

314489

22 JUN 1965

P. 29.495.-

Nº 3926  
Case 203  
HL Case Nº 14908



MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

e n

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de NATIONAL STARCH AND CHEMICAL CORPORATION, entidad norteamericana, establecida en 750 Third Avenue, Nueva York, N.Y., Estados Unidos de América, por:

"EL METODO PARA PREPARAR UN LAMINADO DE DOS CAPAS DE MATERIAL POLIMERO"

=====

Esta invención se relaciona con una construcción de adhesivo sensible a la presión novedosa así como con su método de fabricación.

Un objeto principal de esta invención es proporcionar laminados novedosos que comprenden películas poliméricas revestidas, sobre una superficie, con una película de un adhesivo sensible a la presión, dichos laminados son extremadamente frágiles de manera que se romperán cuando se hacen intentos de quitarlos de los substratos a los cuales se han adherido y para  
5 proporcionar un procedimiento que sea considerablemente menos  
10



complicado que las técnicas utilizadas anteriormente para la preparación de los laminados de este tipo.

La invención consecuentemente consiste de un laminado de dos capas en donde la lámina superior comprende una película polimérica y la lámina inferior, que está ligada a y en contacto de cara a cara íntima con dicha lámina superior, comprende una película de un adhesivo sensible a la presión, pegajoso; dicha película polimérica tiene una resistencia a la tracción, en su punto de rotura, que es menor que la resistencia de la ligazón del adhesivo que se forma entre dicha película de adhesivo sensible a la presión y cualquier sustrato sólido a la cual puede adherirse dicha película de adhesivo sensible a la presión, resultando de esta manera en la rotura mecánica de dicha película polimérica de lámina superior cuando se hace un intento de quitar el laminado desde dicho sustrato sólido.

La invención también consiste de un método para preparar un laminado de dos capas según se ha descrito en lo que antecede que comprende las etapas de: (1) vaciar de un polímero, en un solvente orgánico, sobre un sustrato de hoja vaciado que tiene una superficie no absorbente, un acabado terso y un grado bajo de adhesión para la película polimérica resultante; (2) secar la película polimérica que se obtiene en la etapa (1) a manera de eliminar el solvente orgánico de la misma; (3) vaciar una solución de un adhesivo sensible a la presión, en un solvente orgánico, sobre una lámina de liberación revestida con silicio; (4) secar la película de adhesivo sensible a la presión obtenida en la etapa (3) de manera de eliminar el solvente orgánico de la misma; (5) adherir la película polimérica seca resultante de las etapas (1) y (2) sobre la superficie expuesta de la película de adhesivo sensible a la presión que resulta

314489

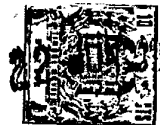


de las etapas (3) y (4) de manera que la película polimérica y la película de adhesivo sensible a la presión se ligen en contacto íntimo de cara a cara una con la otra; (6) quitar la hoja vaciada desde la superficie de la película polimérica; y  
5 (7) quitar la lámina u hoja de liberación revestida con silicio de la superficie de la película de adhesivo sensible a la presión, dando de esta manera por resultado un laminado de dos capas que puede entonces adherirse a cualquier substrato sólido a través de la superficie expuesta de la película de adhesivo  
10 sensible a la presión que forma la lámina inferior de dicho laminado.

Las ventajas de esta invención se harán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada de la misma que se toma en relación con el dibujo que se acompaña, en el cual:

15 Las Figuras 1 a 6 ilustran etapas sucesivas en la preparación y en la utilización subsecuente de los laminados novedosos de la presente invención.

Para muchas aplicaciones industriales y del consumidor, hay una necesidad para un tipo de una estructura de película  
20 polimérica frágil delgada revestida por una superficie y con un adhesivo sensible a la presión, dicha estructura de película se prepara de manera tal y posee ciertas propiedades de manera que cuando se ha adherido a un substrato se hace esencialmente imposible quitarla del mismo, sin ya sea mutilar o destruir completamente la misma. Dichos productos pueden ser trans-  
25 parentes o teñirse y, si se desea, pueden llevar un diseño o inscripción impresa. La fragilidad o friabilidad de los laminados de este tipo es particularmente deseable en aplicaciones en donde es necesario proporcionar la llamada "calcomanía a prueba de violación" que, rompiéndose, revelará fácilmente cuando  
30



se han hecho intentos de quitarla del substrato al cual se ha adherido.

Otra aplicación novedosa para dichos laminados revestidos de adhesivo, poliméricos frágiles, es como un revestimiento protector para etiquetas de papel ordinario tales como, por ejemplo, las que se aplican a los libros de las bibliotecas a fin de facilitar su identificación. Las últimas etiquetas frecuentemente se desgastan y se ensucian y frecuentemente tienden a caerse. Sin embargo, cubriendo dichas etiquetas con los laminados de esta invención, se protegen completamente a fin de que no se ensucien ni se desgasten y ya no pueden quitarse de los libros a los cuales se han adherido. De manera semejante, los laminados de esta invención pueden usarse para la protección de etiquetas de papel que se adhieren a las botellas u otros recipientes que retienen materiales químicos corrosivos o recipientes que tienen etiquetas que tienden a ponerse en contacto con cantidades excesivas de humedad por ejemplo en un medio ambiente húmedo o a través de la exposición a la intemperie.

