV y (v) aditivos de reticulación.

La presente materia objeto mejora sobre las capas superiores funcionales a base de agua tradicionales porque puede proporcionar capacidad de

impresión y estabilidad durante el almacenamiento, al tiempo que mejora la facilidad de fabricación. La mejora con respecto a las tecnologías de capa superior a base de agua se atribuye a que las presentes formulaciones de capa superior son procesables completamente en solución de disolvente. Las capas superiores procesables en solución de disolvente son más fáciles y menos caras de fabricar, al tiempo que proporcionan formación de película de mayor calidad a través de la coalescencia completa. Los altos niveles de coalescencia película proporcionan una mayor durabilidad y resistencia a la intemperie.

En ciertas realizaciones, la presente materia objeto proporciona capas superiores duraderas y funcionales en una película de múltiples capas, usando termoplásticos, tales como cloruro de polivinilo (PVC), poliuretano, acrílico, y varios termoplásticos fundidos en caliente y moldeados con disolvente reticulados y no reticulados, para servir como capas de refuerzo, que proporcionan resistencia a la tracción y resistencia al desgarro.

Las presentes formulaciones de capa superior materia objeto se pueden recubrir, secar y curar sobre un sustrato de soporte o película previstos. Los recubrimientos también se pueden recubrir y secar sobre un sustrato de recubrimiento temporal, tal como un papel o revestimiento de liberación a base de polímero. La cara recubierta de esta construcción temporal puede, por tanto, recubrirse con capas funcionales posteriores o se puede laminar y adherir a un sustrato permanente o construcción pelicular. En las dos estrategias indicadas de construcción anteriores, el sustrato de recubrimiento temporal se puede quitar posteriormente y exponer la capa receptora de la impresión.

Las formulaciones de capa superior pueden incorporar reticulación del polímero de varias maneras diferentes. El o los termoplásticos primarios en la formulación pueden estar directamente reticulados con isocianatos, silanos, y / o agentes de reticulación de quelatos metálicos. Si bien este método de reticulación modifica la matriz de polímero para una recepción de impresión ideal, este método de reticulación de cadena corta tiende a hacer que el butiral de polivinilo sea frágil como una película libre de cohesión. Las reticulaciones son de corta longitud molecular, lo que permite muy poco movimiento de las cadenas poliméricas.

Para crear una red de reticulación, al tiempo que se mantiene la flexibilidad y la elasticidad, los termoplásticos primarios en el recubrimiento se

pueden reticular con agentes de reticulación con una longitud de cadena más larga y de mayor peso molecular. Este método de reticulación utiliza un butiral de polivinilo solvatado con funcionalidad hidroxilo, un isocianato o prepólímero de uretano, y uno o más polioles de alto peso molecular. Los componentes  
5 indicados se preparan en una mezcla generalmente homogénea, que luego se recubre y se seca sobre un sustrato. Después del recubrimiento y el secado, el isocianato y los polioles empiezan a formar largas cadenas lineales, de las cuales una parte de dichas reacciones se unen a los grupos hidroxilo en la molécula de butiral de polivinilo (PVB), terminando el resto en agua u otros  
10 contaminantes. La película resultante estará, por tanto, en forma de una estructura de PVB uretanizado altamente enredado. Las reticulaciones de cadena más larga permiten que las principales moléculas termoplásticas se estiren y muevan más libremente, creando una película más flexible y elástica.

La figura 1 es una vista en sección transversal esquemática de un  
15 conjunto de múltiples capas 10 que comprende uno o más sustratos o capas de sustrato que se muestran colectivamente como 20, y una capa o región de una capa superior 30 dispuesta sobre el mismo. En concreto, el o los sustratos 20 definen una superficie o cara 22 sobre la cual reside la capa superior. En la mayoría de las realizaciones, el conjunto de múltiples capas 10 define una cara  
20 expuesta 32 de la capa superior 30 que puede recibir la impresión u otros elementos gráficos.

La Figura 2 es una vista esquemática en sección transversal de otro conjunto de múltiples capas 100 que comprende uno o más sustratos o capas de sustrato que se muestran colectivamente como 20, una o más capas  
25 superiores o capas intermedias que se muestran colectivamente como 40 y una o más capas superiores o capas externas adicionales que se muestran colectivamente como 30. Específicamente, la una o más capas superiores o capas intermedias 40 están dispuestas en una cara 22 del o los sustratos 20, y las una o más capas superiores o capas exteriores adicionales 30 están  
30 dispuestas en una cara 42 de la o las capas 40. La cara externa expuesta 32 de la o las capas 30 puede recibir la impresión u otros elementos gráficos.

