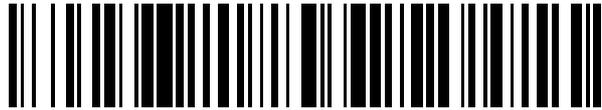


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 974**

51 Int. Cl.:

**B32B 3/10** (2006.01)

**B32B 15/08** (2006.01)

**B32B 3/16** (2006.01)

**B32B 15/02** (2006.01)

**C23C 14/20** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.08.2002 PCT/US2002/25552**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.02.2003 WO03013842**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2002 E 02768503 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.06.2020 EP 1423265**

54 Título: **Película reflectante brillante y conformable que tiene capas metálicas discontinuas**

30 Prioridad:

**10.08.2001 US 927753**

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

**19.02.2021**

73 Titular/es:

**AKZO NOBEL COATINGS INC. (100.0%)  
535 Marriott Drive, Suite 500  
Nashville, TN 37214, US**

72 Inventor/es:

**FIELDS, THOMAS R.;  
SMITH, DON;  
SONG, QUAN y  
OUTLAW, MARK O.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 806 974 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Película reflectante brillante y conformable que tiene capas metálicas discontinuas

Campo de la invención

5 La invención se refiere a la tecnología de película brillante. En particular, la invención es un laminado metalizado brillante y conformable hecho de una pluralidad de capas de islas metálicas discontinuas depositadas sobre una película con recubrimiento claro y conformable. La invención también es un procedimiento para fabricar dichos laminados conformables con película metalizada.

Antecedentes de la invención

10 Los acabados poliméricos metalizados se pueden usar para complementar e incluso reemplazar los tratamientos de superficies metálicas brillantes y reflectantes, particularmente el cromado. Las estructuras poliméricas que tienen acabados metalizados se usan comúnmente como sustitutos de artículos, como las rejillas de automóviles, que se espera que tengan un aspecto cromado. Los componentes poliméricos decorativos, de hecho, se están convirtiendo en estándar en la industria del automóvil, principalmente porque los plásticos son relativamente flexibles, resistentes a la corrosión y económicos. Las partes de plástico también reducen el peso del vehículo, lo que mejora el rendimiento, especialmente el ahorro de combustible.

15 Muchas patentes describen sustratos metalizados. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.035.940, para un laminado de fluoropolímero de aluminio describe un sustrato de aluminio polimerizado con un recubrimiento de polímero resistente a la intemperie. Del mismo modo, la patente estadounidense n.º 5.536.539, para un artículo de plástico moldeado por inyección con superficie integral de película pigmentada resistente a la intemperie, describe un componente automotriz formado a partir de un artículo de polímero moldeado que tiene una superficie decorativa de película polimérica. Ambas patentes se asignan comúnmente con la presente invención.

20 Como sabrán aquellos familiarizados con las técnicas de metalización, el cromado es quizás el procedimiento más común para metalizar sustratos tridimensionales, como los sustratos moldeados por inyección. Desafortunadamente, el cromado no solo conlleva preocupaciones ambientales pesadas, sino que también presenta posibles riesgos para la salud humana.

25 Un mejor procedimiento para metalizar sustratos poliméricos es recubrir metal sobre sustratos moldeados, normalmente por deposición al vacío. En este sentido, el indio ha ganado aceptación como metal preferido porque a escala microscópica tiende a formar depósitos pequeños y discretos o "islas". Cuando se doblan o se flexionan, las capas metálicas discontinuas tienden a conservar las propiedades ópticas deseadas mejor que las películas metálicas continuas, que tienden a fracturarse. La metalización discreta también minimiza la conductividad eléctrica, lo que puede acelerar la corrosión no deseada. Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.431.711, para la metalización al vacío de un sustrato dieléctrico con indio y sus productos, trata los artículos tridimensionales metálicos de indio de una manera que minimiza la conductividad eléctrica y, por consiguiente, la corrosión. La solicitud de patente internacional WO 99/33649 describe un compuesto metalizado, que incluye una lámina termoplástica y, por lo menos, una capa discontinua de metal dentro de la lámina termoplástica. La capa metálica discontinua se puede disponer entre dos capas termoplásticas que se unen, por ejemplo, mediante fusión de las capas juntas, por presión o mediante el uso de un adhesivo. Los compuestos metalizados pueden emplearse como superficies reflectantes, y como tales se utilizan como espejos o sustitutos de embellecedores cromados en los automóviles. Un metal particularmente preferido como componente de la capa discontinua del material compuesto es el indio.

30 En la mayoría de los casos, la capa metalizada está cubierta con un recubrimiento polimérico transparente que protege física y químicamente su superficie, lo que se conoce como un "recubrimiento claro". Aunque la metalización in situ de artículos poliméricos formados es útil, requiere aplicaciones separadas de un recubrimiento base, una capa metalizada y un recubrimiento claro. Esto requiere un tiempo de secado para cada aplicación, lo que alarga los tiempos de procesamiento (y, por lo tanto, los costes) asociados con la metalización de artículos tridimensionales. Por lo tanto, depositar metal directamente sobre un artículo solo después de que se haya formado el artículo puede ser desventajoso.

35 De forma alternativa, los laminados con película metalizada (por ejemplo, cintas adhesivas) que se pueden aplicar a estructuras poliméricas ofrecen ciertas ventajas sobre las técnicas convencionales de metalización in situ. Por ejemplo, los laminados con película metalizada se pueden fabricar, almacenar y enviar en forma de rollo. Dichos laminados también facilitan la aplicación personalizada, limitada solo por la eficacia adhesiva. Además, el uso de un laminado con película metalizada reduce los problemas de compatibilidad química que pueden surgir entre el metal y el sustrato polimérico al metalizar artículos in situ.

40 Para fabricar un laminado con película metalizada, un sustrato polimérico se recubre típicamente con un metal deseado, a menudo mediante deposición al vacío. A continuación, se añade un recubrimiento claro polimérico a la capa de metalización usando técnicas convencionales, tales como aplicaciones de fundición o de rasquetas. El uso de dichos laminados con película metalizada, aunque es cómodo, puede dar como resultado un acabado inferior en

comparación con el obtenido por técnicas in situ. Por lo tanto, es deseable lograr un acabado similar a un proceso in situ, pero con la comodidad de un laminado con película.

5 Con ese fin, se sabe que hay laminados metalizados que pueden constituirse en formas deseadas usando técnicas convencionales. Asimismo, dichos laminados formados pueden rellenarse con polímero termoplástico para producir un artículo sólido que tenga un acabado brillante similar al de un artículo que se ha metalizado por procedimientos in situ.

10 Por ejemplo, la patente estadounidense n.º 4.101.698, para superficies metálicas reflectantes y elastoméricas describe un laminado elastomérico metalizado que puede proporcionar un acabado de superficie metálica reflectante para formas contorneadas tridimensionales. En particular, la capa metalizada se aplica a una película elastomérica en segmentos planos discontinuos y separados. La patente estadounidense n.º 4.115.619, para los compuestos de metal/polímero multicapa altamente reflectantes, describe un compuesto de polímero brillante multicapa formado mediante la metalización de una capa de polímero termoplástico con un metal blando, como el indio. La capa metálica se aplica mediante técnicas convencionales, tales como deposición al vacío, pulverización catódica o laminación. La película metalizada se puede moldear en una forma deseada usando procesos de conformado convencionales. La  
15 patente estadounidense n.º 4.403.004, para un laminado de resina metalizada tipo emparedado describe un laminado metalizado formado por una capa base termoconformable que está recubierta por ambos lados con metal depositado por vapor. Este laminado es capaz de formarse térmicamente para adoptar formas tridimensionales.

20 Dichos laminados de película conformable tienen poca flexibilidad, sin embargo, a menudo se agrietan cuando los sustratos metalizados se deforman. Además, dichas películas moldeables tienden a perder brillo con el tiempo. Esto es particularmente dañino con respecto a las capas de indio metalizadas, que en presencia de polímeros que contienen halógeno (por ejemplo, cloruro de polivinilo) pueden sufrir una reacción de oxidación-reducción que convierte el indio elemental en tricloruro de indio. Finalmente, en la medida en que dichas películas se forman a partir de capas metalizadas continuas, resultan problemas de corrosión.

25 La solicitud estadounidense comúnmente asignada con n.º de ser. 09/268.085, presentada el 12 de marzo de 1999, para un laminado con película metalizada brillante, describe un laminado metalizado que tiene propiedades ópticas y de deformación superiores en comparación con la técnica anterior, y procedimientos novedosos para fabricar el mismo. En particular, la solicitud estadounidense con n.º de ser. 09/268.085 describe un laminado metalizado brillante que incluye una capa de islas de indio discontinua depositadas sobre una superficie microscópicamente lisa de una película que contiene difluoruro de polivinilideno. En este sentido, la película que contiene difluoruro de polivinilideno incluye preferiblemente entre 30 por ciento y 90 por ciento en peso de difluoruro de polivinilideno y entre 10 por ciento y 70 por ciento en peso de un polímero acrílico.  
30

35 La solicitud estadounidense comúnmente asignada y en tramitación con n.º de ser. 09/882.601, presentada el 15 de junio de 2001, para un laminado con película conformable y metalizada de indio brillante, que es una continuación en parte de la solicitud estadounidense con n.º de ser. 09/268.085, ahora patente estadounidense n.º 6.287.672, también describe un laminado con película conformable y metalizada brillante que tiene excelentes propiedades ópticas y de deformación. En particular, el laminado con película conformable y metalizada brillante incluye preferiblemente una película con recubrimiento claro y conformable y resistente a la intemperie que comprende difluoruro de polivinilideno, una capa de nivelación con recubrimiento claro y conformable sobre la película con recubrimiento claro resistente a la intemperie y una capa de islas de indio discontinua depositadas en la capa de nivelación conformable, opuesta a la  
40 película de capa transparente resistente a la intemperie.

45 Finalmente, la solicitud estadounidense comúnmente asignada y en tramitación con n.º de ser. 09/882.663, presentada el 15 de junio de 2001, para un laminado de película conformable y metalizada de estaño brillante, describe un laminado con película conformable y metalizada brillante que tiene una resistencia al rayado y adherencia mejoradas, al mismo tiempo que conserva excelentes propiedades ópticas y de deformación. En particular, el laminado con película conformable y metalizada brillante incluye preferiblemente una capa discontinua de islas de estaño depositadas sobre una superficie microscópicamente lisa de una película con recubrimiento claro de fluoropolímero y conformable, preferiblemente fluoruro de polivinilo o difluoruro de polivinilideno.

50 Mientras que los laminados metalizados descritos por las solicitudes estadounidenses comúnmente asignadas y en tramitación con n.º 09/268.085, 09/882.601 y 09/882.663, ofrecen una mejora significativa sobre la técnica anterior, existe la necesidad de laminados metalizados brillantes y conformables alternativos que posean propiedades ópticas y de deformación superiores.

#### Objetivo y resumen de la invención

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un laminado con película metalizada brillante que tenga propiedades ópticas y de deformación superiores, y un procedimiento para fabricar dichos laminados de película.

55 En un aspecto, la invención es un laminado metalizado brillante y conformable, que comprende una película con recubrimiento claro y conformable que es una composición polimérica seleccionada de entre el grupo que consiste en fluoropolímeros, polímeros acrílicos, poliuretanos, ionómeros, policarbonatos, poliolefinas, poliésteres modificados con

polietilenglicol, polímeros de poliamida y copolímeros, mezclas y aleaciones que incluyen estas composiciones poliméricas;

una primera capa discontinua de islas metálicas depositadas sobre dicha película con recubrimiento claro y conformable; y

5 una segunda capa discontinua de islas metálicas,

en el que dicha primera capa discontinua de islas metálicas se coloca entre dicha película con recubrimiento claro y conformable y dicha segunda capa discontinua de islas metálicas, caracterizada por que dicha película con recubrimiento claro y conformable tiene una superficie microscópicamente lisa que tiene un promedio de rugosidad de menos de 0,75 micras,

10 en el que dicha primera capa metálica discontinua tiene una primera superficie que es contigua a dicha película con recubrimiento claro y conformable, y una segunda superficie que es contigua a dicha segunda capa metálica discontinua, en el que dicha segunda superficie de dicha primera capa metálica incluye una subcapa microscópica de transición seleccionada entre una subcapa tratada con plasma y una subcapa de óxido de metal depositado.

15 La presencia de múltiples capas metálicas facilita la retención de propiedades ópticas y reflectantes a medida que se estira el laminado conformable.

En otro aspecto, la invención es un procedimiento para fabricar el laminado metalizado mencionado anteriormente que comprende: depositar una primera capa discontinua de islas metálicas sobre una película con recubrimiento claro y conformable; y depositar una segunda capa discontinua de islas metálicas sobre la primera capa discontinua de islas metálicas, caracterizada por que el procedimiento comprende además pulir a presión la película con recubrimiento claro y conformable,

20 que comprende una etapa adicional seleccionada entre

i) tratar con plasma la primera capa metálica discontinua para formar una subcapa microscópica de transición y

ii) depositar una subcapa microscópica de transición de óxido de metal después de la etapa de depositar una primera capa discontinua de islas metálicas y antes de la etapa de depositar una segunda capa discontinua de islas metálicas.

25 Pulir a presión la película con recubrimiento claro la hace microscópicamente lisa, mejorando así la claridad óptica de la película metalizada resultante.

En otro aspecto más, la invención es una parte formada a partir del laminado metalizado brillante.

Los párrafos anteriores, así como otros objetivos y ventajas de la invención y la manera en que se consiguen los mismos, se especifica adicionalmente en la siguiente descripción detallada y sus dibujos adjuntos.

