

373239

P.- 43.060

B44 C 1/16

dk/MD.21915

373239

Memoria descriptiva

SECCION TECNICA	
CLASIFICACION I. P. C.	
CLASE <u>B-44</u>	
SUBCLASE <u>C</u>	

para solicitar CERTIFICADO DE ADICION por -- años

a nombre de JEAN, GUSTAVE, JULES PIRON

~~estado~~ de nacionalidad belga

con domicilio en 360 D. Boulevard Emile Bockstael, Bruselas, Bélgica

por: "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 364.358", solicitada el 4 de Marzo de 1969, por: "Procedimiento de obtención de un conjunto que permite la transferencia de signos de tinta por calcomanía en seco". (Clase Internacional B44c)

18.X.69



La solicitud de patente española principal número 364.358 concierne a un procedimiento de obtención de un conjunto que permite la transferencia de signos de tinta por calcomanía en seco.

5 Dicho conjunto comprende un soporte provisional, signos de tinta aplicados sobre este soporte y una capa de adhesivo aplicada sobre los signos de tinta y sobre el soporte, estando este último exento de un agente capaz de disminuir el poder pegajoso del adhesivo. La presencia de
10 una fina capa de partículas sólidas que flota en la superficie libre del adhesivo y la diferencia entre la viscosidad del adhesivo aplicado sobre los signos de tinta y la viscosidad del adhesivo aplicado fuera de los signos de tinta impiden, en combinación, el revelado del adhesivo
15 aplicado fuera de los signos de tinta a una presión normal de transferencia.

Se ha comprobado, sin embargo, que cuando se utilizan capas gruesas de adhesivo, de un grosor superior a 10 micras, después de la evaporación de la fase volátil,
20 la diferencia de viscosidad entre el adhesivo sobre el signo y el adhesivo excedente tiene tendencia a atenuarse. Bajo el efecto de la presión de transferencia aplicada sobre el soporte en la zona de los signos y en las zonas próximas, el adhesivo aplicado fuera de los signos tiene tanta mayor tendencia a revelarse a la misma presión que el
25 adhesivo aplicado sobre los signos, cuanto más aumenta el grosor de la capa adhesiva. Este revelado del adhesivo aplicado fuera de los signos puede destruir, arrancar o deteriorar la superficie receptora cuando ésta es de estructura frágil como el papel, por ejemplo.
30



6 NOV. 1969

El presente invento tiene por objeto remediar este inconveniente e impedir el revelado del adhesivo aplicado fuera de los signos a una presión próxima a la presión de transferencia, acentuando la diferencia de viscosidad entre el adhesivo aplicado fuera de los signos y el adhesivo aplicado sobre los signos y aumentando al mismo tiempo la concentración de polvo en el adhesivo aplicado fuera de los signos de tinta.

Se consigue este resultado por el hecho de que, en un conjunto que permite la transferencia por calcomanía en seco según el invento, en cuyo conjunto la capa de adhesivo comprende una fracción de alto peso molecular constituida por un elastómero y una fracción de bajo peso molecular constituida por una resina aglutinante y por un plastificante, presentando la capa de adhesivo en su superficie libre una capa de partículas sólidas adosadas flotantes, una parte de la fracción de bajo peso molecular del adhesivo situado fuera de los signos de tinta se encuentra aprisionada entre las cadenas macromoleculares superficiales del soporte, de modo que el grosor de la capa de adhesivo es menor fuera de los signos de tinta que sobre éstos y que la relación entre el grosor y la capa de partículas sólidas que flotan en la superficie libre y aglutinante del adhesivo y el grosor de la capa de adhesivo es mayor fuera de los signos que sobre éstos. Según el presente invento, la fracción de bajo peso molecular del adhesivo comprende dos constituyentes, de los cuales el primero forma por lo menos el 80% de esta fracción y consiste en resinas pegajosas de peso molecular medio a máximo igual a 20.000, mientras que el segundo constituyente