Como se han preparado anteriormente, dichas calcomanías a prueba de violación requerían el uso de un gran número de operaciones manuales tediosas que desde luego no podían adaptarse a un aparato de revestimiento de alta velocidad y que, por lo tanto, necesitaban la preparación de estos productos como unidades individuales más bien que en la forma más económica de un alma continua desde donde podían entonces cortarse con dados las unidades individuales al tamaño y configuración deseados. En contraste, los laminados novedosos de esta invención se preparan por medio de una técnica sencilla que elimina todas las operaciones manuales inherentes a los procedimientos del arte anterior, permitiendo de esta manera el uso de un aparato de reves-

314489

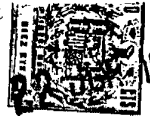


timiento de alta velocidad moderno que permite que estas películas de polímero revestidas con un adhesivo sensible a la presión se preparen en forma de alma.

Haciendo ahora referencia en más detalle al dibujo, la  
5 Figura 1 ilustra una de las etapas iniciales de la fabricación de los productos de esta invención; una película de un material polimérico apropiado se vacía de una laca, es decir de una solución de solvente orgánico, sobre una lámina de vaciado 12 y el revestimiento de la película de polímeros resultante 11 se se-  
10 ca sobre la misma a fin de eliminar el solvente del mismo. Una segunda operación inicial en el proceso de esta invención se ilustra en la Figura 2; una hoja de papel revestida con silicio del tipo de liberación elevada 13 se reviste con una película de un adhesivo sensible a la presión pegajoso que también se vacía  
15 a partir de una solución de solvente orgánico y la película del adhesivo sensible a la presión resultante 14 a continuación se seca a fin de eliminar el solvente desde la misma. Puede observarse en este punto que la operación específica que se ilustra en la Figura 1 no necesariamente debe completarse antes de la  
20 operación que se ilustra en la Figura 2 ya que esta última etapa puede llevarse a cabo primeramente, si se desea.

La hoja de vaciado 12 con la película de polímero seca 11 revestida sobre la misma a continuación se lamina, es decir, se adhiere a la película del adhesivo sensible a la presión 14 sobre la hoja de liberación de papel revestido con silicio 13 de  
25 manera que el conjunto resultante, según se muestra en la Figura 3, la película polimérica 11 y la película con el adhesivo sensible a la presión 14 estén en contacto íntimo cara a cara uno con la otra.

30 La hoja de vaciado 12 entonces se quita de la película



polimérica 11 a fin de dejar el conjunto que se abarca en la  
Figura 4. En la última forma, los productos de esta invención  
pueden manejarse y almacenarse convenientemente puesto que la  
película de adhesivo 14 está todavía cubierta completamente me-  
5 diante la hoja de liberación 13. Finalmente, e inmediatamente  
antes de la utilización real de estos productos cuando se ha ad-  
herido a un substrato, la hoja de liberación 13 se quita de la  
superficie de la película de adhesivo sensible a la presión 14  
a fin de dejar el producto ulterior que, según se muestra en la  
10 Figura 5, comprende un laminado de dos capas en donde la lá-  
mina superior es la película polimérica 11 mientras que la lá-  
mina inferior es la película del adhesivo sensible a la presión  
14. El último laminado entonces se adhiere a un substrato sólido  
15 a través de la superficie de la película del adhesivo sensi-  
ble a la presión 14 según se ilustra en la Figura 6.

El aspecto esencial de esta invención estriba en el hecho  
de que en los laminados novedosos resultantes de la misma, hay  
una combinación de una película polimérica 11 y una película de  
adhesivo sensible a la presión 14, según se ilustra en la Figura  
20 6, donde la resistencia a la tracción, en el punto de rotura, de  
la película polimérica 11 es menor que la resistencia de la  
ligazón del adhesivo entre la película del adhesivo sensible a  
la presión 14 y el substrato 15 con el cual está en contacto. Só-  
lo si se llenan estos requisitos específicos es posible que los  
25 laminados resultantes de esta invención desplieguen la propie-  
dad que se desea, a saber, la capacidad por parte de la pelícu-  
la polimérica 11 del laminado de la Figura 6 arrancarse y/o rom-  
perse cuando se hace un intento para separarlo del substrato 15  
al cual se ha adherido a través de la superficie de la pelícu-  
30 la del adhesivo sensible a la presión 14. La última propiedad

3 14 489



se hace posible mediante el hecho de que puesto que la resistencia a la tracción de la película polimérica 11 es menor, en el punto de rotura, que la resistencia de la ligazón del adhesivo entre la película de adhesivo 14 y el substrato 15 al cual se adhiere, cualquier intento que se haga para separar forzosamente el laminado desde el substrato 15 ocasionará que la película polimérica 11 se arranque o se rompa antes de que sea posible desalojarla o quitarla de su refuerzo adhesivo 14 desde el substrato 15.

