



ESPAÑA

Concedido al Registro de acuerdo con los datos que figuran en la presente descripción y según el contenido de la Memoria adjunta.

10 ES	11	NUMERO	472614	10 AI
21	22	FECHA DE PRESENTACION	20 JUL. 1978	

20 ENE. 1979

PATENTE DE INVENCION

30 PRIORIDADES:	32 FECHA	33 PAIS
31 NUMERO		
30430/77	20 Julio 1977	Gran Bretaña

47 FECHA DE PUBLICIDAD	51 CLASIFICACION INTERNACIONAL	62 PATENTE DE LA QUE ES DIVISIONARIA
	B41C	

24 TITULO DE LA INVENCION

"UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACION DE CALCOMANIAS ADHESIVAS SENSIBLES A LA PRESION"

71 SOLICITANTE (S)

E.T. MARLER LIMITED

DOMICILIO DEL SOLICITANTE

LONDON SW19 3UE (GRAN BRETAÑA) Deer Park Road, Wimbledon

72 INVENTOR (ES)

D. Kenneth James REED y  
D. Alan Lennox LYTHGOE

73 TITULAR (ES)

74 REPRESENTANTE

D. Alfonso Durán Olivella

MEMORIA DESCRIPTIVA

La presente invención se refiere a calcomanías aplicables en seco y a un método para la fabricación de dichas calcomanías.

- Las calcomanías de transferencia en seco comprenden una lámina portadora (llamada asimismo lámina de soporte) con uno o más diseños o motivos gráficos impresos en una superficie de dicha lámina portadora de manera que se pueda transferir de manera física un diseño seleccionado en forma de capa seca de tinta hacia un substrato receptor, adheriéndose al mismo mediante un adhesivo.
5. Dicho diseño seleccionado en forma de capa seca de tinta hacia un substrato receptor, adheriéndose al mismo mediante un adhesivo.
10. Dichas calcomanías se designan como "calcomanías secas" puesto que la transferencia de los diseños de la lámina portadora no requiere la aplicación de un líquido.

- Las calcomanías secas se fabrican habitualmente mediante adhesivos sensibles a la presión, de manera que al aplicar presión a la superficie posterior de la lámina portadora sobre el diseño, mientras ésta esté situado en contacto con el substrato receptor, el diseño se adhiere al substrato de manera que la lámina portadora se puede separar por pelado consiguiendo la transferencia del diseño que queda adherido al substrato.
15. Mediante adhesivos sensibles a la presión, de manera que al aplicar presión a la superficie posterior de la lámina portadora sobre el diseño, mientras ésta esté situado en contacto con el substrato receptor, el diseño se adhiere al substrato de manera que la lámina portadora se puede separar por pelado consiguiendo la transferencia del diseño que queda adherido al substrato.
20. Mediante adhesivos sensibles a la presión, de manera que al aplicar presión a la superficie posterior de la lámina portadora sobre el diseño, mientras ésta esté situado en contacto con el substrato receptor, el diseño se adhiere al substrato de manera que la lámina portadora se puede separar por pelado consiguiendo la transferencia del diseño que queda adherido al substrato.

- Se han descrito previamente dos tipos de dichas calcomanías en seco, que poseen diferentes tipos de transferencia, en las patentes inglesas referidas a esta técnica nos 959.670 y 1.491.678 y ambas patentes se basan en la utilización de un adhesivo de poca pegajosidad, sensible a la presión, de forma que el adhesivo se pueda solapar con
25. Se han descrito previamente dos tipos de dichas calcomanías en seco, que poseen diferentes tipos de transferencia, en las patentes inglesas referidas a esta técnica nos 959.670 y 1.491.678 y ambas patentes se basan en la utilización de un adhesivo de poca pegajosidad, sensible a la presión, de forma que el adhesivo se pueda solapar con