18.X.69

- 3 -

373239



consiste en al menos un plastificante de peso molecular inferior a 1.500, miscible con las resinas del primer constituyente y compatible con la materia de soporte. La parte de la fracción de bajo peso molecular que se encuentra en el soporte comprende plastificante. El primer constituyente de la fracción de bajo peso molecular del adhesivo comprende por lo menos una materia elegida entre los poliisobutilenos, los éteres poliviniléticos, los éteres polivinilisobutílicos y los poliacrilatos, y el segundo constituyente comprende, por lo menos, uno de los plastificantes siguientes: el abietato de metilo (P.M. 316), el ftalato de dihidrobietilo (P.M. 1500), el ftalato de dimetilo (P.M. 194), el adipato de dinonilo (P.M. 399), el adipato de di(2-etilhexilo) (P.M. 371).

Como en la patente principal, el adhesivo comprende, durante su aplicación, una mezcla de constituyentes volátiles y de constituyentes no volátiles, estando formados estos últimos por una fracción de alto peso molecular y por una fracción de bajo peso molecular, Según el presente invento, una primera parte que forma aproximadamente 65% de los constituyentes volátiles del adhesivo utilizado para hacer dicho conjunto, consiste en al menos un líquido cuyo tiempo de evaporación es por lo menos igual a setenta veces el del éter y cuya acción solubilizante sobre el soporte provisional es despreciable, estando los parámetros de solubilidad de éste o de estos líquidos fuera de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte provisional, mientras que una segunda parte que forma, aproximadamente, 35% de los constituyentes volátiles, consiste en, al menos, un líquido, cuyo tiempo



de evaporación es, como máximo, igual a catorce veces el del éter y cuyos parámetros de solubilidad están en el interior de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte.

5 En la presente memoria el término "parámetro de solubilidad" es tal como se define por Hildebrand J.H. y Scott R.L. en la publicación "The Solubility of Nonelectrolytes", tercera edición, Reinhold, Nueva York, 1950.

En la ecuación de energía libre, según Hildebrand el término de calor de mezcla ΔH está expresado como sigue:

$$\Delta H = V_m \left[\sqrt{\frac{\Delta E_1}{V_1}} - \sqrt{\frac{\Delta E_2}{V_2}} \right]^2 \bar{\Phi}_1 \bar{\Phi}_2 \quad (\text{Ec.1})$$

15 V_m = volumen total de la mezcla

ΔE = energía de vaporización del constituyente 1 ó 2

V = volumen molar del constituyente 1 ó 2

$\bar{\Phi}$ = fracción volumétrica del constituyente 1 ó 2

20 El término $\frac{\Delta E}{V}$, energía de vaporización por unidad de volumen, mide la densidad de energía de cohesión o presión interna de una sustancia y el parámetro de solubilidad, δ , es su raíz cuadrada: es decir $\delta = \sqrt{\frac{\Delta E}{V}}$ (Ec.2) donde $V = \frac{\text{peso molecular}}{\text{densidad}}$.

25 El valor del parámetro de solubilidad δ para un disolvente dado depende de la temperatura. Se puede calcular con precisión a partir del calor de vaporización, a condición de que éste haya sido determinado por calorimetría a la temperatura deseada. Se puede calcular igualmente
30 a partir del punto de ebullición del disolvente, a con-



dición de aportarle correctivos experimentales (Burrell H., Offic. Dig. Feder. Soc. Paint Technol. 27, 726-758 (1955)).

5 Hay que señalar que, para un soluto no polímero, la solución se forma en un disolvente dado, si la densidad de energía de cohesión del soluto es similar a la del disolvente. Esto explica la importancia del parámetro de solubilidad.