30 Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre una película con recubrimiento claro y conformable.

La Figura 2 también es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre una película con recubrimiento claro y conformable.

35 Las Figuras 3-4 son vistas fotográficas microscópicas de un laminado metalizado y conformable a diferentes niveles de estiramiento.

Las Figuras 5-8 son vistas fotográficas microscópicas de laminados metalizados y conformables que tienen una o más capas metálicas discontinuas.

40 La Figura 9 es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre una pluralidad de recubrimientos claros y conformables.

La Figura 10 también es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre una película con recubrimiento claro y conformable, y que incluye además una capa adhesiva y una capa de respaldo termoplástica.

45 La Figura 11 es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre una pluralidad de recubrimientos claros y conformables, uno de los cuales comprende una capa de nivelación.

La Figura 12 es una vista esquemática en corte transversal del laminado metalizado y conformable que tiene una pluralidad de capas metálicas discontinuas en una pluralidad de recubrimientos claros y conformables, uno de los cuales comprende una capa de nivelación, y que incluye además una capa de imprimación.

Descripción detallada de la invención

La invención se refiere a un laminado metalizado brillante y conformable hecho de una pluralidad de capas de islas metálicas discontinuas depositadas sobre una película con recubrimiento claro y conformable.

5 La invención también se refiere a un procedimiento para fabricar un laminado metalizado brillante y conformable. El procedimiento incluye depositar una primera capa discontinua de islas metálicas sobre una película con recubrimiento claro y conformable y, a continuación, depositar una segunda capa discontinua de islas metálicas sobre la primera capa discontinua de islas metálicas.

10 Las realizaciones de la invención se ilustran mediante varios de los dibujos, que son de naturaleza transversal y esquemática. Estos dibujos no están dibujados a escala, sino que pretenden ilustrar las diversas capas en las películas de la invención y sus relaciones de posición entre sí dentro de la estructura laminada. Por coherencia y claridad, cada dibujo designa las capas particulares con los mismos números de referencia.

15 Dicho esto, en un aspecto, representado en la Figura 1, el laminado metalizado y conformable 10 incluye una película con recubrimiento claro y conformable 11, una primera capa discontinua de islas metálicas 12a y una segunda capa discontinua de islas metálicas 12b (es decir, la primera capa metálica discontinua 12a se coloca entre la película con recubrimiento claro y conformable 11 y la segunda capa metálica discontinua 12b).

20 Preferiblemente, la primera capa metálica discontinua está pegada a la película con recubrimiento claro y conformable con una resistencia de adherencia (es decir, resistencia al desprendimiento) de, por lo menos, dos libras por pulgada (350 N/m) medida fundamentalmente según el procedimiento 1876 de ASTM (resistencia al desprendimiento de adhesivos). En particular, el procedimiento 1876 de ASTM se modifica para determinar la resistencia al desprendimiento de más de dos pulgadas (0,05 m) después de implementar un desprendimiento de 180° a 4 pulg/min (0,1 m/min) en lugar de la resistencia al desprendimiento de más de cinco pulgadas (0,127 m) después de implementar un desprendimiento en T de 90° a 10 pulgadas/min (0,254 m/min).

25 En otro aspecto, representado en la Figura 2, el laminado metalizado 10 incluye además, por lo menos, una capa discontinua adicional de islas metálicas 12c colocadas entre la primera capa metálica discontinua 12a y la segunda capa metálica discontinua 12b. Dicho de otra manera, las capas de islas metálicas discontinuas 12 incluyen una primera capa discontinua exterior de islas metálicas 12a que se deposita sobre la película con recubrimiento claro 11, una segunda capa exterior discontinua de islas metálicas 12b, y, por lo menos, una capa interior discontinua de islas metálicas 12c colocada entre la primera y segunda capas metálicas discontinuas exteriores 12a-12b. Es decir, se deposita una pluralidad de capas metálicas discontinuas sobre la película con recubrimiento claro. Los expertos en la técnica apreciarán que la primera capa metálica discontinua 12a y la segunda capa metálica discontinua 12b son ambas capas metálicas exteriores discontinuas.

30 Como sabrán los expertos en la técnica, la deposición de vapor y la pulverización catódica son procedimientos convencionales para lograr las capas metálicas. Véase Wasa y Hayakawa, Handbook of Sputter Deposition Technology (1992). Estas técnicas son bien conocidas y no se describirán más en el presente documento.

35 Los expertos en la técnica apreciarán que, como se emplea en esta memoria, el concepto de una capa que se coloca en otra capa, o que está "entre" otras dos capas no implica necesariamente que las capas sean contiguas (es decir, en contacto íntimo). Más bien, como se emplea en esta memoria, el concepto de una capa que se coloca en otra capa o entre otras dos capas pretende describir las posiciones relativas de las capas dentro de la estructura laminada. De manera similar, como se emplea en esta memoria, en una descripción de una primera capa que está en contacto con una segunda capa, "opuesta" a una tercera capa, el término "opuesto" pretende describir las posiciones relativas de las capas primera y segunda dentro de la estructura laminada.

40 Dicho esto, en realizaciones de laminados preferidas, las capas metálicas discontinuas 12 son contiguas. En este sentido, como se representa en la Figura 1, la primera capa metálica discontinua 12a tiene una primera superficie que es contigua a la película con recubrimiento claro y conformable 11, y una segunda superficie que es contigua a la segunda capa metálica discontinua 12b. En este tipo de realizaciones contiguas, es preferible incluir una subcapa microscópica de transición 13a en la segunda superficie de la primera capa metálica discontinua 12a.

45 De manera similar, como se representa en la Figura 2, en realizaciones en las que están presentes más de dos capas metálicas contiguas discontinuas en la estructura laminada, la primera capa metálica discontinua exterior 12a y cada capa metálica discontinua interior 12c tienen preferiblemente una subcapa microscópica de transición 13 en sus respectivas superficies opuestas a la película de capa transparente y conformable 11. En otras palabras, nuevamente representada en la Figura 2, la subcapa microscópica de transición 13a se forma en la interfaz de la primera capa metálica discontinua exterior 12a y la capa metálica discontinua interior 12c, y la subcapa microscópica de transición 13c se forma en la interfaz de la capa metálica discontinua interior 12c y segunda capa metálica discontinua exterior 12b. La segunda capa metálica discontinua exterior 12b no necesita incluir una subcapa microscópica de transición 13 ya que su superficie opuesta a la película con recubrimiento claro y conformable 11 no es adyacente a otra capa metálica discontinua.

Los expertos en la técnica entenderán que, por motivos de simplicidad, la Figura 2 representa solo tres capas metálicas discontinuas 12a, 12c y 12b, pero que se pueden incorporar capas metálicas discontinuas interiores adicionales en la estructura laminada. Como comprenderán los expertos en la técnica, cada capa metálica interior discontinua adicional incluye preferiblemente una subcapa microscópica de transición que se forma en su superficie opuesta a la película con recubrimiento claro y conformable. Es decir, preferiblemente cada capa discontinua de islas metálicas se trata superficialmente antes de que una capa contigua y discontinua adicional de islas metálicas se deposite sobre ellas.

Incorporar una pluralidad de capas discontinuas de islas metálicas en el laminado con película conformable es particularmente deseable en los casos en que el laminado con película se emplea en aplicaciones de alto estiramiento. Las Figuras 3 y 4 son fotografías, tomadas por un microscopio electrónico, de un laminado metalizado de indio conformable en diferentes grados de estiramiento. En particular, las Figuras 3 y 4 muestran los efectos del estiramiento sobre una capa de islas de indio discontinuas, que aparecen como islas bidimensionales, algo irregulares, de tamaños variables. Con respecto a la Figura 3, la línea dentro de la fotografía es de 134 nm. Con respecto a la Figura 4, la línea es 207 nm. Por conveniencia, también se proporciona una escala de 100 nanómetros (aproximada).

Más concretamente, una porción del laminado conformable (Figura 3) ha sido sometida a un mayor grado de estiramiento que otra porción del laminado conformable (Figura 4). En este sentido, las islas de indio que se muestran en la Figura 3 demuestran vacíos más grandes entre sí.

Los expertos en la técnica entenderán que, para el espectador, la capa metálica discontinua parece ser una capa metálica continua. En otras palabras, el espectador integra el aspecto global de la capa discontinua de islas metálicas y ve una película brillante. Sin embargo, a medida que se estira este tipo de laminado metalizado y conformable, los vacíos entre las islas se hacen más grandes y el laminado metalizado se oscurece. Finalmente, la distinción de la imagen (DOI) y la reflectividad disminuyen por completo (es decir, la imagen se oscurece).

Por consiguiente, se cree que las capas metálicas discontinuas de soporte (es decir, aquellas además de la primera capa metálica discontinua) proporcionan un relleno reflectante a medida que aumenta el espacio entre las islas metálicas adyacentes en la primera capa metálica discontinua. Dicho de otra manera, y haciendo referencia a la Figura 2, cuando el estiramiento del laminado metalizado 10 hace que aparezca un espacio entre islas metálicas adyacentes en la primera capa metálica discontinua 12a, una o más islas metálicas en las capas metálicas discontinuas 12c y 12b llenan el vacío. Sin limitarse a una teoría particular, se cree que de esta manera el laminado conformable de la presente invención proporciona propiedades ópticas y reflectantes superiores para usos de alto estiramiento.

Sin embargo, la deposición de una pluralidad de capas metálicas discontinuas puede ser problemática. Se ha observado que, sin un tratamiento de superficie para formar una subcapa microscópica de transición, las islas metálicas que se depositan en capas contiguas tienden a consolidarse en una única capa discontinua. Esto aumenta los tamaños relativos de las islas metálicas, que tienden a expandirse en las tres dimensiones a medida que aumenta el espesor de la capa metálica. Se cree que la consolidación de las islas metálicas en islas metálicas relativamente más grandes debilita el efecto de la pluralidad de capas metálicas discontinuas, concretamente, la retención de las propiedades reflectantes a medida que se estira el laminado conformable.

En particular, una capa discontinua relativamente gruesa de islas metálicas tiende a causar iridiscencia (es decir, dispersión de la luz) y a reducir la distinción de la imagen (DOI) en el laminado con película conformable. Por ejemplo, las islas de indio relativamente más grandes pueden hacer que el laminado con película de la presente invención parezca amarillento o incluso marrón.

Las islas metálicas discontinuas tienen preferiblemente una anchura promedio de menos de 400 nm, más preferiblemente menos de 200 nm, y lo más preferiblemente menos de 100 nm. Los expertos en la técnica reconocerán que, como cuestión práctica, esto se determina analizando la capa metálica más alejada de la película con recubrimiento claro y conformable (por ejemplo, la segunda capa metálica discontinua exterior 12b de la Figura 2).

Sin limitarse a una teoría particular, se cree que alterar químicamente la superficie de una capa metálica discontinua permite depositar sobre la misma una capa contigua de islas metálicas discontinuas. Por ejemplo, con referencia a la Figura 1, se cree que el tratamiento de la superficie 13a de la primera capa metálica discontinua 12a facilita la deposición y la formación discreta de la segunda capa metálica contigua y discontinua 12b.

En una realización, por lo menos, una y preferiblemente cada subcapa microscópica de transición se forma mediante tratamiento con plasma. Una técnica de tratamiento con plasma preferida es exponer las islas metálicas a iones de oxígeno de alta energía. Sin limitarse a una teoría particular, se cree que el tratamiento con plasma con iones de oxígeno de alta energía forma una subcapa microscópica de óxido de metal en las islas metálicas. También se ha empleado satisfactoriamente un tratamiento con plasma de argón para modificar la superficie de las islas metálicas.

En otra realización, por lo menos, una y preferiblemente cada subcapa microscópica de transición 13 se forma depositando una subcapa de óxido de metal, que, como una subcapa tratada con plasma, también permite que se deposite una capa adicional de islas metálicas discontinuas sobre la capa anterior de islas metálicas discontinuas. La subcapa microscópica de óxido de metal de transición puede ser un óxido del tipo de metal que forma la capa metálica discontinua asociada. De forma alternativa, la subcapa microscópica de óxido de metal de transición puede ser un óxido de un metal que es diferente del tipo de metal que forma la primera capa discontinua de islas metálicas.

5 Por ejemplo, como se representa en la Figura 1, una primera capa metálica discontinua 12a puede estar formada por islas de indio depositadas sobre una capa transparente y conformable 11, y la subcapa de óxido de metal 13a puede depositarse óxido de indio u óxido de estaño. Como apreciarán los expertos en la técnica, la opción de incluir una subcapa microscópica de transición (por ejemplo, óxido de estaño) que es diferente del tipo de metal que forma la primera capa discontinua de islas metálicas (por ejemplo, indio) es una ventaja de depositar la subcapa microscópica de transición.

10 Sin limitarse a una teoría particular, se cree que la subcapa de óxido de metal depositada se integra en las islas metálicas subyacentes. Sin embargo, obsérvese que puede producirse un cambio de color indeseable (es decir, efectos de arco iris) en el laminado metalizado si se deposita demasiado óxido de metal sobre una capa discontinua, lo que aumenta excesivamente la separación microscópica de las capas metálicas contiguas y discontinuas.

Los expertos en la técnica apreciarán que medir el espesor de las subcapas microscópicas de transición es extremadamente difícil, si no imposible. Por consiguiente, todavía no existe una medición definitiva. Sin embargo, se deduce la presencia de las subcapas microscópicas de transición porque, como se ha señalado anteriormente, las capas metálicas contiguas y discontinuas tienden a consolidarse a menos que se efectúe el tratamiento de la superficie.