Los detalles y aspectos adicionales de las formulaciones de capa superior, películas de múltiples capas, incluyendo las capas superiores, métodos relacionados con tales y las aplicaciones se describen en el presente

documento como sigue.

### **Formulaciones de capa superior**

Como se señaló anteriormente, las formulaciones de capa superior que son materia objeto del presente documento comprenden (i) uno o más agentes  
5 de butiral de polivinilo solvatados con hidroxilo u otra funcionalidad, (ii) uno o más agentes de isocianato y/o prepolímero de uretano y (iii) uno o más polioles de alto peso molecular.

### **Butiral de polivinilo solvatado**

El butiral de polivinilo (PVB) también se conoce como poli [(2-propil-1,3-  
10 dioxano-4,6-diilo)metileno] y tiene una fórmula molecular de  $(C_8H_{14}O_2)_n$ . El PVB puede prepararse a partir de alcohol de polivinilo por reacción con butiraldehído.

En muchas realizaciones de la presente materia objeto, el PVB se selecciona de modo que tenga un porcentaje en peso de grupos hidroxilo (en  
15 términos de alcohol de polivinilo) de aproximadamente 10 % a aproximadamente 28 %, y, más particularmente, de 12 % a 24 %.

En muchas realizaciones el PVB se selecciona de modo que incluya la funcionalidad acetilo. El porcentaje en peso de los grupos acetilo (en términos de acetato de polivinilo) típicamente es de aproximadamente 1 % a  
20 aproximadamente 10 %, y más particularmente de 1 % a 4 %. En muchas versiones de la presente materia objeto, el PVB incluye una combinación de funcionalidad hidroxilo y funcionalidad acetilo.

En muchas realizaciones, el PVB se selecciona de modo que presente una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) dentro de un intervalo de  
25 aproximadamente 55 °C a aproximadamente 75 °C, y, particularmente, de 58 °C a 70 °C.

El PVB se acompaña de uno o más disolventes adecuados. En muchas realizaciones, el PVB está solvatado o disuelto en uno o más disolventes seleccionados de alcoholes tales como metanol, etanol, n-propanol, iso-  
30 propanol (IPA), n-butanol, sec-butanol, n-octanol, alcohol de diacetona, alcohol de bencilo, y combinaciones de los mismos; celosolves tales como celosolves de metilo, celosolves de etilo, celosolves de butilo, y combinaciones de los mismos; cetonas tales como acetona, metil etil cetona (MEK), ciclohexanona, isoforona, y combinaciones de los mismos; amidas tales como N, acetamida N-

dimetilo, N,N-dimetilformamida, N, N-metil-2-pirrolidona, y combinaciones de los mismos; éteres tales como 1,4-dioxano, tetrahidrofurano (THF), y combinaciones de los mismos; ciertos hidrocarburos clorados tales como cloruro de metileno, cloroformo, y combinaciones de los mismos; compuestos  
5 aromáticos tales como tolueno, piridina, y combinaciones de los mismos; y otros agentes tales como acetato de butilo, acetato de etilo, sulfóxido de dimetilo, ácido acético, terpineol, butil carbitol, y combinaciones de los mismos. Se pueden usar combinaciones de uno o más de estos disolventes. En muchas realizaciones, el disolvente se selecciona de uno o más de tolueno, acetato de  
10 butilo, acetato de etilo, metil etil cetona, y combinaciones de los mismos.

El PVB está disponible comercialmente de varios proveedores. Ejemplos no limitantes de PVB que se pueden usar en las formulaciones de capas superiores de la presente materia objeto incluyen la forma SEKISUI S-LEC-B PVB disponible en Sekisui Specialty Chemicals de Japón; y Mowital PVB  
15 disponible en Kuraray.