10 No siendo las resinas volátiles, no se puede utilizar ni el calor de vaporización, ni el punto de ebullición para calcular su parámetro de solubilidad. Según Samll (P.S. J.Appl.Chem. 3 71-80, (1953)), se puede calcular el parámetro de solubilidad de los solutos polímeros con ayuda de las constantes de atracción molar para
15 los diferentes grupos químicos del polímero, como sigue:

$$= \frac{\sum G}{V} = \frac{d \sum G}{M}$$

G = constante de atracción molar

20 V = volumen molar = $\frac{\text{Peso molecular}}{\text{densidad}}$

25 Se consiguen de manera más segura los valores de los parámetros de solubilidad de las resinas por la experiencia determinando la solubilidad de la resina en un gran número de disolventes diferentes en cuanto a su parámetro de solubilidad, con objeto de establecer una gama de solubilidad en una clase de disolventes dados.

30 Hay que añadir que los valores de los parámetros de solubilidad de los polímeros polares de peso molecular



elevado no permiten por sí solos predecir el poder de un disolvente dado en relación con estos polímeros: Otra propiedad importante para determinar la solubilidad de los polímeros, es la capacidad de unión de hidrógeno del disolvente. Burrell ha mostrado (Off.Dig.Feder. Soc. Paint Technol., 27, 726-758 (1955) y 29, 1069-1076 (1957)) que, clasificando los disolventes según su capacidad de unión de hidrógeno, la relación entre el parámetro de solubilidad y la acción del disolvente sobre filmógenos específicos, es suficientemente precisa en una clase de disolventes dados para permitir predecir la solubilidad. Es así como se distinguen los disolventes de poca unión de hidrógeno, los disolventes de unión de hidrógeno moderada y los disolventes de fuerte unión de hidrógeno. Otras publicaciones (Lieberman, E.P., Off.Dig.Feder.Soc.Paint.Technol. 34, 30-50 (1962) y "Du Pont Elastomers in Adhesives" Du Pont Elastomer Chemicals Dept., marzo 1964)) han mostrado la posibilidad de predecir gráficamente la solubilidad, atribuyendo un valor numérico arbitrario γ a la capacidad de unión de hidrógeno. En efecto, es posible entonces establecer para cada sistema resina-disolvente un gráfico de la capacidad de unión de hidrógeno γ en función del parámetro de solubilidad δ que indica la zona de solubilidad y la zona de insolubilidad.

Según el presente invento, la primera parte de los constituyentes volátiles del adhesivo, es decir, aquella cuya acción solubilizante sobre el soporte es despreciable, comprende por lo menos una materia indicada entre los componentes de la tabla siguiente:

30

373239



TABLA

	Componente	Índice de evaporación (1)	Parámetro de solubilidad δ	Tipo de unión de hidrógeno
5	White spirit normal (2)	80	6,9	poca
	White spirit 140 F (3)	200	6,9	poca
	White spirit H 45 (4)	80	7,9	poca
10	Trementina	100	8,1	poca
	2-etil-butanol	400	10,5	fuerte
	Ciclohexanol	400	11,4	fuerte

(1) Relación entre los tiempos de evaporación de la sustancia considerada y el tiempo de evaporación del éter, tomado como unidad;

(2) 16,7% de aromáticos 20% de nafténicos, 63,3% de parafínicos

(3) 16,7% de aromáticos 42% de nafténicos 41,3% de parafínicos

(4) 46,0% de aromáticos 1,4% de nafténicos 52,6% de parafínicos.

Por el contrario, la segunda parte de los constituyentes volátiles del adhesivo, es decir, aquellos cuyos parámetros de solubilidad están en el interior de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte, comprenden por lo menos un líquido elegido entre los componentes de la tabla siguiente:

373239



TABLA

Componente	Indice de evaporación (1)	Parámetro de solubilidad \bar{s}	Tipo de unión de hidrógeno
Tricloreetano 1,1,1	3	9,7	poca
Tricloretileno	3,8	9,3	poca
Tetracloruro de carbono	4	8,6	poca
Tolueno	7	8,9	poca
Xyleno	13,5	8,8	poca

(1) Relación entre el tiempo de evaporación de la sustancia considerada y el tiempo de evaporación del éter, tomado como unidad.