15 Se han llevado a cabo experimentos que evalúan la formación de una segunda capa discontinua de islas metálicas sobre una primera capa discontinua de islas metálicas (es decir, si y cómo se pueden depositar dos capas distintas de islas metálicas de forma contigua). Dichos experimentos de proceso continuo se exponen (a continuación) en los Ejemplos 1-5.

#### Ejemplo 1

20 Se montó una película Fluorex® pulida a presión de dos milésimas, una película acrílica de difluoruro de polivinilideno disponible en Rexam, sobre un rodillo principal (40°F (4°C)) en un sistema cerrado que tiene una presión de aproximadamente 0,0001 Torr ( 0,01 Pa). La película Fluorex® se trató con plasma mediante 500 W de potencia de CA con 125 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, se depositó una primera capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,11 amperios; 6 kV) sobre la película Fluorex®. La primera capa de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 1,15.

#### Ejemplo 2

30 La primera capa de indio discontinua del Ejemplo 1 se trató a continuación con plasma mediante 500 W de potencia de CA con 125 SCCM de oxígeno. Después de este tratamiento con plasma, la primera capa de indio discontinua presentó una oxidación significativa. A continuación, se depositó una segunda capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,11 amperios; 6 kV) sobre la primera capa de indio discontinua. La segunda capa de islas de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 1,15.

#### Ejemplo 3

35 Se depositó una segunda capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,11 amperios; 6 kV) sobre la primera capa de indio discontinua del Ejemplo 1, pero a diferencia del Ejemplo 2, la primera capa de indio discontinua no se había tratado con plasma. La película metalizada de indio poseía un color ligeramente amarillento, similar al que se produce cuando las islas de indio son relativamente grandes.

#### Ejemplo 4

40 La primera capa de indio discontinua del Ejemplo 1 se trató a continuación con plasma mediante 500 W de potencia de CC con 125 SCCM de oxígeno. Después de este tratamiento con plasma, la primera capa de indio discontinua presentó una ligera oxidación. A continuación, se depositó una segunda capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,11 amperios; 6 kV) sobre la primera capa de indio discontinua. La segunda capa de islas de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 1,15.

#### Ejemplo 5

45 La primera capa de indio discontinua del Ejemplo 1 se trató a continuación con plasma mediante 100 W de potencia de CC con 125 SCCM de oxígeno, una reducción de potencia del Ejemplo 4. Después de este tratamiento con plasma menos intenso, la primera capa de indio discontinua no presentó oxidación. A continuación, se depositó una segunda capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,11 amperios; 6 kV) sobre la primera capa de indio discontinua. La película metalizada de indio no poseía color ni buena uniformidad. La segunda capa de islas de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 1,15.

50 Los ejemplos 1-5 sugieren que el tratamiento con plasma o similar es necesario para lograr características deseables en los laminados metalizados de la presente invención. Ejemplos adicionales demuestran además la importancia de incluir una subcapa microscópica de transición (por ejemplo, mediante tratamiento con plasma o deposición de óxido de metal) en la interfaz de las capas metálicas contiguas. Estos se describen a continuación en los Ejemplos 6-10 y

se ilustran en las Figuras 5-8 adjuntas. Por conveniencia, se proporciona una escala de 100 nanómetros (aproximada) en cada una de las Figuras 5-8.

**Ejemplo 6**

5 Se montó una película de difluoruro-acrílico de polivinilideno Fluorex® pulida a presión sobre un rodillo principal (45°F (7°C)) en un sistema cerrado que tenía una presión de aproximadamente 0,0004 Torr (0,05 Pa).

**Ejemplo 7**

10 La película Fluorex® del Ejemplo 6 se trató con plasma de CA con 125 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, se depositó una capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la película Fluorex® hasta que la capa de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 1,1. El indio poseía un tinte azulado, que típicamente caracteriza a las islas más pequeñas. Véase la Figura 5.

**Ejemplo 8**

15 La película Fluorex® del Ejemplo 6 se trató con plasma de CA con 125 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, se depositó una capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la película Fluorex® hasta que la capa de indio discontinua poseía una densidad óptica (DO) de 2,2. Sin embargo, el indio poseía un tinte amarillento, que típicamente caracteriza a las islas más grandes. Véase la Figura 6.

**Ejemplo 9**

20 La película Fluorex® del Ejemplo 6 se trató con plasma de CA con 125 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, se depositó una capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la película Fluorex® hasta que la capa de indio discontinua tuvo una densidad óptica (DO) de 1,1. A continuación, se depositó más indio mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la capa de indio existente, aunque sin someterla primero a un tratamiento de plasma, hasta que el indio alcanzó una densidad óptica total (DO) de 2,2. Al igual que el indio en el Ejemplo 8, este indio poseía un tinte amarillento, lo que sugiere que las islas de la deposición inicial de indio se habían agrandado como resultado de la deposición de metal adicional. Véase la Figura 7.

**Ejemplo 10**

30 La película Fluorex® del Ejemplo 6 se trató con plasma de CA con 125 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, se depositó una capa de islas de indio discontinua mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la película Fluorex® hasta que la capa de indio discontinua tuvo una densidad óptica (DO) de 1,1. A continuación, la capa de indio discontinua se trató con plasma de CC con 100 centímetros cúbicos estándar por minuto (SCCM) de oxígeno. Después, igual que en el Ejemplo 9, se depositó más indio mediante evaporación por haz de electrones (0,12 amperios; 6 kV) sobre la capa de indio existente hasta que el indio alcanzó una densidad óptica total (DO) de 2,2. Sin embargo, a diferencia de los resultados del Ejemplo 9, aquí el indio tenía un tinte azulado que, como se ha señalado previamente, caracteriza los tamaños de las islas de indio más pequeñas. Véase la Figura 8.

40 El ejemplo 10 sugiere que el tratamiento con plasma de la primera capa de indio discontinua crea una subcapa microscópica. En este sentido, se cree que una subcapa microscópica (p. ej., mediante tratamiento con plasma o deposición de óxido de metal) facilita la deposición de una segunda capa de indio discontinua contigua a la primera, pero discreta. Este efecto se ilustra claramente en las Figuras 5-8.

Por ejemplo, observe la similitud de tamaño entre las islas de indio discontinuas de la Figura 8 (Ejemplo 10) y las islas de indio discontinuas de la Figura 5 (Ejemplo 7). Como se describe en el Ejemplo 10, el tratamiento con plasma de la capa metálica discontinua inicial hace posible la deposición de una capa metálica discontinua discreta posterior.

45 Por el contrario, se cree que no formar una subcapa microscópica proporciona islas metálicas consolidadas relativamente más grandes cuando se deposita metal adicional sobre una capa metálica discontinua inicial. Este efecto (es decir, la formación de islas de indio amarillentas relativamente más grandes) se describe en el Ejemplo 9 y se ilustra en la Figura 7. En este sentido, obsérvese la similitud de tamaño entre las islas de indio discontinuas de la Figura 6 (Ejemplo 8), donde el indio se depositó sobre la película Fluorex® en una única pasada para lograr una densidad óptica de 2,2, y las islas de indio discontinuas de la Figura 7 (Ejemplo 9), donde el indio se depositó sobre la película Fluorex® para lograr también una densidad óptica de 2,2, aunque en dos pasadas. Con respecto a la Figura 50 la línea dentro de la fotografía es de 330 nm. Con respecto a la Figura 7, la línea dentro de la fotografía es de 472 nm.

Según se describe anteriormente, se cree que, cuando se estira, un laminado metalizado como el que se forma según el Ejemplo 9 tendrá significativamente más iridiscencia y DOI reducida que un laminado metalizado como el que se forma según el Ejemplo 10.

5 Debería enfatizarse además que, según las condiciones descritas en el Ejemplo 10 (es decir, el tratamiento con plasma de la capa de indio inicial), la deposición adicional de indio alcanzó la densidad óptica objetivo (es decir, un 2,2 DO de un 1,1 DO) más de tres veces más rápido que según las condiciones descritas en el Ejemplo 9 (es decir, sin el tratamiento con plasma de la capa de indio inicial). Dado que la tasa de deposición de indio se mantuvo constante para los Ejemplos 7-10, este logro más rápido de la densidad óptica objetivo significa que se requirió menos metal.

10 Por lo tanto, los expertos en la técnica deberían reconocer que el tratamiento con plasma no solo produce tamaños de isla más pequeños, sino que también facilita el uso de relativamente menos metal para lograr una densidad óptica deseada. Esto tiene importantes implicaciones prácticas con respecto a las operaciones de fabricación. En resumen, la formación de una subcapa microscópica en la capa metálica inicial (p. ej., mediante tratamiento con plasma o deposición de óxido de metal) facilita tanto unas mayores tasas de producción como unos menores costes de metal.

15 Las capas metálicas discontinuas se forman preferiblemente de aluminio, cadmio, cobalto, cobre, cromo, galio, oro, indio, hierro, nicromo, níquel, paladio, platino, rodio, acero inoxidable, estaño, zinc y aleaciones y mezclas que contienen estos metales. Las capas metálicas discontinuas, especialmente la primera capa metálica discontinua 12a que se muestra en la Figura 1, incluyen preferiblemente estaño, o más preferiblemente indio.

20 Las capas metálicas discontinuas pueden tener una composición idéntica o diferente. Por ejemplo, según se representa en la Figura 1, si la primera capa metálica discontinua 12a está formada por islas de indio, la segunda capa metálica discontinua 12b puede estar formada por islas de indio o islas de estaño. Además, la subcapa microscópica de transición 13a podría ser una subcapa tratada con plasma o una capa de óxido de metal depositada (por ejemplo, óxido de indio, óxido de estaño u óxido de zinc). En este sentido, la combinación de diferentes tipos de metales puede crear un aspecto metálico abigarrado cuando una parte formada a partir de un laminado metalizado de este tipo se ve desde diferentes perspectivas. Se espera que esta característica sea de particular interés para la industria del  
25 automóvil.

Los expertos en la técnica apreciarán que son posibles numerosas combinaciones de capas metálicas discontinuas y sus subcapas microscópicas de transición asociadas. Por consiguiente, las descripciones mencionadas son ilustrativas.

30 La película con recubrimiento claro y conformable es una composición polimérica seleccionada de entre el grupo que consiste en fluoropolímeros, polímeros acrílicos, poliuretanos, ionómeros (p. ej., Surlyn), policarbonatos, poliolefinas, poliésteres modificados con polietilenglicol (el tereftalato de polietileno no modificado se forma algo mal, mientras que los poliésteres modificados con PEG son conformables), polímeros de poliamida (p. ej., nilones) y copolímeros, mezclas y aleaciones que incluyen estas composiciones poliméricas. Las mezclas de estas composiciones incluyen mezclas de homopolímeros y copolímeros reticulados y no reticulados. Como se emplea en esta memoria, el término  
35 "copolímeros" abarca ampliamente una composición producida por la polimerización simultánea de dos o más monómeros diferentes. Véase el Diccionario Condensado de Química de Hawley (12ª edición, 1993).

40 A diferencia de la primera capa metálica discontinua, que típicamente tiene un espesor de menos de 0,1 micras, la película con recubrimiento claro típicamente tiene un espesor de aproximadamente 1-2 milésimas, o aproximadamente 25-50 micras. Dichas películas con recubrimiento claro están fácilmente disponibles en el mercado. De forma alternativa, como sabrán los expertos en la técnica, se pueden formar recubrimientos claros fundiendo sobre un sustrato polimérico mediante un proceso de recubrimiento con rodillo sobre cuchilla, un proceso de recubrimiento con rodillo inverso o un proceso de recubrimiento con boquilla de ranura. De forma alternativa, las películas con recubrimiento claro pueden extruirse sobre un sustrato polimérico. Estas técnicas son bien conocidas en la técnica y no se analizarán más en el presente documento.

45 Los expertos en la técnica entenderán que las formulaciones particulares de recubrimiento claro pueden modificarse para lograr resultados particulares. Por ejemplo, el poliuretano ayuda a proporcionar flexibilidad, importante en climas más fríos, mientras que el acrílico ayuda a proporcionar brillo y resistencia al rayado.

50 La película con recubrimiento claro y conformable comprende preferiblemente fluoruro de polivinilo (por ejemplo, la película TEDLAR de DuPont) o difluoruro de polivinilideno (por ejemplo, la película FLUOREX® de Rexam). Otras películas con recubrimiento claro preferidas comprenden entre 30 y 90 por ciento en peso de fluoropolímero, particularmente difluoruro de polivinilideno, y entre 10 y 70 por ciento en peso de un polímero acrílico, tal como metacrilato de metilmetilo (PMMA) o metacrilato de polietileno (PEMA), o 50 y 70 por ciento en peso de fluoropolímero, particularmente difluoruro de polivinilideno, y entre 30 y 50 por ciento en peso de acrílico (por ejemplo, aproximadamente 60 por ciento en peso de difluoruro de polivinilideno y aproximadamente 40 por ciento en peso de acrílico). En este sentido, ELNACITE 2041, fabricado por INEOS Acrylics, es un polímero acrílico adecuado. Un  
55 polímero de difluoruro de polivinilideno adecuado es KYNAR 500, que está disponible en Atofina Chemicals.