- el diseño a efectos de evitar la dificultad de la impresión de una capa de adhesivo en correspondencia espacial exacta con el diseño. Este adhesivo tiene una adherencia más elevada a la lámina portadora que el substrato receptor,
5. de manera que cuando la lámina portadora es separada por pelado, el adhesivo situado afuera de la zona ocupada por el diseño, queda retenido sobre dicha lámina portadora y el adhesivo se rompe o separa alrededor de los bordes del diseño permitiendo la transferencia física de éste.
10. Sobre la capa del diseño se ejercen fuerzas importantes durante su transferencia y dichas fuerzas se incrementan cuando se utiliza un adhesivo del tipo mencionado de solape. Dichas fuerzas hacen frecuentemente que el diseño se rompa, de manera que solamente se transfiere una
15. parte del mismo o bien puede ocurrir que el diseño quede transferido con distorsiones en la forma y a menudo con grietas visibles.
- La patente inglesa 1.491.678 describe un método para la reducción de la adherencia del borde del diseño y
20. para debilitar la fuerza de la capa de adhesivo en los bordes del diseño y esto reduce ligeramente el riesgo de romper el diseño durante la transferencia.
- Sin embargo, las capas de diseño de las calcomanías del tipo mencionado anteriormente conocidas, han
25. sido fabricadas en todos los casos mediante serigrafía con una tinta a base de disolventes, comprendiendo nitrato de celulosa como polímero formador de la lámina o film y siendo la concentración del polímero en la fórmula de

- estas tintas muy reducida, de 22 a 27 % en peso. Puesto que este polímero es el único componente formador de film o lámina de las tintas, el resultado de ello es proporcionar un film o lámina de tinta seca después de la evaporación de los disolventes, que es extremadamente delgado, generalmente 5 micras y solamente alrededor del 60% de dicha capa está compuesta por polímero. Este grosor de polímero es totalmente inadecuado para producir una calcomanía que sea básicamente irrompible bajo condiciones normales de transferencia y de hecho, incluso en manos de personas expertas, las calcomanías frecuentemente se rompen durante la transferencia de las mismas.

- Las calcomanías aplicadas tienen una resistencia a la abrasión y al rascado muy reducida y esto ha restringido grandemente el campo de aplicación de las mismas, por ejemplo, no son apropiadas para marcado o decoración de componentes y piezas, aplicaciones de embalaje y numerosas aplicaciones a la intemperie.

- Además, el nitrato de celulosa es un polímero extremadamente inflamable y las calcomanías de dicho tipo son peligrosas si se utilizan para juguetes de niños y juegos en general, decoración del hogar y calcomanías aplicables a la piel.

- Si se utiliza una pantalla grosera en el proceso, que tenga menos de 90 mesh por cm. y que tiene un porcentaje más elevado de área abierta, para incrementar el grosor de la capa de tinta, la calidad de la impresión empeora y el tiempo de secado de la tinta aumenta, aumen-

tando ésto el tamaño del equipo de secado el cual es costoso y que ocupa ya alrededor de 75% de la superficie de la planta de impresión.

- Otro problema se presenta en estas calcomanías secas en cuanto que la calidad de la impresión y la exactitud geométrica son poco adecuadas debido a los bordes imperfectos de la impresión y a las variaciones de la anchura de la línea, las cuales son provocadas parcialmente por la pantalla normal de serigrafía de 90 mesh por cm y también por evaporación del disolvente de la tinta durante la impresión, provocando un taponado parcial de las aberturas de la pantalla utilizada.

- Si se utiliza una pantalla más fina para mejorar la calidad de la impresión, el grosor del film o lámina seca desciende por debajo de 5 micras y presenta una resistencia completamente inadecuada y al mismo tiempo el taponado de la pantalla se hace más importante.

- La calidad de la impresión se puede expresar de forma numérica por el número máximo de líneas por milímetro que quedan resueltas en la impresión, teniendo las líneas y los espacios igual anchura. Generalmente, los materiales de transferencia en seco tienen una capacidad de resolución únicamente de 5 líneas por milímetro.

- Además, ninguno de los mecanismos de transferencia conocidos hasta el momento dan un control adecuado de las propiedades de la calcomanía y frecuentemente conducen al fallo de la transferencia de la calcomanía o bien a una transferencia accidental o no deseada.

- Todos estos problemas de las calcomanías anteriormente conocidas se solucionan de acuerdo con la invención mediante una calcomanía por transferencia en seco que comprende una lámina portadora y una capa de diseño soportada por dicha lámina portadora y que queda adherida de forma separable a la misma, comprendiendo el mencionado diseño una capa de tinta fotopolimerizada con lo que la aplicación de la fuerza externa a la lámina portadora o a la capa de diseño produce una reducción o rotura de la adherencia del diseño a la lámina portadora, de manera que la capa de diseño se puede transferir físicamente a un substrato receptor.
- 5.
- 10.