Las materias volátiles cuyos parámetros de solubilidad están en el interior de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte tienen por efecto, cuando entran en contacto con el soporte, romper las uniones polímero-polímero en beneficio de uniones polímero-disolvente. De esta manera, las cadenas macromoleculares más superficiales del soporte se separan y una parte de las moléculas menos voluminosas de la fase de bajo peso molecular del adhesivo se introduce con los disolventes en los espacios intercadenas. Estas moléculas permanecen apri- sionadas en la red intercadena del soporte que se vuelve a cerrar a medida que los disolventes se evaporan.

Los disolventes activos, al penetrar en el soporte, destruyen la disposición más o menos bien ordenada



6 NOV

del edificio macromoleculuar. Si esta acción no es limitada o controlada, el soporte corre el riesgo de ser agrietado o deteriorado. Además, difusiones importantes de disolvente en las zonas del soporte situadas debajo del signo de tinta podrían provocar levantamientos y separaciones de la película de tinta, lo que haría la calcomanía impropia para la utilización.

En el presente invento, se limita la difusión del disolvente a la zona superficial del soporte, por una parte, actuando sobre las relaciones cuantitativas entre las materias volátiles solubilizantes y no solubilizantes, y utilizando materias volátiles solubilizantes que poseen un índice de evaporación rápido y, por otra parte, eligiendo como materia constitutiva del soporte una materia que tenga un peso molecular medio superior a 60.000.

Teniendo en cuenta lo que precede, se puede utilizar, según el presente invento, un adhesivo sensible a la presión cuya composición es, por ejemplo, como sigue:

	<u>Fórmula de adhesivo 1</u>	<u>Partes</u>
20	Eter polivinil isobutílico (elastómero)	45
	Eter polivinil isobutílico de peso molecular inferior a 20.000 que presenta una gran heterogeneidad molecular (resina pegajosa)	50
25	2,5-di-terc-butil-hidroquinona (antioxidante)	0,5
	Abietato de metilo (plastificante)	8
	Tricloretileno	40
	Xyleno	20
	White spirit normal	280
30	White spirit H 45	60

373239



Fórmula de adhesivo 2.

Partes

	Poliisobutileno (elastómero)	100
	Poliisobutileno de peso molecular medio igual a 15.000 (resina pegajosa)	80
5	Ftalato de dihidrobietilo (Plastificante)	12
	Tetracloruro de carbono	150
	White spirit 140 F	450
	} Constituyentes volátiles	

Fórmula de adhesivo 3

10	Eter polivinil etílico (elastómero)	40
	Eter polivinil etílico de peso molecular medio igual a 20.000 (resina pegajosa)	60
	Ftalato de dimetilo (plastificante)	8
15	White spirit H 45	200
	White spirit normal	130
	Tricloroetano 1,1,1	20
	} Constituyentes volátiles	

Como en la patente principal, se añaden al adhesivo partículas sólidas de calibre igual como máximo a 50 milimicras, siendo arrastradas estas partículas hacia la superficie libre de la capa de adhesivo por la fracción volátil de ésta, en el curso de la evaporación de esta fracción volátil, con objeto de formar por flotación una capa de partículas sólidas no pegajosas. Estas pueden ser partículas de sílice sintética, de silicato sintético o de carbonato de calcio.

Según el presente invento, el soporte provisional del conjunto de transferencia, consiste en poliestireno de peso molecular elevado, que contiene por lo menos 85% de estireno. El peso molecular medio de soporte

6 NOV 1969



es como mínimo de 60.000. La finalidad del peso molecular elevado del soporte es hacer éste menos sensible a la acción de los disolventes del adhesivo e impedir una difusión demasiado fácil y demasiado profunda de los disolventes del adhesivo en el soporte. Los parámetros de solubilidad del poliestireno del soporte según el presente invento están comprendidos entre los límites siguientes:

a) para los disolventes de poca unión de hidrógeno: entre 8,5 y 10,6;

b) para los disolventes de unión de hidrógeno moderada: entre 9 y 13, siendo dicho poliestireno insoluble en los disolventes de fuerte unión de hidrógeno.