En general, los porcentajes de acrílico más altos ofrecen una mayor resistencia al rayado, pero a costa de una mayor fragilidad y una menor resistencia química (especialmente con los disolventes). Es deseable incluir acrílico en películas

de difluoruro de polivinilideno, ya que las películas de difluoruro de polivinilideno al 100 por ciento pueden hacer que el laminado metalizado parezca algo turbio. En particular, la película FLUOREX® de Rexam es una película de difluoruro/acrílico de polivinilideno preferida. Los recubrimientos claros resistentes a la intemperie, como Fluorex®, a menudo son deseables en aplicaciones automotrices exteriores.

5 En otra realización, como se representa en la Figura 5, el laminado metalizado incluye además, por lo menos, una película con recubrimiento claro y conformable adicional 14 colocada en la primera película con recubrimiento claro y conformable 11, opuesta a la primera capa metálica discontinua 12a. En este sentido, es deseable un copolímero que incluya un polímero acrílico, tal como metacrilato de polimetilo o metacrilato de polietilo, para proporcionar una excelente resistencia al rayado.

10 Los expertos en la técnica entenderán que las películas con recubrimiento claro pueden estar disponibles en diferentes colores. Por consiguiente, el laminado metalizado y conformable de la presente invención se puede hacer en diversos colores incorporando películas con recubrimiento claro adecuadamente teñidas (es decir, coloreadas). Como sabrán los expertos en la técnica, las películas con recubrimiento claro pueden teñirse, por ejemplo, usando pigmentos, tintas o mica, y como tales pueden añadirse según se desee sin experimentación excesiva. Si está teñido, los recubrimientos claros son preferiblemente transparentes en lugar de opacos.

Además, el laminado metalizado y conformable de la presente invención puede acentuarse con diseños, tales como patrones, gráficos e incluso hologramas. Dichos diseños se imprimen preferiblemente sobre un recubrimiento claro. Por ejemplo, los patrones de tinta y los gráficos pueden imprimirse en cualquier capa de recubrimiento claro, o una textura, como un acabado mate, puede estamparse en la capa de recubrimiento claro más exterior.

20 Sin limitarse a una teoría particular, se cree que el uso de una película con recubrimiento claro microscópicamente lisa en combinación con capas de islas metálicas discontinuas proporciona un resultado sinérgico. Por consiguiente, la película con recubrimiento claro y conformable 11 es microscópicamente lisa en su superficie adyacente a la primera capa metálica discontinua 12a. Se ha encontrado que dicha suavidad microscópica mejora la claridad del laminado metalizado 10. En particular, sin suavidad microscópica, la película metalizada no es ópticamente clara (es decir, tipo espejo). Además, los copolímeros, mezclas y aleaciones de PVDF lisos microscópicamente no solo forman recubrimientos claros excepcionalmente resistentes a la intemperie, sino que también dan como resultado laminados metalizados brillantes que tienen propiedades ópticas y de deformación mejoradas.

30 Como se emplea en esta memoria, la frase "microscópicamente lisa" significa que la superficie metalizada es suficientemente lisa para proporcionar una película metalizada que tiene una excelente claridad óptica. Por ejemplo, la película FLUOREX® de Rexam, una película que contiene difluoruro de polivinilideno, se considera microscópicamente lisa con un promedio de rugosidad de 0,75 micras o menos. Como saben los que están familiarizados con las superficies microscópicas, el promedio de rugosidad es la media aritmética de los valores absolutos de las desviaciones del perfil de rugosidad del perfil medio (es decir, "la media aritmética de todas las desviaciones del perfil de rugosidad de la línea media"). Véase la patente estadounidense n.º 4.875.262 para un proceso de fabricación de un rodillo de refrigeración de granos, en la columna 3, líneas 26-31.

40 Para lograr dicha suavidad microscópica, la presente invención puede incluir etapas de procesamiento inicialmente descritas en la solicitud estadounidense comúnmente asignada con n.º de ser. 09/268.085 para un laminado con película metalizada brillante, actualmente la patente estadounidense n.º 6.287.672. Uno de dichos avances es la etapa de pulir a presión la película con recubrimiento claro para que sea microscópicamente lisa. Por ejemplo, algunas películas con recubrimiento claro, como el difluoruro de polivinilideno, son microscópicamente rugosas. La rugosidad microscópica reduce la claridad óptica de la película metalizada resultante. En otras palabras, una suavidad excepcional tiene un efecto favorable en las propiedades ópticas de los productos formados a partir de laminados metalizados. El pulido a presión, como se describe más adelante, es el proceso de alisar, por lo menos, una superficie de una película con recubrimiento claro.

45 En una realización, el pulido a presión se dirige a la película con recubrimiento claro, antes de que se metalice. La película con recubrimiento claro se recubre de forma continua sobre un sustrato polimérico, preferiblemente un sustrato de poliéster, y, a continuación, se seca a través de un horno. A medida que la película con recubrimiento claro sale del horno, se aplica una película de polímero, preferiblemente poliéster, a la película con recubrimiento claro, opuesta al sustrato polimérico. A continuación, esta estructura se presiona de forma continua entre una ranura que está formada por dos rodillos, uno o ambos de los cuales están calentados. La película de polímero se retira después para facilitar la metalización de la película con recubrimiento claro.

55 En otra realización, el pulido a presión se dirige a una estructura que incluye, por lo menos, una capa discontinua de islas metálicas depositadas sobre una película con recubrimiento claro. Primero, la capa metálica discontinua y la película con recubrimiento claro están unidas débilmente a materiales poliméricos. Más concretamente, la película con recubrimiento claro se aplica a un sustrato polimérico, preferiblemente un sustrato de poliéster, opuesto a la capa metálica discontinua, y una película de polímero, preferiblemente una película de poliéster, se aplica a la capa metálica discontinua opuesta a la película con recubrimiento claro. A continuación, esta estructura polimérica, que incluye tanto una capa metálica discontinua como una película con recubrimiento claro, se suministra a una ranura calentada. Después, la película de polímero se retira de la capa metálica discontinua.

El poliéster (p. ej., tereftalato de polietileno) parece funcionar mejor como el sustrato polimérico al que se une débilmente la película con recubrimiento claro. Del mismo modo, el poliéster también parece funcionar mejor como la película polimérica que se coloca sobre la capa metálica discontinua. En este sentido, la película de poliéster MYLAR D de DuPont tiene una superficie lisa muy adecuada para el proceso de pulido a presión.

- 5 Si bien el pulido a presión es ventajoso con respecto a las películas con recubrimiento claro que no son microscópicamente lisas, no es necesario para las películas con recubrimiento claro que están disponibles con, por lo menos, una superficie microscópicamente lisa y es indeseable para las películas con recubrimiento claro que son incompatibles con el pulido a presión. Por ejemplo, la película TEDLAR de DuPont, una película de fluoruro de polivinilo, está disponible comercialmente entre un adhesivo acrílico y un sustrato de poliéster. La superficie de fluoruro de polivinilo contigua al sustrato de poliéster es, en general, lo suficientemente lisa como para facilitar la fabricación de un laminado metalizado ópticamente claro.

10 A pesar de los consejos técnicos de DuPont para utilizar el adhesivo acrílico con su película TEDLAR, en la presente invención es preferible eliminar el sustrato de poliéster y, a continuación, depositar la primera capa metálica discontinua directamente sobre la superficie microscópicamente lisa de la película TEDLAR, en lugar de hacerlo sobre la capa adhesiva acrílica adyacente, que no es aceptablemente lisa. La preparación de una realización de la invención de esta manera proporciona la oportunidad de unir un recubrimiento claro resistente a la intemperie superior, tal como la película FLUOREX® de Rexam, a la película TEDLAR mediante el adhesivo acrílico. En este sentido, numerosos adhesivos aceptables, como los acrílicos epoxi 68040, 68070 y 68080 de DuPont que contienen aminas, están disponibles para su uso con la película TEDLAR de DuPont.

20 Como se representa en la Figura 6, el laminado metalizado 10 puede incluir además una capa adhesiva 15 colocada en la segunda capa metálica discontinua 12b, opuesta a la primera capa metálica discontinua 12a, y una capa de respaldo termoplástica 16 colocada en la capa adhesiva 15. Lo más preferiblemente, la capa adhesiva 15 está unida (por ejemplo, mediante recubrimiento o laminación) a la segunda capa metálica discontinua 12b de manera que sea contigua tanto a la segunda capa metálica discontinua 12b como a la capa de respaldo termoplástica 16. Véase la Figura 6.

25 La capa adhesiva 15 comprende preferiblemente un adhesivo sensible a la presión (por ejemplo, GELNA 2591), un adhesivo reactivo al calor (por ejemplo, ELVACITE 2009 y ELVACITE 2042), o un sistema de adhesivo reticulante (por ejemplo, NOVACOTE 120A). En este sentido, los expertos en la técnica entenderán que los adhesivos reactivos al calor son típicamente adhesivos termoplásticos, mientras que los adhesivos de reticulación son típicamente adhesivos termoestables.

30 La capa adhesiva 15 también puede comprender un adhesivo de material compuesto (es decir, un adhesivo multicomponente). Como se emplea en esta memoria, el término "adhesivo multicomponente" se refiere a un adhesivo formado a partir de mezclas de polímeros o capas de polímeros distintos (por ejemplo, incluyendo una capa de imprimación). En general, se ha descubierto que los adhesivos de poliuretano y los adhesivos que incluyen poliuretano tienen un rendimiento excepcional. Dichos adhesivos, que incluyen mezclas de adhesivos acrílicos/poliuretanos, pueden recubrirse sobre la segunda capa metálica discontinua 12b usando técnicas convencionales. NOVACOTE 120A es un adhesivo de poliuretano adecuado.

35 Como entenderán los expertos en la técnica, los adhesivos se añaden típicamente a la estructura laminada mediante procesos de recubrimiento. De forma alternativa, la colocación de la capa adhesiva sobre la segunda capa metálica discontinua a veces puede facilitarse formando primero un compuesto adhesivo de múltiples componentes. Por ejemplo, esto es ventajoso si el sustrato termoplástico no puede resistir el secado en caliente (es decir, el curado) de los componentes adhesivos o si la película con recubrimiento claro es susceptible de agresión por un disolvente presente en el adhesivo. Para lograr dicho compuesto adhesivo, se forma un adhesivo multicomponente sobre un sustrato polimérico portador de adhesivo antes de que la capa adhesiva se una a la segunda capa metálica discontinua.

40 Uno de dichos adhesivos multicomponente preferidos incluye una capa de poliuretano y una capa acrílica, en el que la capa de poliuretano se coloca entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa acrílica de la capa adhesiva 15. Véase la Figura 6. En este sentido, la capa adhesiva acrílica mejora el procesamiento del laminado, pero por lo demás no es necesaria para el laminado metalizado brillante resultante. El adhesivo acrílico termoplástico reactivo al calor más adecuado es el 68070, fabricado por DuPont. Asimismo, los adhesivos de poliuretano adecuados son SU26-249 de Stahl y NOVACOTE ADH 120A. Como se describe más adelante en este documento, este adhesivo multicomponente es especialmente adecuado con capas de respaldo de acrilonitrilo butadieno estireno.

45 Este adhesivo multicomponente particular se forma preferiblemente depositando un adhesivo acrílico sobre un sustrato portador de adhesivo, preferiblemente poliéster. A continuación, se deposita una capa adhesiva de poliuretano sobre la capa adhesiva acrílica, opuesta al sustrato portador de adhesivo (es decir, la capa adhesiva acrílica se intercala entre el sustrato portador de adhesivo polimérico y la capa adhesiva de poliuretano). Esto crea un tipo de compuesto adhesivo preformado, que a continuación puede unirse a la segunda capa metálica discontinua, de manera que la capa adhesiva de poliuretano esté hacia la segunda capa metálica discontinua. Después, el sustrato portador de adhesivo polimérico se puede eliminar de la capa adhesiva acrílica, dejando así la capa adhesiva, que incluye una capa adhesiva de poliuretano y una capa adhesiva acrílica.

Otro adhesivo multicomponente incluye una capa de poliuretano, una capa acrílica y una capa de poliolefina clorada, en el que la capa de poliuretano se coloca entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa acrílica, y la capa acrílica se coloca entre la capa de poliuretano y la capa de poliolefina clorada. Como se describe más adelante en este documento, este adhesivo multicomponente es especialmente adecuado con capas de respaldo de olefina termoplástica.

5 Otro adhesivo multicomponente incluye una capa hecha de una mezcla de acrílico/poliuretano y una capa de poliolefina clorada, en la que la capa de acrílico/poliuretano se coloca entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa de poliolefina clorada. Como se describe más adelante en este documento, este adhesivo multicomponente también es especialmente adecuado con capas de respaldo de olefina termoplástica.

10 Los disolventes presentes en los adhesivos (es decir, el disolvente adhesivo) a veces agreden las películas con recubrimiento claro. Por consiguiente, los disolventes adhesivos y los recubrimientos claros deben elegirse por compatibilidad. Preferiblemente, el disolvente adhesivo debe ser un no disolvente con respecto a la película con recubrimiento claro. De lo contrario, el disolvente adhesivo tiende a causar un aspecto borroso en el laminado metalizado. Aun así, se puede lograr una capa adhesiva recubriendo la superficie de la segunda capa metálica discontinua con un adhesivo que incluye un disolvente adhesivo que también es un disolvente con respecto a la película con recubrimiento claro, siempre y cuando el disolvente adhesivo se evapore lo suficientemente rápido para para no dañar la película con recubrimiento claro y conformable o las capas metálicas discontinuas.