10 Más específicamente, es necesario seleccionar un polímero cuyas películas libres, a un grueso en seco dentro de la escala de 1.02 a 5.08 micrones y tendrá una resistencia a la tracción, en su punto de rotura, que es menor que la resistencia de la ligazón del adhesivo entre el refuerzo de la película de adhesivo sensible a la presión y el substrato al cual la última película de adhesivo se adhiere cuando el grueso de la película de adhesivo queda dentro de la escala de 1.27 a 3.81 micrones. En otras palabras, la película libre del polímero debe tener una resistencia a la tracción, en su punto de rotura, que es menor que la ligazón del adhesivo desplegada entre el substrato y la película de adhesivo sensible a la presión del laminado ilustrado en la Figura 6. De esta manera, cuando se hace un intento de deslaminar el conjunto que se ilustra en la Figura 6 desde su substrato, por ejemplo mediante el uso de los dedos o con un cuchillo o con otro dispositivo de orilla afilada, la película polimérica se romperá antes de que el laminado pueda quitarse del substrato.

Los procedimientos que pueden utilizarse para determinar la resistencia a la tracción de la película del polímero libre en su punto de rotura y la resistencia de la ligazón del adhesivo



vo entre la película del adhesivo sensible a la presión y el substrato al cual se adhiere, son los siguientes:

Procedimiento A. La resistencia a la tracción de la película polimérica en su punto de rotura se determina mediante el siguiente procedimiento: una muestra de 2.54 x 7.62 centímetros de la película polimérica seleccionada, que tiene un grueso en seco dentro de los límites indicados de 1.02 a 5.08 micrones, se prepara vaciando una laca que contiene el polímero disuelto en la misma sobre la superficie de un substrato desde el cual la película resultante, después de secarse durante aproximadamente 2 minutos a temperatura de 82°C., puede quitarse fácilmente. Una sección de 2.54 centímetros en cada extremo de la muestra de la película se sujeta entonces, respectivamente, dentro de las mordazas de un dispositivo apropiado para determinar la resistencia a la tracción tal como por ejemplo, un probador de tracción Instron. Las mordazas del dispositivo probador se separan inicialmente mediante una distancia de 2.54 centímetros y el dispositivo se hace funcionar a una velocidad constante de 30.48 centímetros por minuto hasta que la película se rompe y entonces se registra su resistencia a la tracción al punto de rotura, en unidades de ancho de gramos por centímetro.

Procedimiento B. La resistencia de la ligazón del adhesivo entre un substrato y la superficie de la película del adhesivo sensible a la presión de laminado adherida al mismo se determina mediante el siguiente procedimiento: una muestra de 2.54 x 7.62 centímetros de la película de polímero, teniendo un grueso en seco dentro de los límites indicados de 1.02 a 5.08 micrones, se prepara por medio del procedimiento que se describe en lo que antecede en el Procedimiento A. Antes de quitar esta película polimérica seca de la superficie de la hoja de vaciado, se re-

3 14 4 89



viste con una película, que tiene un grueso en seco de 1.27 a 3.81 micrones, del adhesivo sensible a la presión seleccionada. La última operación se logra vaciando una laca que contiene el adhesivo sensible a la presión seleccionada sobre la superficie de una hoja de liberación revestida con silicio y, después de secarse, esta película de adhesivo sensible a la presión se adhiere a la superficie expuesta de la película polimérica después de lo cual se quita la hoja de vaciado desde la misma.

La hoja de liberación entonces se quita de la superficie revestida con adhesivo de la película polimérica y el laminado resultante se adhiere a una placa de acero inoxidable de manera que una sección 2.54 centímetros al final de la tira permanezca libre y sin adherir. Al último extremo libre de la película polimérica revestida con adhesivo se adhiere una guía de 2.54 x 7.62 centímetros hecha de tereftalato de polietileno glicol que tiene un grueso de 2.54 micrones. Esta guía se sujeta en la mordaza superior del probador Instron mientras que la placa de acero se sujeta dentro de la mordaza inferior de manera tal como para lograr un ángulo de 180° entre la tira de la película polimérica revestida con adhesivo y la superficie de la placa de acero. El dispositivo entonces se deja que funcione de manera que las mordazas se muevan separándose una de la otra a una velocidad constante de 30.48 centímetros por minuto hasta el punto en que ya sea (1) la película revestida con adhesivo se jala liberándose de la superficie de la placa de acero después de lo cual se registra la resistencia de la ligazón del adhesivo en el ancho de gramos por centímetros o, (2) la película polimérica se rompe antes de que se efectúe la deslaminación.