La tinta de los signos aplicados sobre el soporte provisional tiene una composición tal como la indicada en la patente principal. Comprende una resina termoplástica lineal, como el butiral polivinílico o la nitrocelulosa. Dicha resina está normalmente plastificada y contiene, por lo menos, un líquido no volátil destinado a exudar o a escurrir en la capa de adhesivo para disminuir su viscosidad.

Es así como la tinta de los signos puede tener, por ejemplo, la composición siguiente:

	<u>Fórmula de tinta 1</u>	<u>Partes en peso</u>
25	Nitrocelulosa 1/2 segundo	100
	Ester de colofonia, 65% de materias sólidas en un disolvente aromático	10
	Ftalato de dioctilo	4
30	Poliéster plastificante	60

373239



6 NOV.

Fórmula de tinta 1 (Cont.)Partes en peso

	Acetato de etilo	5
	Etilglicol	80
	Isopropilglicol	220
5	Alcohol butílico	50
	Estearato de butilo	12
	Aceite de ricino	5
	Pigmentos	39

Fórmula de tinta 2

10	Butiral polivinílico	100
	Ftalato de dioctilo	8
	Alcohol isopropílico	60
	Butil glicol	40
15	Acelato de di(2-etilhexilo)	10

La figura de dibujo aneja representa esquemáticamente en corte y escala muy grande un fragmento de un conjunto de transferencia por calcomanía en seco conforme al presente invento.

En dicha figura de dibujo, la notación de referencia 1 designa una hoja de soporte provisional, de poliestireno, sobre la cual está impreso un signo de tinta 2. La hoja de soporte y el signo de tinta 2 están recubiertos de una capa de adhesivo 3. La tinta del signo 2 contiene especialmente una materia no volátil exudante 4 descrita en la patente principal, estando esta materia concentrada en la superficie superior del signo de tinta y habiendo exudado parcialmente en el adhesivo 3, cuando éste ha sido puesto en contacto con el signo de tinta 2.



Además, como en la patente principal, la capa de adhesivo 3 presenta en su superficie libre una capa 5 formada por uno o varios estratos de partículas yuxtapuestas de polvo de sílice, estando formada esta capa por flotación de un polvo de sílice contenido en el adhesivo, durante la evaporación de la fracción volátil del adhesivo, después de la aplicación de éste sobre la hoja de soporte provisional 1 y sobre el signo de tinta 2.

La materia no volátil exudante 4 modifica las propiedades del adhesivo 3 encima del signo de tinta 2 de manera que, bajo el efecto de una presión suficiente, el adhesivo situado encima del signo de tinta 2 pueda atravesar más fácilmente que el adhesivo situado fuera del signo de tinta la capa de partículas 5, humedecer éstas y alcanzar una superficie receptora (no representada) para pegar allí selectivamente el signo de tinta 2.

Conforme al presente invento, el adhesivo situado fuera del signo de tinta 2 se revela menos fácilmente que en la patente principal por el hecho de que contiene una fracción de bajo peso molecular tal que una parte de esta fracción se ha difundido en la zona superficial de soporte por el lado donde éste está en contacto con la capa de adhesivo 3. La zona de interacción entre el adhesivo y el soporte está representada por la parte rayada 6. La penetración de dicha fracción del adhesivo en el soporte ha tenido por efecto disminuir el grosor de la capa de adhesivo fuera del signo de tinta de modo que la relación entre el grosor de la capa de partículas sólidas y el grosor de la capa de adhesivo es mayor fuera de los signos de tinta que sobre éstos. De esto resulta igualmente un

6 NOV



5 aumento de la viscosidad del adhesivo situado fuera del signo de tinta. Así, en este lugar, el adhesivo conserva su poder aglutinante, pero siendo más viscoso y en concentración menor con relación a la capa de las partículas, atraviesa más difícilmente esta capa de partículas y se revela, pues, menos fácilmente. En el presente perfeccionamiento, este efecto viene a reforzar el de la disminución de la viscosidad del adhesivo situado encima del signo de tinta.