15 Por ejemplo, el tolueno, que es un disolvente agresivo para las aleaciones de difluoruro de polivinilideno/acrílico, puede ser adecuado para formar capas adhesivas siempre que se evapore antes de que pueda agredir la película con recubrimiento claro de PVDF/acrílico. (Los recubrimientos claros de fluoruro de polivinilo tienden a ser más resistentes a los químicos que algunos recubrimientos claros de PVDF/acrílico). Para impedir la formación de velo en un recubrimiento transparente de PVDF/acrílico, el adhesivo es preferiblemente un adhesivo líquido a base de agua o alcohol que puede recubrirse sobre la segunda capa metálica discontinua 12b.

20 Después de que la capa adhesiva 15 se una a la segunda capa metálica discontinua discontinua 12b (y se elimine cualquier sustrato portador de adhesivo), se puede colocar una capa de respaldo termoplástica 16 sobre la capa adhesiva usando procesos convencionales (por ejemplo, laminación en caliente) conocidos por los expertos en la técnica. Con respecto a la capa de respaldo termoplástica 16, muchos termoplásticos convencionales funcionan satisfactoriamente. Sin embargo, se prefieren ciertos tipos de termoplásticos. En particular, la presente invención se pone en práctica mejor empleando una capa de respaldo termoplástica hecha de cloruro de polivinilo (PVC), olefinas termoplásticas (TPO), copolímeros de acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policarbonatos, poliestireno, polímeros de poliamida (por ejemplo, nilones), polietileno, polipropileno y copolímeros, mezclas y aleaciones de estas composiciones poliméricas. Por ejemplo, un copolímero adecuado incluye polietileno y polipropileno. Además, es preferible que una capa de respaldo termoplástica formada por ABS o TPO con tratamiento corona para mejorar la adherencia a la capa adhesiva.

25 30 En realizaciones preferidas, la capa adhesiva 15 está colocada de forma contigua sobre la segunda capa metálica discontinua 12b, opuesta a la primera capa metálica discontinua 12a, y la capa de respaldo termoplástica 16 está colocada de forma contigua sobre la capa adhesiva 15, opuesta a la segunda capa metálica discontinua 12b. Véase la Figura 6.

35 En dichas estructuras laminadas contiguas, hay combinaciones de capas adhesivas y capas de respaldo termoplásticas que funcionan excepcionalmente bien. Una realización preferida incluye una capa adhesiva de poliuretano 15 emparejada con un cloruro de polivinilo o una capa de respaldo termoplástica de acrilonitrilo butadieno estireno 16.

40 Otra realización preferida incluye una capa adhesiva multicomponente formada por una capa de poliuretano y una capa acrílica, y una capa de respaldo termoplástica ABS 16. En esta realización, la capa de poliuretano se intercala entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa acrílica, y la capa acrílica se intercala entre la capa de poliuretano y la capa de respaldo termoplástica ABS 16 (es decir, la capa de respaldo termoplástica ABS 16 es contigua a la capa acrílica).

45 Otra realización preferida más incluye una capa adhesiva multicomponente 15 formada por una capa de poliuretano, una capa acrílica y una capa de poliolefina clorada, y una capa de respaldo termoplástica de TPO 16. En esta realización, la capa de poliuretano se intercala entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa acrílica, la capa acrílica se intercala entre la capa de poliuretano y la capa de poliolefina clorada, y la capa de poliolefina clorada se intercala entre la capa acrílica y la capa de respaldo termoplástica de TPO 16 (es decir, la capa de respaldo termoplástica de TPO es contigua a la capa de poliolefina clorada).

50 Este adhesivo multicomponente se forma preferiblemente recubriendo un adhesivo de poliuretano sobre la superficie de la segunda capa metálica discontinua. Mientras tanto, una capa adhesiva acrílica se deposita sobre un sustrato portador de adhesivo, una capa de poliolefina clorada se deposita sobre la capa adhesiva acrílica, opuesta al sustrato portador de adhesivo, y una capa de olefina termoplástica se lamina a la capa de poliolefina clorada, opuesta a la capa

55

adhesiva acrílica. Después, el sustrato portador de adhesivo se retira de la capa adhesiva acrílica y la capa adhesiva acrílica se une a la capa adhesiva de poliuretano, opuesta a la segunda capa metálica discontinua.

5 Aún otra realización preferida incluye una capa adhesiva multicomponente 15 formada por una capa acrílica/poliuretano y una capa de poliolefina clorada, y una capa de respaldo termoplástica de TPO 16. En esta realización, la capa de acrílico/poliuretano se intercala entre la segunda capa metálica discontinua 12b y la capa de poliolefina clorada, y la capa de poliolefina clorada se intercala entre la capa de acrílico/poliuretano y la capa de respaldo termoplástica de TPO 16 (es decir, la capa de respaldo de TPO es contigua a la capa de poliolefina clorada).

10 Este adhesivo multicomponente se forma preferiblemente recubriendo una mezcla de adhesivo acrílico/poliuretano sobre la superficie de la segunda capa metálica discontinua. Mientras tanto, una capa de poliolefina clorada se deposita sobre un sustrato portador de adhesivo y una capa de olefina termoplástica se lamina a la capa de poliolefina clorada, opuesta al sustrato portador de adhesivo. Después, el sustrato portador de adhesivo se retira de la capa de poliolefina clorada y la capa de poliolefina clorada se une a la mezcla de adhesivo acrílico/poliuretano, opuesta a la segunda capa metálica discontinua.

15 Obsérvese que cuando el indio se emplea como capa metálica discontinua, la capa adhesiva puede impedir la formación indeseable de óxido de indio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ), un compuesto blanquecino y no reflectante. De manera similar, cuando el indio se emplea como una capa metálica discontinua y la capa termoplástica incluye cloruro de polivinilo, la capa adhesiva ayuda a impedir que el ion de cloruro o el ácido clorhídrico reaccionen con la capa de indio para formar tricloruro de indio ( $\text{InCl}_3$ ), un compuesto no reflectante.

20 La capa adhesiva y la capa de respaldo termoplástica pueden teñirse con pigmentos, tintas o mica. Si están tintadas, las capas adhesivas y las capas de respaldo termoplásticas son preferiblemente opacas en lugar de transparentes. Como entenderán los expertos en la técnica, la capa adhesiva y la capa de respaldo termoplástica están preferiblemente teñidas (es decir, coloreadas) para proporcionar protección contra la intemperie (p. ej., mediante radiación UV).

25 En otra realización más representada en la Figura 7, el laminado conformable y metalizado 10 puede incluir una capa de nivelación depositada 17 que se coloca entre la película con recubrimiento claro y conformable 11 y la primera capa metálica discontinua 12a. La capa de nivelación, típicamente un polímero termoplástico, puede compensar una superficie con recubrimiento claro que no es microscópicamente lisa. La capa de nivelación 17 incluye preferiblemente un poliuretano, un acrilato o un polímero de fluoruro de polivinilo.

30 La capa de nivelación, que típicamente está entre 0,5 y 1,0 milésimas (es decir, 10 a 25 micras) ayuda a impedir que las capas metálicas discontinuas se arruguen durante las etapas de procesamiento en caliente, como los procesos de conformado. Como se emplea en esta memoria, el arrugamiento microscópico significa pliegues en la película con recubrimiento claro que tienen una amplitud de menos de 0,5 micras. Por ejemplo, la presencia de una capa de nivelación termoplástica ayuda a asegurar que las partes formadas a partir del laminado metalizado puedan moldearse por inyección satisfactoriamente. Como entenderán los expertos en la técnica, el moldeo por inyección incluye rellenar la cavidad definida por el interior de la parte formada con material de relleno, normalmente material polimérico.

35 La capa de nivelación también ayuda a conservar una distinción de la imagen (DOI) superior, más de 95 DOI. Como se emplea en esta memoria, la distinción de la imagen es una medida de la calidad óptica de una superficie reflectante. La DOI se mide utilizando un medidor de DOI como el Glow Box I<sub>2</sub>R modelo GB11-86M de Instruments for Research and Industry, Cheltenham, PA.

40 En general, aunque un recubrimiento claro no es necesariamente una capa de nivelación, una capa de nivelación siempre es un revestimiento claro. Por consiguiente, un laminado metalizado que incluye una capa de nivelación depositada 17 que se coloca entre la película con recubrimiento claro y conformable 11 y la primera capa metálica discontinua 12a (véase la Figura 7) es una realización particular de un laminado metalizado que incluye una película con recubrimiento claro y conformable adicional 14 colocada sobre la primera película con recubrimiento claro y conformable 11, opuesta a la primera capa metálica discontinua 12a (véase la Figura 5).

45 Como se muestra en la Figura 8, se puede incluir una capa de imprimación termoplástica 18, preferiblemente un polímero acrílico, entre la película con recubrimiento claro y conformable 11 y la capa de nivelación 17 (es decir, la capa de imprimación termoplástica 18 separa la película con recubrimiento claro 11 y la capa de nivelación 17) Como muchos recubrimientos claros (p. ej., PVF y acrílico de PVDF) se unen solo con dificultad a otros materiales poliméricos, la capa de imprimación 18 fomenta la unión entre la película con recubrimiento claro 11 y la capa de nivelación 17. Una imprimación preferida es el acrílico reactivo al calor 68070 de DuPont, un epoxi que contiene aminas.

50 En una realización, la capa de nivelación 17 es un recubrimiento claro de fluoropolímero, preferiblemente fluoruro de polivinilo, y la capa de imprimación termoplástica 18 es un adhesivo que puede unir la capa de nivelación de polímero de fluoropolímero 17 a la película con recubrimiento claro 11. La película de fluoruro de polivinilo, como la película TEDLAR de DuPont, está disponible comercialmente con adhesivos preaplicados que facilitan la laminación de la película de fluoruro de polivinilo a diversos sustratos. Por ejemplo, la película TEDLAR con un adhesivo acrílico preaplicado puede emplearse como la capa de nivelación 17 y la capa de imprimación 18, respectivamente, y puede

laminarse a la película con recubrimiento claro 11, o la película con recubrimiento claro 11 puede recubrirse sobre la capa de imprimación 18.

5 En una realización preferida, la primera película con recubrimiento claro y conformable 11 comprende difluoruro de polivinilideno (por ejemplo, la película FLUOREX® de Rexam), preferiblemente con un componente acrílico y la capa de nivelación 17 comprende fluoruro de polivinilo (por ejemplo, la película TEDLAR de DuPont). Los imprimadores preferidos son los acrílicos epoxídicos de DuPont que contienen aminas (p. ej., 68040, 68070 y 68080), especialmente utilizados junto con una capa de nivelación de recubrimiento claro de fluoruro de polivinilo.

10 En otra realización, una capa de imprimación acrílica 18 se separa en una película con recubrimiento claro de difluoruro de polivinilideno 11 (por ejemplo, la película FLUOREX de Rexam) y una capa de nivelación de poliuretano 17, tal como el poliuretano SU6729 de Stahl.

De conformidad con el procedimiento descrito anteriormente, la película con recubrimiento claro y la capa metálica discontinua pueden pulirse a presión a pesar de estar separadas por (1) una capa de nivelación o (2) una capa de imprimación y una capa de nivelación. De forma alternativa, la película con recubrimiento claro puede pulirse a presión antes de la adición de la capa metálica discontinua.

15 La película metalizada conformable descrita en el presente documento puede hacerse en un color particular incorporando una capa de nivelación o capa de imprimación apropiadamente teñida. Además, como se analiza anteriormente, la capa de nivelación, que preferiblemente es un recubrimiento claro, puede imprimirse con un diseño.

20 Asimismo, se puede añadir una capa de máscara extensible a la película con recubrimiento claro más exterior antes de formar el laminado metalizado. La capa de máscara extensible está diseñada para mantener el brillo y la DOI durante los procesos de termoconformado, los procesos de conformado al vacío y los procesos de moldeo, incluyendo el moldeo por inyección, el moldeo por soplado y el moldeo por compresión. La capa de máscara también añade solidez al laminado metalizado. En particular, la capa de máscara extensible protege las capas subyacentes del laminado metalizado contra rayados o marcas antes de que la parte formada esté lista para su visualización.

25 En los casos en que el estiramiento alto es importante, la capa de máscara es preferiblemente capaz de estirarse hasta el 600 por ciento durante el conformado y tiene un alargamiento a temperatura ambiente en la rotura de, por lo menos, el 200 por ciento (es decir, entre 15°C y 30°C). En este sentido, se prefieren las capas de máscara de poliuretano. De forma alternativa, en los casos en que el estiramiento alto es relativamente poco importante, la capa de máscara puede incluir tereftalato de polietileno, tereftalato de polietileno modificado con PEG, polímeros de poliamida (p. ej., nilones), polietileno, polipropileno y copolímeros, mezclas y aleaciones que incluyen estos polímeros.

30 Preferiblemente, la capa de máscara extensible está preformada sobre un sustrato polimérico, tal como poliéster. La capa de máscara se coloca directamente sobre la película con recubrimiento claro y el sustrato polimérico se retira de la capa de máscara. Los expertos en la técnica entenderán que, si es necesario, el sustrato polimérico sobre el que se forma la película con recubrimiento claro debe eliminarse primero.

35 La capa de máscara se puede conservar como una capa de protección exterior mientras se fabrican artículos a partir del laminado metalizado. La capa de máscara extensible se une de forma liberable a la película con recubrimiento claro subyacente del laminado metalizado y se puede quitar en una sola pieza para dejar al descubierto la película con recubrimiento claro subyacente. En una realización preferida, la capa de máscara es sustancialmente transparente para permitir la inspección visual de defectos superficiales sin tener que eliminar la capa de máscara.