De esta manera, en aquellos casos en donde la resistencia a la tracción de la película polimérica es menor que aquella de la



resistencia de la ligazón del adhesivo entre la película revestida con adhesivo y el substrato al cual está adherida, es decir, la placa de acero, la película polimérica, desde luego, se romperá antes de que la película se deslamine del substrato. Sin embargo, cuando se ha hecho una elección insatisfactoria con respecto a seleccionar una combinación de película polimérica y adhesivo sensible a la presión de manera que la resistencia de la ligazón del adhesivo entre la película revestida con adhesivo y el substrato es menor que la resistencia de la película polimérica, entonces la película revestida con adhesivo se deslaminará del substrato antes de que se rompa la película polimérica. La preparación de dichos productos debe evitarse en el proceso de esta invención ya que comprenden cintas sensibles a la presión típicas que no pueden utilizarse como calcomanías a prueba de violación.

Aún cuando los procedimientos de prueba descritos anteriormente son útiles para valorizar la función potencial de los productos que van a prepararse por medio del procedo de esta invención, también es posible preparar estos productos y valorizar directamente su función sin utilizar ninguna de estas pruebas preliminares. Dicha prueba directa involucraría tratar de deslaminar dicho producto de un substrato al cual se ha adherido. De esta manera, si el producto fuese satisfactorio, la película polimérica se rompería antes de la deslaminación y de esta manera indicaría que ha llenado las especificaciones necesarias que se requieren mediante los productos de esta invención.

Entre los materiales poliméricos que son aplicables para usarse en la preparación de los laminados sensibles a novedosa de esta invención, están: (1) los polímeros de alquilo inferior, es decir, los ésteres de acrilato de  $C_1-C_4$  que incluyen, por

314489



ejemplo, metacrilato de polimetilo, metacrilato de polietilo, acrilato de polietilo, acrilato de polibutilo y metacrilato de polibutilo así como los copolímeros de cualesquiera dos o más de estos ésteres de alquil-acrilato inferiores uno con el otro  
5 o con pequeñas cantidades de uno o más de comonómeros etilénicamente no saturados, es decir, comonómeros de vinilo, tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, estireno, acrilonitrilo y los ésteres de alquilo inferior de los ácidos maleico y fumárico: (2) el cloruro de polivinilo y los copolímeros de cloruro  
10 de vinilo con uno o más comonómeros etilénicamente no saturados tales como el acetato de vinilo y los ésteres de alquilo inferior de los ácidos maléico y fumárico; y (3) los éteres y ésteres de celulosa tales como etilcelulosa, butirato de celulosa, nitrocelulosa, acetato de celulosa y triacetato de celulosa.

15 En cuanto a los aditivos sensibles a la presión pegajosos aplicables que pueden utilizarse en el proceso de esta invención, los últimos pueden basarse sobre cualquier material elastomérico tal como: (1) hule natural; (2) hules sintéticos incluyendo, por ejemplo, los copolímeros de estireno-butadieno, poliisobutileno,  
20 los copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, policloropreno y el poliisopreno; (3) los copolímeros de elastoméricos que contienen cuando menos 50 por ciento en peso de un éster de acrilato de alquilo de  $C_4-C_{12}$ , es decir, un éster de acrilato de alquilo en donde el grupo alquilo contiene de 4 a 12 átomos de carbono,  
25 junto con un comonómero de endurecimiento que se selecciona del grupo que consiste de acetato de vinilo, estireno, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo y cloruro de vinilo; y (4) los polímeros elastoméricos de los éteres de alquil-vinilo tales como, por ejemplo, el éter de polimetilvinilo y el éter de polietilvinilo.  
30 til-vinilo.



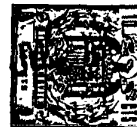
Como se ha notado anteriormente, tanto la película polimérica como la película del adhesivo sensible a la presión se depositan inicialmente, o se vacían a partir de lacas. Entre los distintos solventes orgánicos pueden utilizarse para preparar estas lacas están la acetona de metiletilo, tolueno, cetona de mitil-isobutilo, xileno, alcohol de etilo, heptano y acetato y acetato de etilo. El contenido de sólidos total de las lacas poliméricas pueden quedar dentro de la escala de aproximadamente 10 a 50 por ciento en peso, mientras que el contenido total de sólidos de las lacas del adhesivo sensible a la presión pueden estar dentro de la escala de aproximadamente 15 a 60 por ciento en peso.

Las lacas poliméricas pueden además contener varios aditivos que incluyen plastificantes tales como aquellos que se basan en los ésteres de ftalato, los plastificadores poliméricos basados en poliésteres y los ésteres de fosfato de arilo; antioxidantes tales como fenol de octilo; estabilizadores de sal metálicos; absorbedores de luz ultravioleta tales como los derivados del salicilato de fenilo y benzofenona; y los pigmentos tales como el dióxido de titanio. Como para las lacas adhesivas sensibles a la presión éstos pueden contener, además de las bases elastoméricas anteriormente enumeradas, varios aditivos que incluyen materiales de pegajosidad tales como los ésteres de resina y las resinas de politerpeno; antioxidantes tales como los derivados de hidroquinona; rellenos tales como óxido de zinc y colorantes tales como el dióxido de titanio.