10

EJEMPLO

15 Sobre un soporte provisional constituido por una hoja de 0,13 mm de grosor de un copolímero estireno-butadieno de peso molecular medio superior a 80.000 y que comprende 95% de estireno y 5% de butadieno, se imprime una serie de signos de tinta utilizando una tinta pigmentada conforme a la fórmula de tinta 1. Después del secado de la tinta se deposita sobre el soporte por revestimiento o por un procedimiento serigráfico una capa de adhesivo 20 sensible a la presión a base de éter polivinil isobutílico idéntica a la fórmula de adhesivo 1 y que contiene veinte partes en peso de sílice pirogenada, cuyo calibre de partículas está comprendido entre 10 y 20 milimicras.

25 Después de la evaporación de los disolventes, se obtiene sobre el signo de tinta un grosor de adhesivo de $\pm 12,5$ micras. Se puede medir este grosor con ayuda de un micrómetro eléctrico con cuadrante cuya presión de medición es de $0,5 \text{ kg/cm}^2$ y cuyo palpador tiene un diámetro de 16 mm. Por gravimetría, se ha podido establecer que en 30 este ejemplo el peso de la parte de la capa de adhesivo

18.X.69

- 15 -

373239



que ha penetrado en el soporte era igual a aproximadamente 18% del peso total de la capa de adhesivo depositada.

5 Se pueden verificar los efectos obtenidos por la penetración parcial de una parte de la fracción de bajo peso molecular del adhesivo en el soporte y del aumento de la concentración de las partículas de polvo en el adhesivo situado fuera de los signos de tinta sobre el revelado del adhesivo situado fuera de los signos de tinta procediendo a pruebas de presión estática con ayuda de un dinamómetro.

10 Una presión de 17,5 kg/cm² mantenida durante diez segundos sobre el soporte, por encima de un signo de tinta, hasta para revelar el adhesivo bajo este signo, y para provocar el pegado de este signo en la superficie receptora de papel y asegurar su transferencia. Por el contrario, es precisa una presión de 110 kg/cm² mantenida durante diez segundos para que el adhesivo situado fuera de los signos de tinta se haga suficientemente pegajoso para arrancar fibras de papel. Por comparación, en el conjunto conforme a la patente principal, que incluye una 15 capa de adhesivo de 12,5 micras con las mismas proporciones de sílice, el revelado del adhesivo excedente se efectuaba a una presión de 27 kg/cm². En el conjunto según el presente invento, la penetración selectiva de una parte de 20 la fracción de bajo peso molecular del adhesivo en el soporte tiene como resultado aumentar la viscosidad del adhesivo que queda encima del soporte puesto que las macromoléculas del elastómero están en adelante en mayor proporción en la masa adhesiva. Este adhesivo se ha hecho así 25 más consistente o más viscoso de modo que las partículas 30



de materias sólidas que flotan en la superficie se introducen allí más difícilmente bajo el efecto de una presión. Además, la penetración de una parte de la fracción de bajo peso molecular del adhesivo en el soporte tiene por efecto disminuir el grosor de la capa del adhesivo situada fuera de los signos de tinta aumentando la relación entre la concentración de las partículas de polvo en superficie del adhesivo y la masa adhesiva subyacente a estas partículas y que permanece encima del soporte. El adhesivo situado fuera de los signos de tinta se revela, pues, más difícilmente. A estos dos efectos, se añade el efecto debido a la exudación de las materias líquidas de la película de tinta en el adhesivo, lo que produce entre el adhesivo sobre los signos y el adhesivo fuera de los signos una gran diferencia de presión de revelado. Esto permite la utilización de una capa gruesa de adhesivo sin que el adhesivo situado fuera de los signos pueda revelarse o destruir las superficies receptoras frágiles a la presión de transferencia.