#### **Isocianato o prepolímero de uretano**

Diversos isocianatos se pueden utilizar en las presentes formulaciones de capa superior que son materia objeto del presente documento. Por ejemplo, potencialmente se pueden usar los siguientes tipos de isocianato:  
20 monoisocianatos, diisocianatos alifáticos, diisocianatos aromáticos e isocianatos poliméricos. Los isocianatos que no son monoisocianatos también se denominan poliisocianatos. Los monoisocianatos se utilizan solo para uretanos monofuncionales. Los diisocianatos son, con mucho, los más ampliamente utilizados en la síntesis de uretano. Están disponibles en diisocianatos alifáticos  
25 y aromáticos. Los diisocianatos aromáticos se utilizan para la fabricación de los denominados uretanos aromáticos. La incorporación de un diisocianato aromático normalmente hace que la capa superior resultante sea más dura y le da una mejor resistencia a los arañazos. Los uretanos aromáticos también tienen un coste significativamente más bajo que muchos uretanos alifáticos. Un  
30 inconveniente de los uretanos aromáticos es que tienden a amarillear y, por lo tanto, son menos adecuados para aplicaciones de larga duración sobre sustratos de color blanco o claro.

Los diisocianatos alifáticos se utilizan uretanos alifáticos. Los uretanos alifáticos son un poco más flexibles que los uretanos aromáticos con la misma

funcionalidad, un modificador de poliol similar y a un peso molecular similar. Una ventaja de los uretanos alifáticos es el hecho de que prácticamente no amarillean y, por lo tanto, se pueden utilizar para aplicaciones de larga duración, sobre sustratos de color blanco o claros.

- 5        Los isocianatos poliméricos se utilizan menos para los uretanos que los diisocianatos. Se utilizan esencialmente para uretanos de funcionalidad mayor (por ejemplo, 3 y mayor). Los reactantes funcionales de isocianato están hechos a partir de poliisocianatos que han reaccionado con un compuesto que contiene funcionalidad de hidrógeno activo, siendo los grupos hidroxilo típicos, aunque también se pueden utilizar grupos mercaptano, grupos amina y grupos carboxilo.

- 10       Los poliisocianatos que son de naturaleza convencional e incluyen, por ejemplo, diisocianato de hexametileno, diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de difenilmetano (MDI), diisocianatos de m- y p-fenileno, 15       diisocianato de bitolileno, diisocianato de ciclohexano (CHDI), bis-(isocianatometil)ciclohexano (H 6 XDI), diisocianato de dicitlohexilmetano (H 12 MDI), diisocianato de ácido dímero (DDI), diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato de lisina y su éster metílico, diisocianato de isoforona, diisocianato de metil ciclohexano, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de xilileno y de 20       xileno y derivados metílicos de los mismos, isocianatos de polimetilenpolifenilo, clorofenilen-2,4-diisocianato, diisocianatos de polifenileno disponibles comercialmente como, por ejemplo, MONDUR MR o MONDUR MRS, diisocianato de isoforona (IPDI), isocianato de metilendifenilo hidrogenado (HMDI), diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI ), diisocianato de hexametileno (HDI) o materiales oligoméricos de estos materiales, tales como un trímero de 25       IPDI, HDI o un biuret de HDI, y similares, y mezclas de los mismos. Se pueden usar combinaciones de varios isocianatos.

- De manera similar a los isocianatos, se puede utilizar una amplia gama de prepolímeros de uretano en las presentes formulaciones de capa superior 30       que son materia objeto del presente documento. El prepolímero de uretano es un prepolímero terminado en isocianato. Ejemplos no limitantes de prepolímeros terminados en isocianato incluyen prepolímeros aromáticos y prepolímeros alifáticos. Ejemplos no limitantes de prepolímeros aromáticos incluyen diisocianato de tolueno (TDI), diisocianato de metilendifenilo (MDI) y p-

fenilendiisocianato (PPDI). Ejemplos no limitantes de prepolímeros alifáticos (y cicloalifáticos) incluyen diisocianato de 1,6-hexametileno (HDI), 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI) y 4,4'-diisocianatodiclohexilmetano ( $H_{12}$ MDI o MDI hidrogenado). Ciertos  
5 agentes, tales como TDI, por ejemplo, son conocidos o se hace referencia a ellos en la técnica como poliisocianatos y / o prepolímeros de uretano. Las combinaciones de prepolímeros de uretano se pueden utilizar en combinación con uno o más isocianatos.

El agente o agentes de isocianato y / o prepolímero de uretano (s) que se  
10 pueden utilizar en las presentes formulaciones de capa superior materia objeto del presente documento se pueden obtener comercialmente a partir de uno o más proveedores. Ejemplos no limitantes incluyen DESMODUR IPDI Isocianato de Bayer Coatings; y diversos prepolímeros elaborados a partir de DESMODUR IPDI Isocianato y DESMOPHEN poliol de poliéster de alto peso  
15 molecular. Los materiales DESMOPHEN se describen en el presente documento en asociación con los agentes de poliol.