La hoja de vaciado sobre la cual se vacía inicialmente la laca polimérica puede comprender cualquier substrato no absorbente que tiene un acabado relativamente terso junto con un bajo grado de adhesión para la película polimérica seca. Los materia-

3 14 4 89

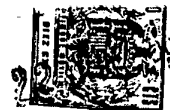
22



les apropiados para este fin incluyen las hojas o películas de tereftalato de polietileno-glicol así como papel que se ha revestido con una resina termoplástica tal como polietileno o polipropileno o con un material del tipo de barniz termosolidificable tal como una mezcla de melamina y de resina de alquida. Como se ha indicado anteriormente, el adhesivo sensible a la presión se vacía inicialmente sobre una hoja de papel revestida con silicio del tipo de alta liberación desde donde puede quitarse fácilmente la película de adhesivo resultante después de que se ha adherido a la superficie de la película polimérica.

La laca polimérica así como la laca del adhesivo sensible a la presión puede revestirse sobre sus substratos respectivos utilizando cualesquiera de las varias técnicas de revestimiento que se emplean ordinariamente con los sistemas de laca incluyendo, por ejemplo, un revestimiento de rodillos invertido, el revestimiento con cuchillas y el revestimiento de grabado. Al secar ya sea las películas poliméricas o las películas del adhesivo sensible a la presión a fin de eliminar el solvente de las mismas, pueden exponerse a temperaturas dentro de la escala de 71° a 121°C. durante los periodos de aproximadamente 0.25 a 2.0 minutos. El equipo de secado convencional tal como los hornos de aire caliente y los hornos de radiación infra-rojos pueden usarse para este fin.

En la modalidad preferida de esta invención, la película polimérica que se utiliza se selecciona de la clase de los polímeros de los ésteres de acrilato de alquilo inferior siendo especialmente apropiados ya sea el metacrilato de polimetilo o el metacrilato de polietilo. Una película de tereftalato de polietilenglicol, comprende la hoja de vaciado preferida, para la película polimérica, mientras que, con respecto a la elección



de la base del adhesivo sensible a la presión, se ha encontrado que se obtienen resultados óptimos con adhesivos sensibles a la presión que se basan en los copolímeros elastoméricos que contienen cuando menos 50 por ciento de un éster de acrilato de alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, junto con un comonomero de endurecimiento. Un ejemplo de dicho copolímero es el copolímero de 1:1 de acrilato de octilo con acetato de vinilo. El uso de esta combinación específica de una película polimérica de metacrilato de polimetilo con un copolímero de acrilato de octilo: acetato de vinilo, como la base del adhesivo sensible a la presión, se ha encontrado que rinde laminados que tienen un alto grado de claridad junto con una estabilidad a la luz excelente.

Como se ha anotado anteriormente, el pre-requisito principal que se necesita para el funcionamiento satisfactorio de los productos de esta invención, es el requisito de la película polimérica, a un grueso de 1.02 a 5.08 micrones, tenga una resistencia a la tracción en su punto de rotura que es menor que la resistencia de la ligazón adhesiva entre la película del adhesivo sensible a la presión que tiene un grueso de 1.27 a 3.81 micrones y el substrato al cual se adhiere la película del adhesivo última que tiene una película polimérica sobre su superficie superior. Los productos de esta invención, de esta manera, se ve que se basan en la fabricación de películas poliméricas delgadas desmenuzables que se vacían a partir de soluciones del solvente orgánico, que deben sustentarse continuamente hasta inmediatamente antes de su uso ulterior. Estos productos novedosos, por lo tanto son diferentes de las muchas cintas sensibles a la presión obtenibles anteriormente ya que utilizan laminados que se preparan de manera tal que una vez que se aplican a un substrato la ligazón del adhesivo resultante al mismo, es

3 14 4 89



esencialmente permanente, puesto que la resistencia del adhesivo del laminado es de mayor magnitud que la resistencia de la película de la película polimérica que comprende la lámina superior de la cinta.