- El término "diseño" incluye todo tipo de dibujos, decoraciones, juegos y juguetes figurativos, motivos educativos, zonas de color uniforme, publicidad, marcas y caracteres tipográficos tales como alfabetos mediante diferentes tipos de letras y tamaños, numerales, símbolos tales como electrónicos arquitectónicos, químicos, de ingeniería y matemáticas, diferentes texturas, títulos, logotipos y textos, todos los cuales pueden tener un color único o diferentes colores.
- 15.
- 20.

- El término "capa de diseño" comprende todas las capas físicamente transferidas o liberadas desde la lámina portadora por la aplicación de una fuerza externa a dicha lámina portadora e incluyen capas de diseño de color único, capas de colores múltiples, capas incoloras y capas de adhesivo, todas las cuales son liberadas en forma de capa compuesta única. Como ejemplos de capa de diseño de
- 25.

- color único con capa de adhesivo se pueden citar las láminas de transferencia o calcomanías utilizadas para pequeños diseños tales como letras o números. Cuando el diseño en color es de grandes dimensiones o complejo o de
5. colores múltiples producido por impresión a media tinta, se imprime una capa total incolora o coloreada que se debe extender a la totalidad de los componentes del diseño en color, de manera que éstos se liberan conjuntamente de modo físico y se pueden transferir en una sola pieza o
10. bloque en su relación espacial impresa.

- En esta memoria se indica como "fotopolimerizado", el polimerizado por radiación actínica o por descarga de un haz de electrones. La radiación actínica incluye radiación ultravioleta y radiación visible así como otras
15. radiaciones electromagnéticas capaces de activar la polimerización. La radiación ultravioleta requiere la presencia de fotoiniciadores en la tinta fotopolimerizable, lo cual no es requerido por la radiación de haz de electrones.

- Se puede aplicar una fuerza externa por diferentes
20. medios tales como una serie de golpes que proporcionen una presión altamente localizada sobre la lámina portadora mediante un bolígrafo, lápiz u otro estilete y doblando la lámina portadora alrededor de un radio pequeño. Una fuerza de tracción directa, fuerza de pelado, de tipo cortante o
25. de torsión aplicada a la lámina portadora provocará la liberación física de la capa de diseño.

Se pueden utilizar cualesquiera métodos de impresión para aplicar la lámina de diseño, tales como

grabado, flexografía, litografía e impresión tipográfica, pudiéndose realizar varias impresiones con exposición intermedia a la radiación fotopolimerizante, para llevar el grosor de la capa al valor requerido. De manera similar, los materiales fotopolimerizables de la invención se pueden utilizar en dibujo y pintura.

La capa fotopolimerizada no debe ser frágil y debe tener una elongación mínima al punto de rotura de 0,5% y preferentemente de 2-15% dependiendo del tamaño del dibujo y de la forma y planicidad del substrato receptor.

Se ha descubierto que la reducción o la rotura física de la unión de adhesivo entre la lámina portadora y la capa de diseño fotopolimerizada, depende de las propiedades químicas de la lámina portadora y de la capa de diseño, de las propiedades de transmisión de esfuerzos variables de la lámina portadora y de las propiedades de resistencia de dichos esfuerzos de la capa de diseño y de cualquier pretensado de la capa de diseño. Todas estas propiedades son fácilmente controladas en la invención de manera que la liberación física o transferencia del diseño se puede predeterminar de modo exacto y fiable por la selección de los materiales de la lámina portadora y de la capa de diseño.

Se escoge la lámina portadora y las tintas de la capa de diseño de manera tal que no tenga lugar reacción química entre éstas formando uniones fuertes e irreversibles. Por ejemplo, no debe haber una acción fuerte de disolvente de las tintas de la capa de diseño sobre la

lámina portadora. Tampoco debe haber unión covalente alguna entre la lámina portadora y la capa de diseño producida por copolimerización durante la fotopolimerización de las tintas líquidas. Solamente deben existir

5. uniones físicoquímicas débiles entre la lámina portadora y la capa de diseño en contacto con ella.