### **Poliol**

Con respecto a las polioles que se pueden utilizar en la práctica de la presente materia objeto, pueden incluir cualquier material que contenga un  
20 átomo de hidrógeno reactivo y que reaccionaría con el grupo isocianato o isocianurato del agente isocianato o prepolímero de uretano. Estos materiales incluyen grupos acrílicos funcionales de hidroxilo, poliésteres funcionales de hidroxilo, poliéteres funcionales de hidroxilo, poliaminas, poliamidas, alquidos de aceite cortos, aceite de ricino, resinas epoxi con grupos hidroxilo  
25 secundarios, resinas fenólicas, y resinas de vinilo funcionales con hidroxilo. Se pueden usar combinaciones de estos agentes. Si es necesario, se pueden usar una o más resinas de vinilo para promover la adhesión.

Como se señaló anteriormente, en muchas realizaciones, el uno o más componentes de poliol son componentes de poliol de peso molecular elevado.  
30 El término "alto peso molecular" como se usa aquí con respecto al agente(s) de poliol se refiere a un peso molecular dentro de un intervalo de aproximadamente 1.000 a aproximadamente 6.500. Sin embargo, se apreciará que la presente materia objeto incluye el uso de poliol(es) que tienen pesos moleculares fuera de este intervalo.

Uno o más polioles que están disponibles comercialmente se pueden utilizar en las formulaciones de capa superior materia objeto de la presente. Por ejemplo, se puede usar DESMOPHEN, polirol de poliéster de alto peso molecular disponible en Bayer Coatings.

- 5 Las proporciones de cada uno de los (i) butiral de polivinilo solvatado, (ii) isocianato o prepolímero de uretano, y (iii) polioles, se pueden adaptar para proporcionar las propiedades y características deseadas de la capa superior resultante. La Tabla 1 presenta los porcentajes en peso típicos y particulares en base al peso total de sólidos en la formulación de capa superior.

- 10 Tabla 1 - Proporciones de los componentes en las formulaciones de capa superior

| Agente(s)                           | Típico (%)            | Particular (%)     |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------------|
| Butiral de polivinilo               | Aproximadamente 12-35 | Aproximadamente 23 |
| Isocianato o prepolímero de uretano | Aproximadamente 25-45 | Aproximadamente 35 |
| Poliol                              | Aproximadamente 32-52 | Aproximadamente 42 |

### Componentes adicionales

- 15 La incorporación de diluyentes reactivos también puede usarse para mejorar el flujo de las composiciones de capa superior. Tales diluyentes incluyen composiciones de bajo peso molecular con algún tipo de uno o más grupos funcionales en la cadena polimérica y actúan disminuyendo la viscosidad del material y luego se polimerizan en el recubrimiento a medida que cura. Estos agentes, sin embargo, pueden aumentar la densidad de
- 20 reticulación de la capa superior en la medida en que la capa superior se vuelve demasiado frágil. No obstante, lo anterior, tras la lectura de la divulgación del presente documento, un experto en la técnica sería capaz de seleccionar tales diluyentes reactivos que son apropiados para la aplicación prevista.

- 25 También se pueden añadir aditivos de nivelación para reducir la tensión superficial del recubrimiento para mejorar el flujo. Ejemplos de aditivos de nivelación que se pueden utilizar en la práctica de la presente materia objeto incluyen: FLUORAD FC-430 tensioactivo fluoroquímico disponible comercialmente en 3M Industrial Chemical Products Div., St. Paul, Minn. y 57 ADDITIVE, aditivo de silicona disponible comercialmente en Dow Corning

Corp., Midland, Michigan. Otros aditivos que se pueden incluir en la composición de capa superior preparada de acuerdo con la presente materia objeto incluyen: estabilizantes UV de amina impedida, estabilizantes de amina impedidas de luz, absorbentes de UV, estabilizantes de UV, abrillantadores  
5 ópticos y agentes desespumantes.