5            Los productos de esta invención pueden considerarse como revestimientos poliméricos en la forma conveniente de cintas o de etiquetas, puesto que, de hecho lo que se ha preparado son revestimientos de laca poliméricos desde donde se ha eliminado el solvente y sobre los cuales se ha aplicado una película de un adhesivo sensible a la presión después de lo cual el revestimiento del adhesivo último se proporciona de una hoja sustentadora o de refuerzo. Esta técnica mejora grandemente la facilidad de utilización de los productos novedosos resultantes, y hace posible emplear los mismos en muchas funciones decorativas y protectoras en donde los revestimientos de laca convencionales o las cintas del adhesivo sensible a la presión no pueden usarse o donde su uso proporciona resultados insatisfactorios. Dichas aplicaciones incluyen su uso como calcomanías a prueba de violación; como revestimientos protectores y/o a prueba de violación, para etiquetas de libros y para etiquetas de papel en general; y como materiales de remiendo para los artículos hechos a partir de una película de cloruro de polivinilo, tal como por ejemplo los impermeables y las pelotas de playa que son capaces de inflarse. Como se ha anotado anteriormente, los productos de esta invención, pueden ser transparentes, pigmentados o pueden imprimirse con un diseño o un mensaje.

10

15

20

25

Los siguientes ejemplos ilustrarán adicionalmente la modalidad de esta invención. En estos ejemplos todas las partes se proporcionan en peso, a no ser que se indique lo contrario.

30



EJEMPLO I

Este ejemplo ilustra la preparación de uno de los laminados sensibles a la presión novedosos de esta invención.

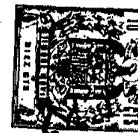
Al preparar este producto, el procedimiento que se siguió consistía de revestir primero una laca polimérica consistente en:

	<u>Partes</u>
metacrilato de polietilo	70.0
un plastificante de poliéster	5.0
10 cetona de metil-etilo	140.0
tolueno	200.0
20 cetona de metil-isobutilo	200.00

Sobre una hoja de vaciado que comprendía una hoja de papel kraft blanqueada que tenía un peso básico de 27.240 kilogramos por resma sobre el cual había un revestimiento de polietileno de un costo de 2.54 micrones. El revestimiento de laca polimérica se secó durante dos minutos, en un horno graduado a temperatura de 82°C, y el revestimiento secado resultante, tenía un grueso de 3.81 micrones (una película libre de este polímero de metacrilato de polietilo, que tenía un grueso de 3.81 micrones, se preparó y se probó mediante el procedimiento A, que se ha descrito en lo que antecede, y se encontró que tenía una resistencia a la tracción, en el punto de rotura de 980 gramos por 2.54 centímetros de ancho).

A la película de metacrilato de polietilo seca sobre la hoja de vaciado, se adhirió una película de 1.27 micrones de grueso en seco de un adhesivo sensible a la presión, basado en poliisobutileno que se había vaciado sobre una hoja de liberación revestida con silicio desde una laca que tenía la siguiente composición:

3 14 4 89



	<u>Partes</u>
	100.0
	25.0
	200.0
10	100.0

Al preparar esta película del adhesivo sensible a la presión, se había secado durante un minuto a temperatura de 105°C., antes de que se pusiera en contacto con la película de metacrilato de polietilo, a manera de completar la preparación del laminado, después de lo cual se quitó desde el mismo la hoja de vaciado. Antes de usar el producto resultante, era sólo necesario quitar la hoja de liberación tratada con silicio de la superficie de la película del adhesivo sensible a la presión, después de lo cual el laminado podía después adherirse a cualquier substrato sólido deseado. Cuando se hicieron intentos de quitar este laminado del substrato de acero al cual se aleó, se encontró que la película polimérica se rompió antes de que pudiera efectuarse la deslaminación.

La última observación confirmó de esta manera los resultados de una prueba que se había llevado a cabo con una muestra de este laminado a fin de determinar la resistencia de la ligazón adhesiva entre la película del adhesivo sensible a la presión y el substrato adherido a la misma. Esta prueba se llevó a cabo de conformidad con el Procedimiento B, que se describe en lo que antecede, y que indicó también que según se desee, la re-



sistencia de la película polimérica era menor que aquella de la ligazón de adhesivo.

#### EJEMPLO II

5 Este ejemplo ilustra la preparación de otro de los productos novedosos de esta invención.

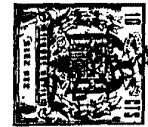
Al preparar este laminado, se utilizó nuevamente un procedimiento idéntico a aquel que se describe en el Ejemplo I anterior. En este caso, sin embargo, una hoja de un grueso de  
10 5.08 micrones de tereftalato de polietilenglicol, sirvió como la hoja de vaciado para la laca polimérica. Además, la laca polimérica usada para preparar este laminado era una laca de celulosa de etilo que tenía la siguiente composición:

		<u>Partes</u>
15	Celulosa de etilo	40.0
	Fosfato de tricresilo (plastificante)	8.0
	tolueno	120.0
	Alcohol de etilo	30.0
	xileno	100.0
20	tolueno de hidroxí butilado (antioxidante)	0.8

y cuando se secó la película polimérica resultante tenía un grueso de 1.02 micrones. Una película libre del polímero de celulosa de etilo, que tenía un grueso de .02 micrones se preparó y se probó por medio del Procedimiento A que se describe en  
25 lo que antecede, y se encontró que tenía una resistencia a la tracción, en el punto de rotura, de 1075 gramos por 2.54 centímetros de ancho.