40 Asimismo, la capa de máscara extensible mantiene un alto brillo y DOI durante el moldeo por inyección o compresión, tal como el moldeo por compresión termoplástico o termoendurecible, cada uno de los cuales emplea un molde rugoso o sin brillo. Los moldes rugosos son funcionalmente superiores a los moldes altamente pulidos, a pesar de ser menos costosos, porque la superficie rugosa del molde facilita la extracción de aire del molde a medida que el molde se cierra. La capa de máscara extensible protege el laminado metalizado de la reducción de brillo u otros daños causados por el molde, sin usar moldes altamente pulidos.

45 Preferiblemente, la capa de máscara extensible tiene un espesor de 0,3 milésimas a 3,0 milésimas. Como se indica, la capa de máscara extensible comprende preferiblemente un polímero de poliuretano. Por ejemplo, los polímeros de poliuretano QA 5218 y QA 5026, fabricados por Mace Adhesives and Coatings de Dudley, Massachusetts, se pueden usar para formar la capa de máscara, ya sea sola o en mezclas. En una realización, la capa de máscara comprende entre 85 y 99,5 por ciento en peso de una dispersión de poliuretano a base de agua. Ventajosamente, se añade una pequeña cantidad de tensioactivo (entre 0,05 y 0,2 por ciento en peso) para disminuir la tensión superficial. Un tensioactivo preferido es SURFYNOL 104H, fabricado por Air Products de Allentown, PA.

55 La composición de la capa de máscara puede incluir aditivos que migran al recubrimiento claro para mejorar la resistencia a la intemperie u otras propiedades deseables. (Los aditivos de la capa de máscara también pueden impedir la migración de aditivos desde el recubrimiento claro a la capa de máscara de poliuretano). Los aditivos migratorios adecuados para su uso con la presente invención incluyen, potenciadores de dureza, agentes antiadherentes, estabilizadores de luz ultravioleta, antioxidantes, colorantes, lubricantes, tensioactivos, catalizadores y aditivos deslizantes.

Más concretamente, los aditivos migratorios útiles en la presente invención incluyen benzofenona, siliconas, ceras, triazoles, triazinas y combinaciones de estos aditivos. Los aditivos migratorios se ven obligados a migrar hacia la superficie exterior de la película con recubrimiento claro por el calor o la presión presente durante los procesos de conformado o moldeo. Asimismo, la presencia de estos aditivos en la capa de máscara impide la migración de componentes aditivos desde el recubrimiento claro a la capa de máscara.

Los estabilizadores de luz ultravioleta, como TINUVIN 1130 y TINUVIN 292, ambos fabricados por Ciba Geigy de Hawthorne, NY, se pueden añadir a la composición de la capa de máscara como aditivos migratorios. Se pueden añadir aditivos de silicona, como BYK333, fabricado por BYK Chemie de Wallingford, CT, para reducir el coeficiente de fricción de la película con recubrimiento claro. Los aditivos migratorios en general se añaden en cantidades que oscilan entre 0,01 y 2,0 por ciento en peso, y todos los aditivos típicamente representan no más del 5,0 por ciento en peso de la composición de la capa de máscara.

Incluso sin la capa de máscara extensible, los laminados metalizados descritos en la presente memoria son capaces de conservar sus propiedades ópticas deseables incluso después de sufrir una deformación tremenda, que incluye estirarse y cortarse en cantidades de hasta el 50-100 por ciento de área mientras conserva una DOI de 95 o mejor. Esto fomenta el uso del laminado metalizado en tipos adicionales de operaciones de conformado. En particular, el laminado metalizado y conformable de la presente invención es especialmente útil en artículos de fabricación, tales como partes de automóvil.

El término "conformado" en la presente memoria se usa en un sentido amplio y puede incluir diversas técnicas relativamente específicas que incluyen moldeo por inyección, termoconformado, moldeo por soplado, moldeo por compresión, conformado al vacío y conformado "en molde" (p. ej., relleno y conformado simultáneos), así como cualquier otra técnica modificada o relacionada (por ejemplo, laminación por extrusión) que aproveche la naturaleza termoplástica de las porciones de polímero de las películas según la presente invención. (Las películas según la presente invención también se pueden cortar usando procedimientos que son bien conocidos por los expertos en la técnica.

En un procedimiento de termoconformado, el laminado metalizado puede colocarse sobre un artículo relativamente más frío, de manera que cuando se elimina el aire entre el laminado metalizado y el artículo, el laminado metalizado se adherirá a los contornos del artículo. Se ha encontrado que esto es eficaz en el conformado de partes macho o hembra. En particular, este procedimiento incluye calentar el laminado metalizado a una temperatura más cálida que la superficie de un artículo al que se va a unir el laminado metalizado, colocar el laminado metalizado sobre el artículo y crear un vacío sobre el artículo para dar forma y conformar el laminado a los contornos del artículo. Las temperaturas a las que proceden las operaciones de conformado dependen en gran medida de la composición de la capa de respaldo termoplástica. Por ejemplo, cuando se emplea PVC o ABS como la capa de respaldo termoplástica, el laminado metalizado a una temperatura de entre 280° y 370°F (137 y 187°C) se coloca sobre un artículo que tiene una temperatura superficial de menos de 120°F (49°C).

Como sabrán los expertos en la técnica, la eliminación del aire arrastrado se puede conseguir colocando el laminado metalizado sobre el artículo en condiciones de presión reducida (es decir, menos que la presión atmosférica). Los autores de la invención han descubierto que este procedimiento reduce la iridiscencia del laminado con película metalizado y conformado. Como también sabrán los expertos en la técnica, la iridiscencia es una muestra de color similar al arco iris que se produce por la refracción de la luz diferencial.

#### **Ejemplo 11**

Después de que las islas de indio se hayan tratado con plasma, se deposita una segunda capa de islas de indio discontinuas en la primera capa de indio tratada con plasma, opuesta a un recubrimiento claro microscópicamente liso. Las capas posteriores se forman de manera similar, siempre que la separación entre las capas respectivas se minimice para impedir la iridiscencia.

#### **Ejemplo 12**

De forma alternativa, el estaño o el zinc pueden ser sustituidos por el indio en una o más de las capas metálicas (por ejemplo, indio-zinc-indio o, más preferiblemente, estaño-indio-estaño). En la última realización, se teoriza que el indio se funde durante el termoconformado para formar una capa lubricante entre las capas de estaño.

#### **Ejemplo 13**

Una realización del laminado con película conformable y metalizada brillante se puede formar utilizando las siguientes etapas: pulir a presión una película clara FLUOREX® (Rexam) uniéndola a una película de tereftalato de polietileno de 1 milésima (DuPont) mediante una abertura caliente (330-380°F) (165-193°C), y, después, retirar la película de tereftalato de polietileno de la película clara FLUOREX®; depositar (mediante deposición al vacío) una primera capa de indio a una densidad óptica (DO) de aproximadamente 1,15 sobre la superficie pulida de la película clara FLUOREX®; tratar con plasma la primera capa de indio exponiéndola a iones de oxígeno de alta energía, y, después, depositar (mediante deposición al vacío) una segunda capa de indio a una densidad óptica (DO) de aproximadamente 1,15 sobre la primera capa de indio; fundir un adhesivo de poliuretano (NOVACOTE ADH 120ASL) sobre la segunda

capa de indio con un espesor en seco de 0,5 milésimas (0,01 mm); y, a continuación, unir el adhesivo a un ABS de 20 milésimas (0,5 mm) a través de una ranura.

**Ejemplo 14**

5 Se puede formar otra realización del laminado con película conformable y metalizada brillante usando las siguientes etapas: preparar, a aproximadamente 125°F (51°C), una mezcla de recubrimiento claro que contiene PVDF y que  
10 tiene una relación en peso de difluoruro de polivinilideno (Atofina Chemicals KYNAR SL) y acrílico (INEOS Acrylics ELVACITE 2041) de 60/40; proporcionar una película de fluoruro de polivinilo a la que se aplica previamente un adhesivo acrílico (película DuPont TEDLAR SP); recubrir el lado adhesivo de la película de fluoruro de polivinilo con la mezcla de recubrimiento claro de PVDF-acrílico y, a continuación, secar la mezcla de recubrimiento claro de acrílico  
15 de PVDF durante 2 minutos a 170°F (76°C) y 3 minutos a 310°F (154°C ) para lograr una capa transparente de PVDF/acrílico que tenga un espesor en seco de aproximadamente 1,0 milésimas (0,02 mm); tratar con plasma la película de fluoruro de polivinilo exponiéndola a iones de oxígeno de alta energía, y, a continuación, depositar sobre ella una capa de indio a una densidad óptica (DO) de aproximadamente 1.1 usando un sistema de pulverización catódica de magnetrón de CC; tratar con plasma la capa de indio exponiéndola a iones de oxígeno de alta energía, y,  
20 a continuación, depositar sobre ella una capa de estaño a una densidad óptica (DO) de aproximadamente 1,1 usando un sistema de pulverización catódica de magnetrón de CC; recubrir una capa adhesiva de poliuretano (NOVACOTE ADH NC120A) sobre la capa de estaño; secar la capa adhesiva de poliuretano durante 2 minutos a 170°F (76°C) y 2 minutos a 270°F (132°C) para producir un espesor en seco de aproximadamente 0,7 milésimas (0,017 mm); laminar esta estructura intermedia a una película de ABS de 19 milésimas (0,48 mm) con tratamiento corona.

20

**REIVINDICACIONES**

1. Un laminado metalizado brillante y conformable, que comprende:
- 5 una película con recubrimiento claro y conformable que es una composición polimérica seleccionada de entre el grupo que consiste en fluoropolímeros, polímeros acrílicos, poliuretanos, ionómeros, policarbonatos, poliolefinas, poliésteres modificados con polietilenglicol, polímeros de poliamida y copolímeros, mezclas y aleaciones que incluyen estas composiciones poliméricas;
- una primera capa discontinua de islas metálicas depositadas sobre dicha película con recubrimiento claro y conformable; y una segunda capa discontinua de islas metálicas,
- 10 en el que dicha primera capa discontinua de islas metálicas se coloca entre dicha película con recubrimiento claro y conformable y dicha segunda capa discontinua de islas metálicas, caracterizada por que dicha película con recubrimiento claro y conformable tiene una superficie microscópicamente lisa que tiene un promedio de rugosidad de menos de 0,75 micras,
- en el que dicha primera capa metálica discontinua tiene una primera superficie que es contigua a dicha película con recubrimiento claro y conformable, y una segunda superficie que es contigua a dicha segunda capa metálica discontinua, en el que dicha segunda superficie de dicha primera capa metálica incluye una subcapa microscópica de transición seleccionada entre una subcapa tratada con plasma y una subcapa de óxido de metal depositado.
- 15 2. Un laminado metalizado según la reivindicación 1, en el que dicha primera capa metálica discontinua se selecciona del grupo que consiste en indio, estaño y aleaciones y mezclas de los mismos.
3. Un laminado metalizado según la reivindicación 1, en el que dicha segunda capa metálica discontinua comprende islas metálicas que tienen una anchura promedio de menos de 400 nm.
- 20 4. Un laminado metalizado según la reivindicación 1, que comprende además, por lo menos, una capa discontinua adicional de islas metálicas colocadas entre dicha primera capa metálica discontinua y dicha segunda capa metálica discontinua.
5. Un laminado metalizado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda capa metálica discontinua comprende islas metálicas que tienen una anchura promedio de menos de 200 nm.
- 25 6. Un laminado metalizado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicha segunda capa metálica discontinua comprende islas metálicas que tienen una anchura promedio de menos de 100 nm.
7. Un laminado metalizado según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende una capa adhesiva colocada sobre dicha segunda capa metálica discontinua, opuesta a dicha primera capa metálica discontinua.
- 30 8. Un laminado metalizado según la reivindicación 7, que comprende además una capa de respaldo termoplástica colocada sobre dicha capa adhesiva.
9. Un laminado metalizado según la reivindicación 8, en el que dicha capa de respaldo termoplástica se selecciona del grupo que consiste en cloruro de polivinilo, olefinas termoplásticas, policarbonatos, copolímeros de acrilonitrilo butadieno estireno, poliestireno, polímeros de poliamida, polietileno, polipropileno y copolímeros, mezclas. y aleaciones que incluyen estas composiciones poliméricas.
- 35 10. Una parte formada a partir del laminado metalizado y conformable según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
11. Una parte según la reivindicación 10 que se ha formado usando una técnica seleccionada de entre el grupo que consiste en moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión, termoconformado, conformado al vacío, conformado en molde y laminado por extrusión.
- 40 12. Un procedimiento para fabricar el laminado metalizado según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 9, que comprende: depositar una primera capa discontinua de islas metálicas sobre una película con recubrimiento claro y conformable; y depositar una segunda capa discontinua de islas metálicas sobre la primera capa discontinua de islas metálicas, caracterizada por que el procedimiento comprende además pulir a presión la película con recubrimiento claro y conformable,
- 45 que comprende una etapa adicional seleccionada entre
- i) tratar con plasma la primera capa metálica discontinua para formar una subcapa microscópica de transición y
- ii) depositar una subcapa microscópica de transición de óxido de metal después de la etapa de depositar una primera capa discontinua de islas metálicas y antes de la etapa de depositar una segunda capa discontinua de islas metálicas.

13. Un procedimiento según la reivindicación 12, que comprende además colocar una capa adhesiva sobre la segunda capa metálica discontinua, opuesta a la película con recubrimiento claro.