El corte de la película adhesiva al nivel del signo de tinta se hace siempre tan fácilmente como en el conjunto conforme a la patente principal. Si la penetración selectiva de una parte de la fase de bajo peso molecular del adhesivo en el soporte no rompe las cadenas del elastómero del adhesivo sensible a la presión al nivel del signo, existe, sin embargo, al nivel del perímetro del signo una gran heterogeneidad de viscosidad, puesto que el adhesivo sobre los signos se ha hecho mucho menos viscoso que el adhesivo fuera de los signos. Esta heterogeneidad de viscosidad permite que la película adhesiva se corte



fácilmente al nivel del signo durante la operación de transferencia, y el adhesivo fuera de los signos de tinta no revelado permanece fijado al soporte provisional.

5 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Bélgica el 8 de Noviembre de 1.968, bajo el núm. 65861, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

10

- REIVINDICACIONES -

15 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan en España para que sean objeto de esta solicitud de Certificado de Adición, son los siguientes:

20 1.- Mejoras introducidas en el objeto de la patente principal número 364.358, solicitada el 4 de marzo de 1.969, por: "Procedimiento de obtención de un conjunto que permite la transferencia de signos de tinta por calcomanía en seco, sobre una superficie receptora, comprendiendo este conjunto un soporte provisional, signos de tinta y una capa de adhesivo aplicada sobre los signos de -
25 tinta y sobre el soporte, estado este último exento de agente capaz de disminuir el poder pegajoso del adhesivo, presentando la capa de adhesivo en su superficie libre una capa de partículas sólidas adosadas flotantes, consistiendo el adhesivo en una mezcla de constituyentes volátiles
30 y de constituyentes no volátiles, estando formados estos



últimos por una fracción de alto peso molecular a base de elastómero y de una fracción de bajo peso molecular que incluye resina pegajosa y plastificante, caracterizado por que una primera parte que forma aproximadamente 65% de los constituyentes volátiles del adhesivo utilizado para hacer dicho conjunto consiste en al menos un líquido cuyo tiempo de evaporación es por lo menos igual a setenta veces el del éter y cuya acción solubilizante sobre el soporte provisional es despreciable, estando los parámetros de solubilidad de éste y de estos líquidos fuera de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte provisional, mientras que una segunda parte que forma aproximadamente 35% de los constituyentes volátiles consiste en por lo menos un líquido cuyo tiempo de evaporación es como máximo igual a catorce veces el del éter y cuyos parámetros de solubilidad están en el interior de la gama de los parámetros de solubilidad del soporte, siendo tal la acción de dicha segunda parte de los constituyentes volátiles del adhesivo en el lugar donde el adhesivo se encuentra en contacto con el soporte, que una parte de la fracción de bajo peso molecular del adhesivo situada fuera de los signos de tinta se encuentra aprisionada entre las cadenas macromoleculares superficiales del soporte, de modo que el grosor de la capa de adhesivo es menor fuera de los signos de tinta que sobre éstos y que la relación entre el grosor de la capa de las partículas sólidas que flotan en la superficie libre y pegajosa del adhesivo y el grosor de la capa de adhesivo es mayor fuera de los signos que sobre éstos.

2.- Mejoras según la reivindicación 1, caracte-



rizadas porque dicha primera parte de los constituyentes volátiles del adhesivo comprende por lo menos un líquido elegido entre el white spirit normal, el white spirit 140 F, el white spirit H 45, la trementina, el 2-etilbutanol y el ciclohexanol.

5
3.- Mejoras según la reivindicación 1, caracterizadas porque dicha segunda parte de los constituyentes volátiles del adhesivo comprende por lo menos un líquido elegido entre el tricloretano-1, 1,1, el tricloretileno, el tetracloruro de carbono, el tolueno y el xileno.