Este adhesivo sensible a la presión que se usó para la preparación de este laminado, se basó en un copolímero de 1:1  
30 acrilato de octilo, acetato de vinilo y tenía la siguiente com-

314489



1505

posición:

	<u>Partes</u>
copolímero de 1:1 de acrilato de	
butilo:acetato de vinilo	120.0
5 ester de trietilenoglicol de resina	
hidrogenada (material de pegajosidad)	15.0
ester de glicerol de resina hidrogena-	
da (material de pegajosidad)	30.0
tolueno	150.0
10 acetato de etilo	54.0
tolueno	126.0

15 La laca del adhesivo sensible a la presión anteriormente descrita se ha vaciado sobre una hoja de liberación revestida con silicio, a fin de rendir una película cuyo grueso en seco era de 12.03 micrones.

20 Cuando se hicieron intentos de quitar el laminado resultante del substrato de acero al cual estaba entonces adherido, se encontró que la película polimérica se rompió antes de que pudiera efectuarse la deslaminación. La última observación confirmó de esta manera los resultados de una prueba que se llevaron a cabo con una muestra de este laminado a fin de determinar la resistencia de la ligazón adhesiva entre la película del adhesivo sensible a la presión y un substrato adherido a la misma. Esta prueba se llevó a cabo de conformidad con el Procedi-

25 miento B, descrito en lo que antecede, y también indicó que, según se desea, la resistencia de la película polimérica era menor que aquella de la ligazón adhesiva.

EJEMPLO III

30 Este ejemplo ilustra la preparación de un laminado sensi-



ble a la presión que no se conformó a las especificaciones de esta invención puesto que la resistencia a la tracción de la película polimérica, el punto de rotura, era mayor que la resistencia de la ligazón adhesiva entre la película del adhesivo sensible a la presión y un substrato al cual está adherida.

Al preparar este laminado, se utilizó nuevamente el procedimiento idéntico incluyendo el mismo metacrilato de polietileno que se describe en el ejemplo I anterior, y la película del polímero seco tenía una vez más un grueso de 3.81 micrones. (como se ha anotado en el Ejemplo I, cuando una película libre de este polímero de metacrilato de polietileno tiene un grueso de 3.81 micrones, se preparó y se probó por medio del procedimiento A, que se describe en lo que antecede, se encontró que tenía una resistencia a la tracción, en el punto de rotura, de 980 gramos por 2.54 centímetros de ancho).

La laca del adhesivo sensible a la presión que se usó para este producto se basó en hule natural y tenía la siguiente composición:

	<u>Partes</u>
20 Hule crepe pálido Número 1 amasada hasta una viscosidad Mooney de valor de 55	100.0
2,5 - di(amilo terciario) hidroquinona(antioxidante)	2.0
25 éster de glicerol de resina hidrogenada (material de pegajosidad)	75.0
aceite mineral pesado	7.5
heptano	300.0
toleuno	100.0

30 La laca de adhesivo descrita en lo que antecede se había

314489



vaciado sobre una hoja de liberación revestida con silicio a  
fin de rendir un revestimiento seco que tenía un grueso de 2.03  
micrones.

5 Cuando se hicieron intentos de quitar el laminado resul-  
tante del substrato de acero al cual estaba adherido se desla-  
minó fácilmente del mismo sin que se ocasionara daño a la pelí-  
cula polimérica que se vió que permanecía intacta. Este lamina-  
do, por lo tanto, era completamente inoperable como una calco-  
manía a prueba de violación. La última observación de esta mare-  
10 ra confirmó los resultados de una prueba que se llevaron a ca-  
bo con una muestra de este laminado a fin de determinar la re-  
sistencia de la ligazón adhesiva entre la película sensible a  
la presión y un substrato adherido a la misma. Esta prueba se  
llevó a cabo de conformidad con el Procedimiento B, descrito en  
15 lo que antecede, e indicó que la resistencia de la ligazón ad-  
hesiva era de 314 gramos por 2.54 centímetros de ancho. El últi-  
mo valor, desde luego, era menor que aquella de la resistencia  
a la tracción, en el punto de rotura, de la película polimérica  
que aquella indicada por los resultados obtenidos con el proce-  
20 dimiento A y por lo tanto dió por resultado la deslaminación  
del laminado del substrato antes de que se rompiera o se arran-  
cara parte de la película polimérica.

Resumiendo, esta invención se verá que proporciona lami-  
nados revestidos con un adhesivo sensible a la presión novedo-  
25 sos que son particularmente apropiados para usarse como calco-  
manías a prueba de violación y que pueden prepararse por medio  
de un procedimiento conveniente y sencillo. Pueden hacerse va-  
riaciones en las proporciones, a procedimiento y materiales sin  
apartarse del alcance de esta invención que se define mediante  
30 las siguientes reivindicaciones.