Se ha descubierto que para interrumpir o romper estas unidades físicoquímicas durante la transferencia, la capa de diseño fotopolimerizada debe tener propiedades de

10. resistencia a los esfuerzos, de manera que cuando se aplica una fuerza externa a la lámina portadora, dicha fuerza es resistida por la capa de diseño y esto actúa sobre la unión de adhesivo provocando su rotura y la liberación física de la capa de diseño. Dos propiedades

15. determinan las propiedades de resistencia a los esfuerzos de la capa de diseño: su grosor y su rigidez, y ésta última queda expresada convenientemente por el módulo de Young. Las propiedades de resistencia a los esfuerzos son aproximadamente proporcionales al cubo del espesor de la
20. capa y directamente proporcionales al módulo de Young.

Las propiedades de transmisión de esfuerzos de la lámina portadora deben ser tales que el espesor de dicha lámina portadora y el módulo de Young no deben ser demasiado elevados, puesto que de otra manera el material

25. será tan rígido que no se transmitirán fuerzas externas a las uniones adhesivas entre el diseño y la lámina portadora y no debe ser tan reducida de forma que no se pueda transmitir esfuerzo alguno a la unión adhesiva.

Generalmente las láminas o films de plástico y láminas de base celulósica así como combinaciones de las mismas con espesores de 20-150 micras tienen las propiedades mecánicas requeridas cuando se utilizan con una capa

5. ftopolimerizable apropiada resistente a los esfuerzos. Se debe determinar una combinación adecuada por simple experimentación, en la cual se aplica la fuerza externa y se comprueba las propiedades de liberación o transferencia física.

10. La práctica de esta invención permite la selección de una capa ftopolimerizada que proporciona las propiedades de liberación y transferencia y los dos parámetros básicos son el grosor de la capa y el módulo de Young. El grosor de la capa es controlado fácilmente por

15. el proceso de impresión y el número de capas de tinta que se aplican y el módulo de Young se pueden controlar por la densidad de degradación de la capa ftopolimerizada.

La flexibilidad inherente de las moléculas que forman la capa ftopolimerizada afecta también las propiedades de resistencia a los esfuerzos y a las propiedades de elongación pero con materiales que tienen una elongación adecuada, la densidad de degradación determina de forma muy precisa las propiedades de resistencia a los esfuerzos.

20. Según una realización de la invención, la liberación física de la capa de diseño tiene lugar en una proporción tal que es claramente visible en forma de disminución de la intensidad del color del diseño debido a la

entrada de una lámina de aire entre la capa transferible y la lámina portadora. Esta es una importante ayuda para lograr una transferencia fiable que asegura que la liberación de la capa es completa y garantiza que no ocurran

5. "fracturas en el diseño. Dicha liberación visible es designada como "pre-liberación" puesto que se puede producir sin ayuda de adhesivo, por ejemplo, sin que la capa de adhesivo, si ésta existe en el conjunto, se encuentre en contacto con el substrato receptor.
10. En otra realización de la invención, la liberación de la capa de diseño durante la transferencia es asistida por el pretensado de la unión adhesiva entre la capa de diseño y la lámina portadora. Dicho pretensado puede ser de tipo químico o físico. El pretensado físico se lleva
15. a cabo por ejemplo por la retracción de la capa de diseño durante la fotopolimerización. Una retracción adecuada puede estar comprendida entre 0,5% - 12% y depende en parte de la densidad de degradación, de manera que cuanto mayor es la degradación más elevada es la retracción. La
20. retracción es resistida por la lámina portadora de manera que el efecto neto es situar las uniones adherentes en un estado de esfuerzo, de manera que solamente se requiere la aplicación de una pequeña fuerza externa para liberar físicamente la capa de diseño. El pretensado físico puede
25. tener lugar en una proporción tal que tiene lugar la liberación espontánea en la fotopolimerización y por lo tanto, la composición de la tinta fotopolimerizable es seleccionada para producir un cierto grado de pretensado

más reducido.

El pretensado químico es llevado a cabo por la acción de una capa adhesiva sobre una capa de diseño fotopolimerizada, con lo que un disolvente u otro líquido en la capa de adhesivo produce el hinchado de la capa de diseño. Puesto que el hinchado lateral es resistido por la capa portadora, esto lleva nuevamente las uniones adhesivas a un estado de esfuerzo y la fuerza de la unión queda reducida de modo permanente de forma que incluso después de la evaporación del líquido volátil, la capa del diseño tiene una adherencia reducida con respecto a la lámina portadora.