Además de lo anterior, la composición de capa superior puede tener pigmentos y, particularmente, pigmentos metálicos incorporados en la misma. Ejemplos de dichos pigmentos incluyen: dióxido de titanio, BLANC FIX es decir, sulfato de bario), óxido de cinc, LITHOPONE (es decir, una mezcla de óxido de  
10 cinc y sulfato de bario), y silicato de magnesio. Otros pigmentos, tales como pigmentos de color, se pueden incluir en las composiciones de capa superior.

Se pueden incluir agentes adicionales en las formulaciones de capa superior, tales como colorantes, agentes deslustradores, y tensioactivos. Se contemplan combinaciones de estos con otros aditivos.

15 El uno o más aditivos se pueden utilizar en una amplia gama de proporciones en las formulaciones de capa superior. Típicamente, el porcentaje en peso total de aditivo(s) utilizado en la formulación capa superior es de 0,1 % a 1,0 %, y, en ciertas formas de realización, de 0,1 % a 0,5 %. Sin embargo, se apreciará que la presente materia objeto incluye el uso de cantidades de  
20 aditivos fuera de estos intervalos.

### **Métodos**

La presente materia objeto también proporciona varios métodos asociados con las capas de superiores y formulaciones de capa superior indicadas. Por ejemplo, se proporcionan métodos de uso de las capas  
25 superiores en los que sustratos tales como películas poliméricas se recubren con las formulaciones de capa superior observadas para formar capas receptoras de impresión sobre el mismo, y / o recubrimientos protectores sobre el mismo. Más específicamente, se proporciona un sustrato que define una o más regiones o caras que se van a recibir la impresión u otros indicios o  
30 elementos gráficos. Una formulación de capa superior como se describe en el presente documento se proporciona y se deposita o se aplica de otro modo en la región (s) y/o la cara (s) del sustrato. Detalles en cuanto a técnicas de deposición y/o de aplicación se proporcionan en este documento. Después de la deposición y/o la aplicación adecuada de la capa superior, tal como en la

formación de una capa de la formulación de capa superior sobre la región de sustrato o la cara, la formulación depositada se seca y / o se cura al menos parcialmente. En muchas realizaciones de la presente materia objeto, la formulación aplicada es completamente o sustancialmente así, seca y / o curada. El secado y / o curado se pueden realizar en una variedad de maneras, tales como, por ejemplo, por calentamiento y / o exposición a la radiación UV o haz de electrones. En muchas realizaciones, se usa endurecimiento térmico y / o secado. Los detalles adicionales de secado y / o curado de la capa superior se proporcionan a continuación.

10 **Combinación de componentes de la capa superior**

Las formulaciones de capa superior se pueden preparar mediante la combinación de cantidades apropiadas de los (i) uno o más agentes de butiral de polivinilo solvatados, (ii) uno o más agentes de isocianato y/o prepolímero de uretano y (iii) uno o más polioles de alto peso molecular. Durante o después de la combinación de los componentes se puede usar técnicas de mezclado o combinación convencionales. En ciertas realizaciones, la formulación de capa superior resultante está en forma de una emulsión, dispersión o suspensión. Sin embargo, en muchas formas de realización, la formulación de capa superior es en forma de una mezcla homogénea.

20 **Aplicación de la formulación de capa superior**

La formulación de capa superior se puede aplicar a una superficie o sustrato deseados usando una o más de diversas técnicas de aplicación. Entre los ejemplos de técnicas de recubrimiento no limitantes se incluyen boquilla de ranura, cuchillo de aire, cepillo, cortina, rasqueta, cuchillo flotante, huecograbado, rodillo de contacto, manta sobre cuchilla, rodillo sobre cuchilla, huecograbado offset, rodillo inverso, rodillo de suavizado inverso, recubrimiento de rodillo tipo "squeeze". También se contempla que se podrían utilizar otras técnicas de aplicación tales como pulverización o inmersión. Para productos de etiqueta, la composición de capa superior se puede aplicar a la capa absorbente usando cualquier técnica o proceso convencional, incluyendo, sin limitación, el recubrimiento "sobre prensa" durante el proceso de conversión (por ejemplo, de acuerdo con los procesos de troquelado, desmallado, etc.), recubrimiento offpress usando un aplicador de recubrimiento distinto y otros métodos de aplicación.