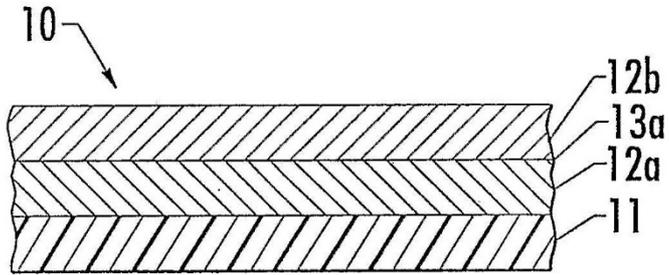


FIG. 1.

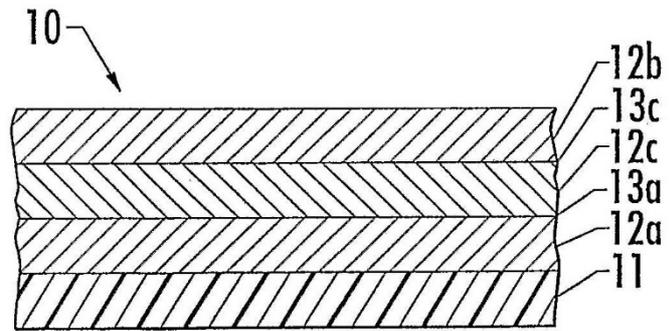
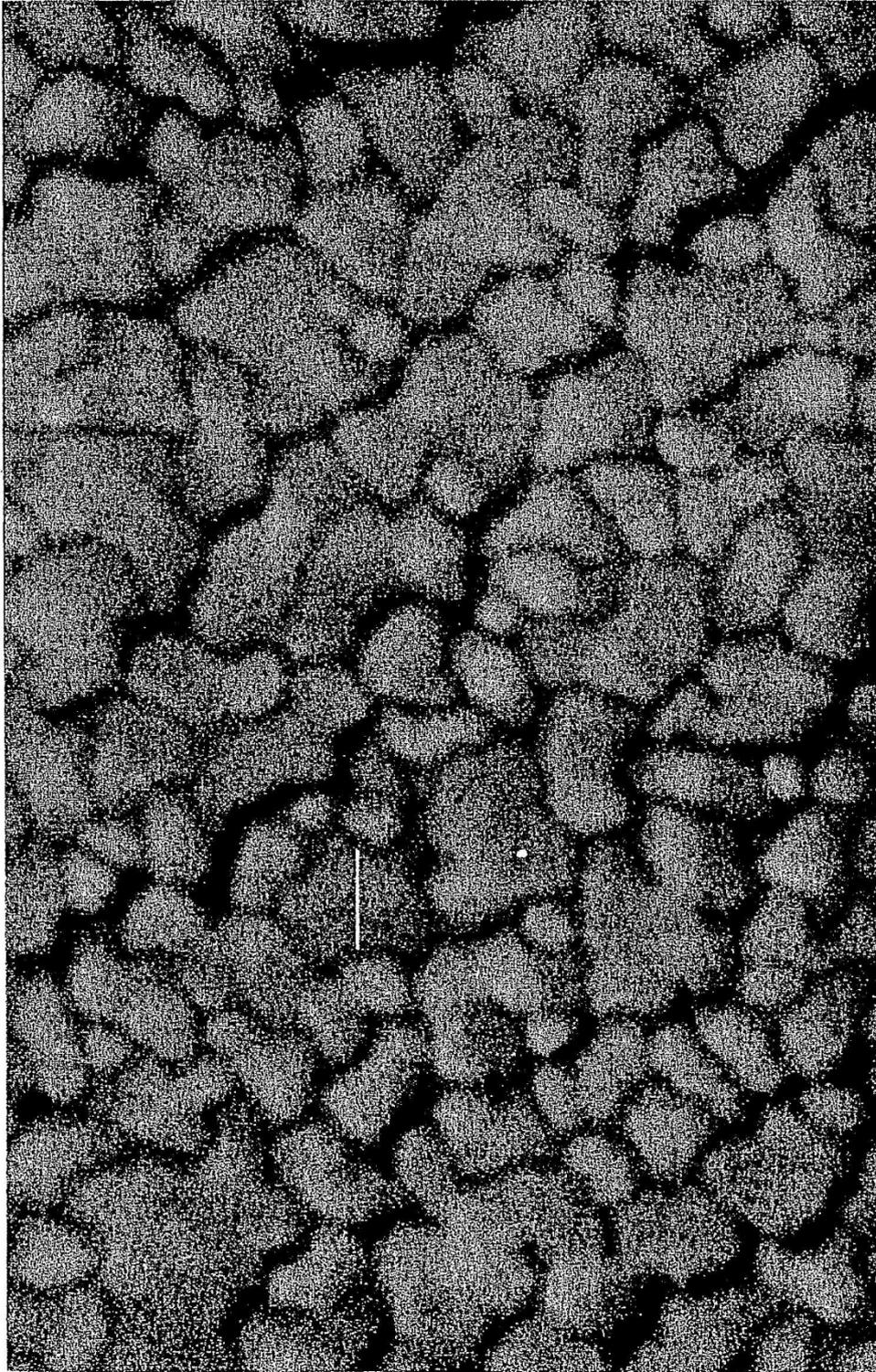
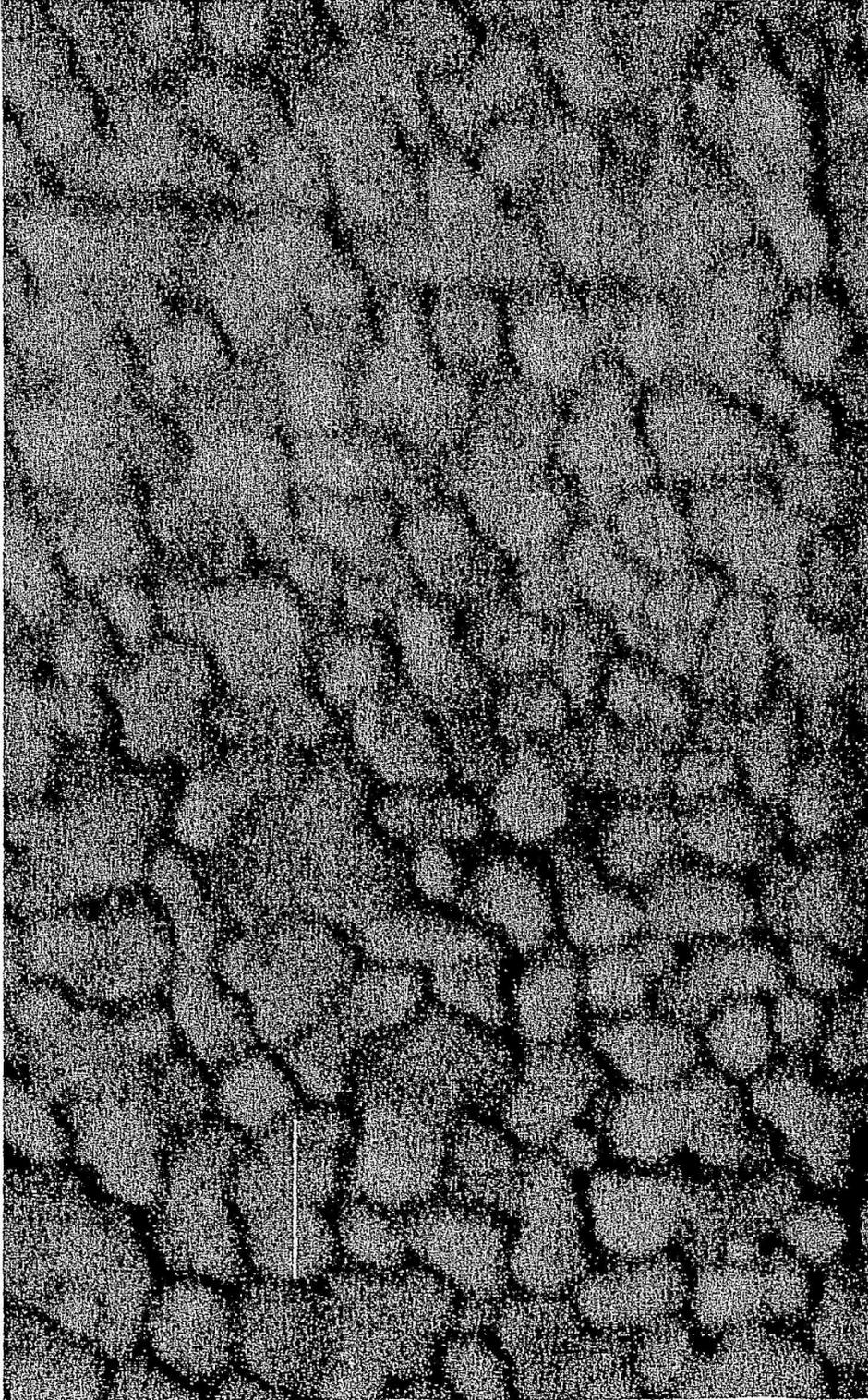


FIG. 2.



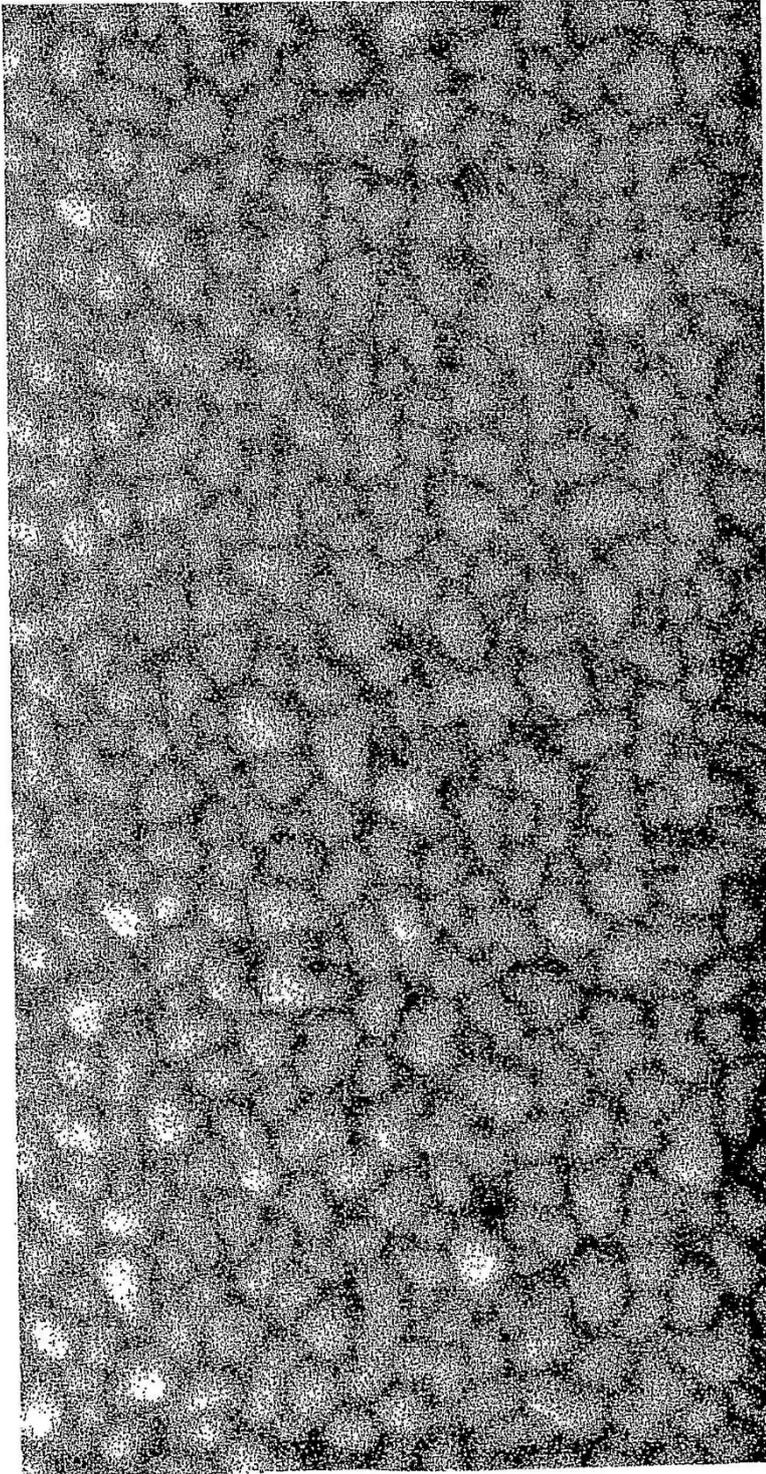
100 nm

FIG. 3.