10
4.- Mejoras según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque la fracción de bajo peso molecular del adhesivo comprende dos constituyentes, de los cuales el primero forma por lo menos el 80% de esta fracción y consiste en resinas pegajosas de pesos moleculares medio a máximo igual a 20.000, mientras que el segundo constituyente consiste en al menos un plastificante de peso molecular inferior a 1500 miscible con la resina del primer constituyente y compatible con la materia de soporte.

15
20
5.- Mejoras según la reivindicación 4, caracterizadas porque la parte de la fracción de bajo peso molecular que se encuentra en el soporte comprende plastificante.

25
30
6.- Mejoras según una u otra de las reivindicaciones 4 y 5, caracterizadas porque la fracción de bajo peso molecular del adhesivo comprende, como primer constituyente por lo menos una materia elegida entre los poliisobutilenos, los éteres poliviniléticos, los éteres polivinilisobutílicos y los poliacrilatos, y como segundo cons-

373239



tituyente, por lo menos un plastificante elegido entre el abietato de metilo, el ftalato de dihidrobietilo, el ftalato de dimetilo, el adipato de dinonilo, el adipato de di(2-etilhexilo).

5 7.- Mejoras según una u otra de las reivindicaciones precedentes, caracterizadas porque el soporte con siste en poliestireno que contiene por lo menos 85% de estireno y que tiene un peso molecular medio elevado.

10 8.- Mejoras según la reivindicación 7, caracterizadas porque el peso molecular medio del soporte es por lo menos igual a 60.000.

15 9.- Mejoras según una u otra de las reivindicaciones 7 y 8, caracterizadas porque los parámetros de solubilidad del poliestireno del soporte están comprendidos entre los límites siguientes: a) Para los disolventes de poca unión de hidrógeno: entre 8,5 y 10,6; b) para los disolventes con unión de hidrógeno moderada: entre 9 y 13; siendo dicho poliestireno insoluble en los disolventes con fuerte unión de hidrógeno.

20 10.- "MEJORAS INTRODUCIDAS EN EL OBJETO DE LA PATENTE PRINCIPAL NUM. 364.358", solicitada el 4 de marzo de 1.969, por: "Procedimiento de obtención de un conjunto que permite la transferencia de signos de tinta por calcomanía en seco".

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

18.X.69

6 NOV 1969

La presente Memoria consta de ventidos hojas
escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 6 NOV 1969

P.A.

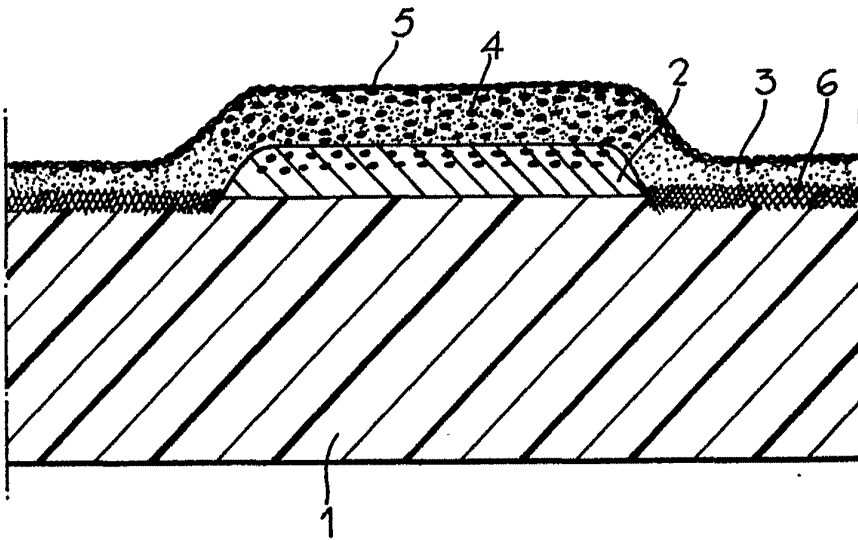
Alberto de Caceres
Por Poder

373239

P43060



373939



G. Piron
Paris 1889