En general, los pesos del recubrimiento en seco de la capa superior pueden variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 gmc ( $\text{g/m}^2$ ). Típicamente, el peso del recubrimiento se encuentra en un intervalo de 5 a 60 gmc. En otras realizaciones, el peso del recubrimiento en seco puede variar de

5 aproximadamente 1 a aproximadamente 40 g y, en una realización adicional más, el peso del recubrimiento en seco puede variar de aproximadamente 1 a aproximadamente 20 g.

#### **Secado/curado de la capa superior**

Como se ha señalado en el presente documento, después del depósito o

10 aplicación de la formulación de capa superior sobre una superficie de interés, la formulación de capa superior normalmente se somete a una o más operaciones de secado y/u operaciones de curado. En muchas realizaciones, se usa calentamiento para secar y curar la capa superior. Durante el secado de la

15 capa superior, la totalidad o una parte sustancial de cualquier disolvente o disolventes en la formulación de capa superior se evapora y/o se elimina de la capa superior depositada sobre la superficie de interés. Más específicamente, en determinadas realizaciones se usa una primera etapa de secado/curado a

20 temperaturas elevadas, seguido de una segunda etapa de secado/curado a temperatura ambiente. Períodos de tiempo típicos para la primera etapa incluyen un período de tiempo de aproximadamente 30 segundos a

aproximadamente 20 minutos y, particularmente, de 1 minuto a 5 minutos, usándose 2 minutos para muchas aplicaciones. Las temperaturas típicas para la primera etapa incluyen temperaturas de aproximadamente  $120^{\circ}\text{C}$  a

25 aproximadamente  $300^{\circ}\text{C}$ , y, en particular, de  $82^{\circ}\text{C}$  a  $110^{\circ}\text{C}$ , usándose  $98.8^{\circ}\text{C}$  para muchas aplicaciones. En ciertas aplicaciones, la primera etapa usa una combinación de 2 minutos a  $98.8^{\circ}\text{C}$ .

La segunda etapa puede utilizar retención o "permanencia" de la capa superior a temperaturas ambiente durante un período de tiempo de

aproximadamente 6 horas a aproximadamente 1 semana, más particularmente

30 de 1 día a 4 días, y en ciertas realizaciones durante un período de tiempo de 3 días. La expresión "temperatura ambiente" como se usa en el presente documento, se refiere a temperaturas dentro de un intervalo de

aproximadamente  $18^{\circ}\text{C}$  a aproximadamente  $23.8^{\circ}\text{C}$ , siendo típica la temperatura de  $21^{\circ}\text{C}$ .

### **Aplicaciones**

Las capas superiores que son materia objeto de la presente pueden usarse sobre la superficie de visión de películas destinadas a aplicaciones de vehículos, arquitectura, señalización y de gráficos promocionales. Los recubrimientos de la presente materia objeto se pueden utilizar en la superficie de visión de artículos retrorreflectantes, tales como lentes encerradas y láminas de prismáticos. La presente materia objeto se puede recubrir sobre películas poliméricas tales como poliéster, polipropileno, polietileno, incluyendo polietileno de alta densidad (HDPE), y polietileno de baja densidad (LDPE), y sustratos de plástico metalizados para hacer películas receptivas de impresión para etiquetas duraderas y temporales en la atención sanitaria, industria alimentaria y de bebidas. En muchas realizaciones, las capas superiores se pueden utilizar para proporcionar superficies receptivas de impresión para la impresión de chorro de tinta, incluyendo impresión de chorro de tinta en disolvente, impresión láser e impresión de transferencia térmica.

Muchos otros beneficios se harán evidentes sin duda alguna a partir de la futura aplicación y desarrollo de esta tecnología.

Todas las patentes, solicitudes, normas y artículos citados en el presente documento se incorporan por referencia en su totalidad.

La presente materia objeto incluye todas las combinaciones operables de características y aspectos descritos en el presente documento. Así, por ejemplo si una característica se describe en asociación con una realización y otra característica se describe en asociación con otra realización, se entenderá que la presente materia objeto incluye realizaciones que tienen una combinación de estas características.

Como se ha descrito anteriormente, la presente materia objeto resuelve muchos de los problemas asociados con las estrategias, sistemas y/o dispositivos anteriores. Sin embargo, se apreciará que los expertos en la técnica pueden hacer varios cambios en los detalles, materiales y disposiciones de componentes, que se han descrito e ilustrado en el presente documento para explicar la naturaleza de la presente materia objeto sin apartarse del principio y el alcance de la materia objeto reivindicada, tal como se expresa en las reivindicaciones adjuntas.