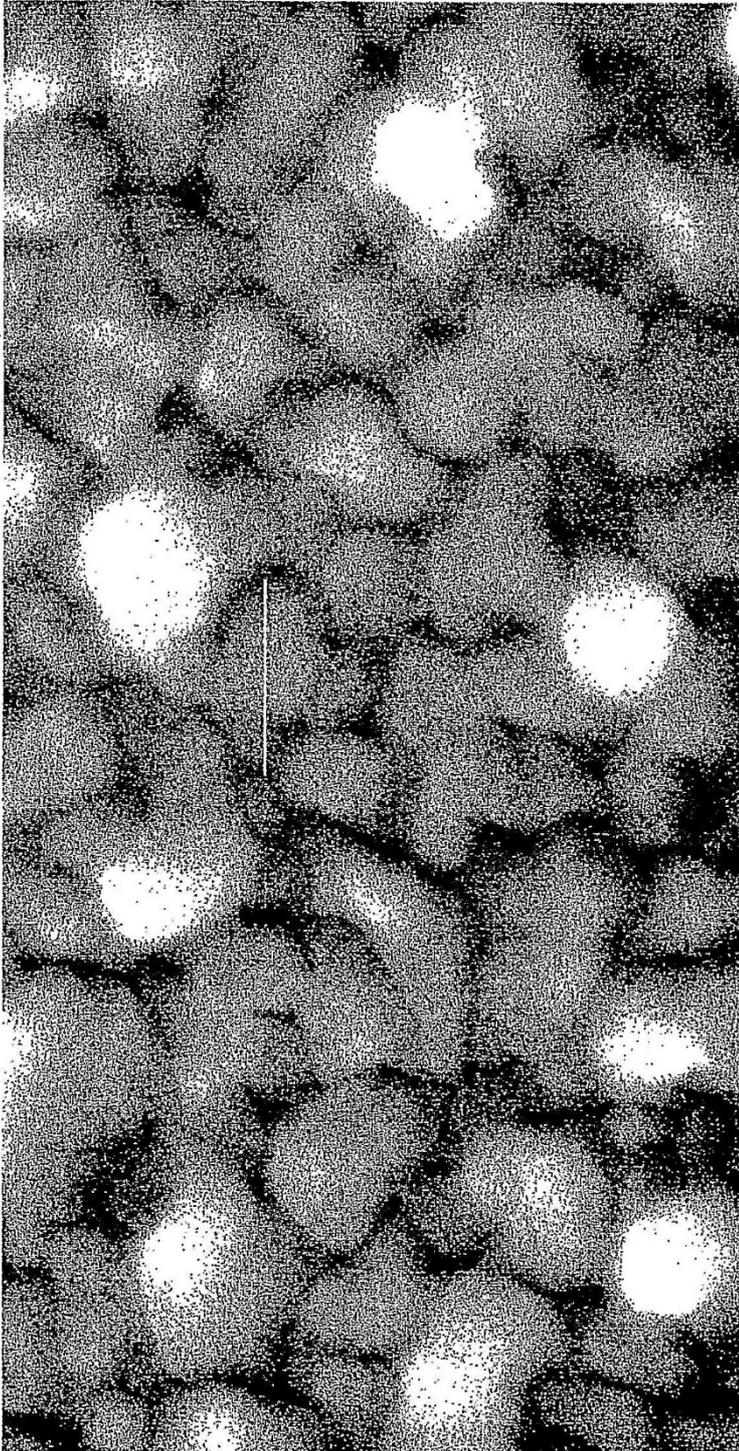


100 nm

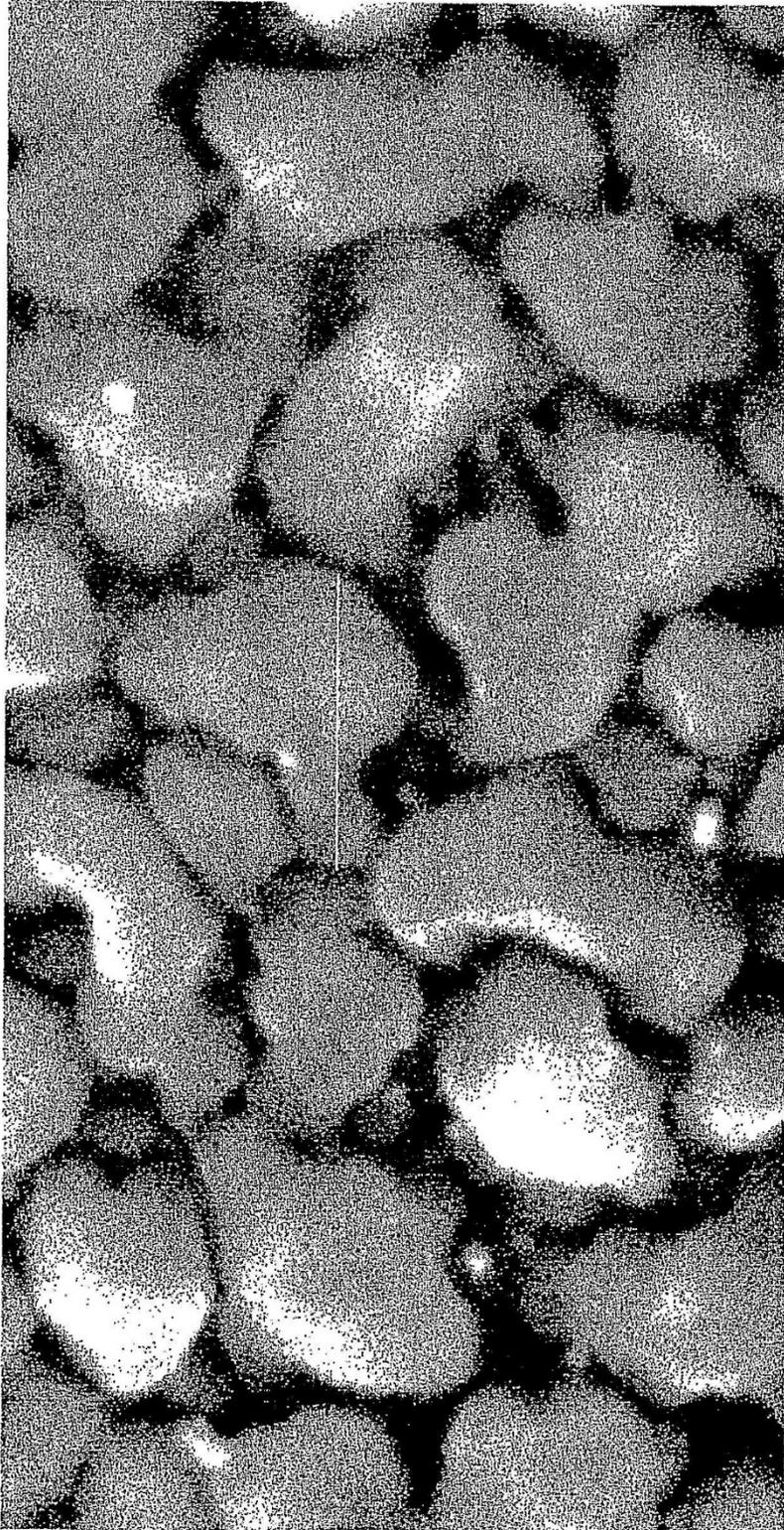
FIG. 4.



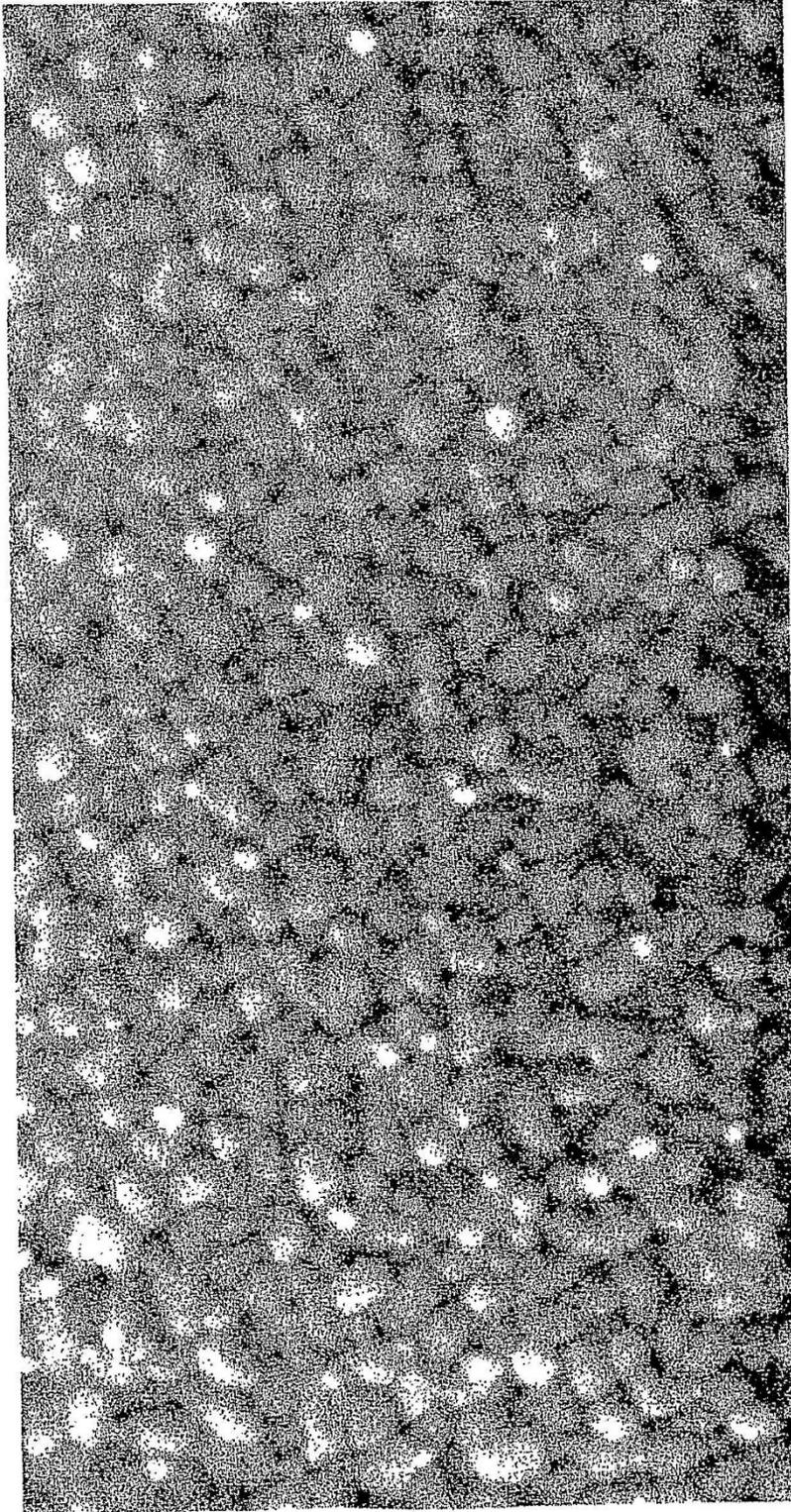
100 nm  
FIG. 5.



100 nm  
**FIG. 6.**



100 nm  
**FIG. 7.**



100 nm

FIG. 8.

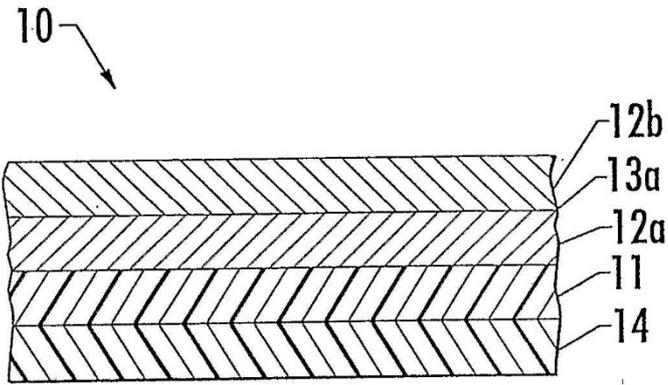


FIG. 9.

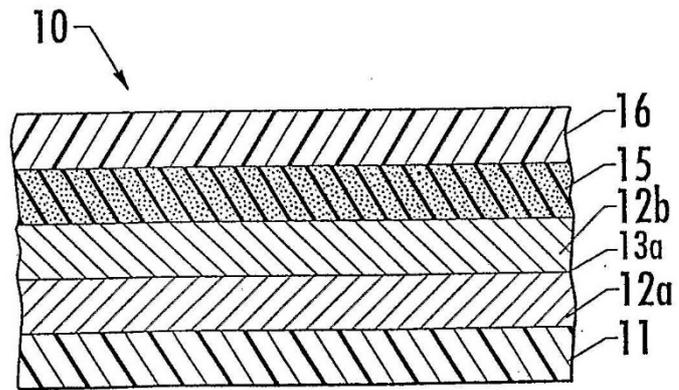


FIG. 10.

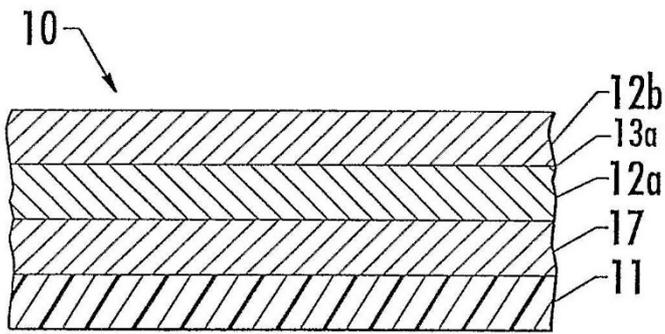


FIG. 11.

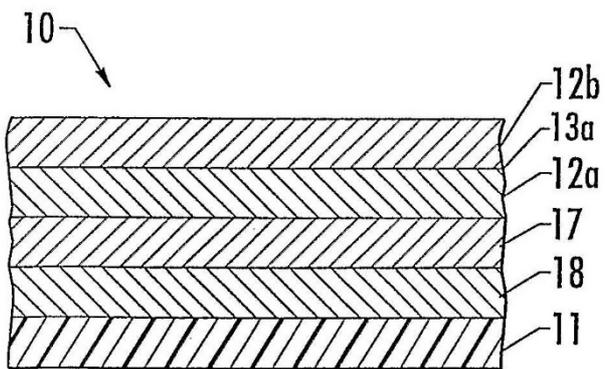


FIG. 12.