Esta solicitud que corresponde a la presentada en los Estados Unidos de América el 1 de Julio de 1964, bajo el número 379.504, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

## - N O T A -

10 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

15 1º.- El método para preparar un laminado de dos capas en donde la lámina superior comprende una película polimérica y la lámina inferior, que está ligada a y en contacto íntimo de cara a cara con dicha lámina superior comprende una película de un adhesivo sensible a la presión pegajoso, que está caracterizado por una película que tiene una resistencia a la tracción, a su punto de rotura, que es menor que la resistencia de la ligazón adhesiva formada entre dicha película del adhesivo sensible a la presión y cualquier sustrato sólido al cual puede adherirse dicha película del adhesivo sensible a la presión, resultando de esta manera la rotura mecánica de dicha película polimérica de la lámina superior cuando se hace un intento de separar el laminado desde dicho sustrato sólido.

25 2º.- Un método de conformidad con lo reivindicado en la reivindicación 1, que está caracterizado en que la superficie expuesta de dicha película del adhesivo sensible a la presión pegajosa de lámina inferior se adhiere a una hoja de liberación revestida con silicio.

30

314489



22 JUN 1965

3<sup>a</sup>.- Un método de conformidad con lo reivindicado en la reivindicación 1 ó 2, que está caracterizado en que la lámina superior comprende un polímero de un éster de acrilato de alquilo inferior o un copolímero del mismo y la lámina inferior comprende un copolímero que contiene cuando menos 50 por ciento en peso de un éster de acrilato de alquilo de C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> junto con un comonomero de endurecimiento.

4<sup>a</sup>.- Un método de conformidad con lo reivindicado en cualesquiera de las reivindicaciones que antecede, que está caracterizado por las etapas de: (1) vaciar una solución de un polímero, en un solvente orgánico, sobre un substrato de una hoja de vaciado que tiene una superficie no absorbente, de acabado terso y un bajo grado de adhesión para la película polimérica resultante; (2) secar la película polimérica que se obtiene en la etapa (1) a fin de eliminar el solvente orgánico de la misma; (3) vaciar una solución de un adhesivo sensible a la presión en un solvente orgánico sobre una hoja de liberación revestida con silicio; (4) secar la película del adhesivo sensible a la presión que se obtiene en la etapa (3) a fin de eliminar el solvente orgánico de la misma; (5) adherir la película polimérica seca que resulta de las etapas (1) y (2) sobre la superficie expuesta de la película del adhesivo sensible a la presión que resulta de las etapas (3) y (4) de manera que la película polimérica y la película del adhesivo sensible a la presión se ligen en contacto íntimo de cara a cara una con la otra; (6) separar la hoja de vaciado desde la superficie de la película polimérica; y (7) quitar la hoja de liberación revestida con silicio de la superficie de la película del adhesivo sensible a la presión, resultando de esta manera un laminado de dos capas que entonces puede adherirse a cualquier substrato

314489



sólido a través de la superficie expuesta de la película del adhesivo sensible a la presión que forma la lámina inferior de dicho laminado.

5 5º.- El método para preparar un laminado de dos capas de material polimero.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan y con los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de veinticuatro hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

22 JUN 1965

P.A.

Alberto de Ezabara  
Por Poder

ESCALA VARIABLE

314489

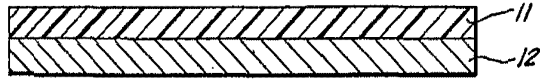
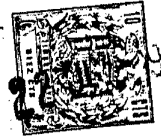


FIG. 1

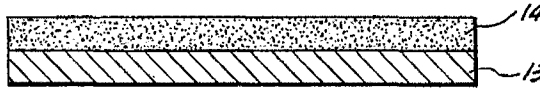


FIG. 2

FIGS 1 & 2

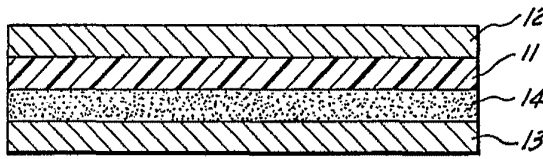


FIG. 3

FIG 3

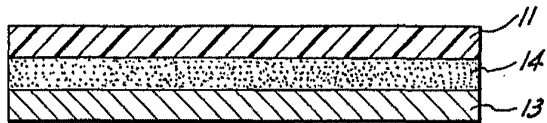


FIG. 4

FIG 4

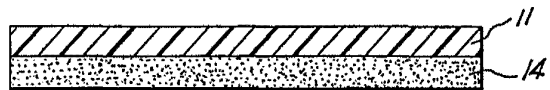


FIG. 5

FIG 5

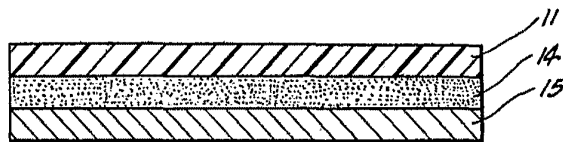


FIG. 6

Atorno No. 1/1  
Por Domic.