Mediante el control del pretensado y de las propiedades de resistencia al esfuerzo de la capa de diseño, se pueden preparar láminas de transferencia o calcomanías con características de transferencia predefinidas de modo exacto y en las que la transferencia es producida por una pequeña fuerza externa, lo que es deseable para conseguir propiedades de transferencia fácil y rápida.

Otra ventaja de las capas de diseño fotopolimerizadas según la presente invención es de que las cintas fotopolimerizables están libres de materiales volátiles o contienen solamente una proporción menor de éstos, de manera que el taponado de la pantalla provocado por la evaporación en la mencionada pantalla de impresión no puede tener lugar y se consigue una impresión de elevada calidad y de características estables, y ello no queda

afectado por las variaciones de temperatura en el recinto en el que tiene lugar la impresión.

- Se pueden utilizar pantallas de impresión ultrafinas sin taponado de la malla, pudiéndose utilizar mallas con finuras hasta de 220 mesh por cm., utilizando monofilamentos de poliamidas y 180 mesh por cm. utilizando monofilamentos de poliéster, consiguiéndose una resolución en la impresión de 12 líneas por mm.
- 5.

- Por lo tanto se pueden obtener valores mucho más elevados en el grosor de la capa de tinta seca puesto que existe solamente una reducida o inexistente pérdida de materiales volátiles cuando la tinta líquida es fotopolimerizada y se obtiene un grosor de capa de diseño de 8-50 micras por la selección de la pantalla adecuada. Para capas de diseño únicas tales como numerales, letras y hojas de símbolos para artistas gráficos y delineantes, se prefiere un grosor de 10-12 micras.
- 10.
- 15.

- Se pueden utilizar cualesquiera medios para unir la capa de diseño al substrato receptor, incluyendo la fijación mecánica, electrostática, magnética, presión de aire, succión y adhesivos. Como adhesivos se pueden incluir:
- 20.

- adhesivos de pegajosidad nula, baja y elevada,  
sensibles a la presión,  
adhesivos fijables por calor, por disolvente y  
por agua,  
adhesivos polimerizantes de líquidos,  
adhesivos autosellantes,  
adhesivos fotopolimerizantes sensibles a la presión,
- 25.

- adhesivos de fijación térmica con pegajosidad diferida,  
adhesivos encapsulados,  
y éstos pueden ser impresos con correspondencia espacial con la capa de diseño o pueden solaparse con la capa de diseño y se pueden separar durante la transferencia de acuerdo con mecanismos de tipo conocido. Se pueden utilizar adhesivos del tipo descrito en la Patente inglesa nº 1.491.678.
- 5.
10. A causa de las mejores características de liberación de las tintas fotopolimerizadas en comparación con tintas de transferencia de tipo anteriormente conocido, se puede utilizar una variedad mucho mayor de láminas portadoras en esta invención. Dichas láminas comprenden films de plástico y láminas celulósicas o combinaciones de ambas. Se incluyen como láminas o films de plástico el polietileno, polipropileno, poliestireno, poliestireno-butadieno, cloruro de polivinilo, copolímeros del cloruro de vinilo y vinil acetato, poliésteres y acetato de celulosa. Dichos plásticos pueden tener otra capa recubierta que proporciona mejores propiedades de liberación. Los materiales celulósicos comprenden el papel cristal, papeles a prueba de grasa y pergamino vegetal, en los cuales la porosidad del material celulósico ha sido reducida o eliminada.
- 15.
- 20.
- 25.

La aplicación de esta invención a la fabricación de calcomanías secas con capas especiales, para controlar de modo adicional la liberación o desprendimiento de la

capa de diseño, se describe en la patente inglesa pendiente juntamente con la actual nº 06068/78 (Kenneth James Reed).

- Las láminas celulósicas pueden quedar recubiertas, laminadas o impregnadas con un film de material
5. plástico o de polímero tal como papel recubierto de polietileno por extrusión, papel laminado con polipropileno y papel impregnado con polímero de aminoformaldeído. También se pueden aplicar capas desprendibles a la lámina portadora,
10. tal como siliconas y complejos Werner de cromo.

Las láminas portadoras transmisoras de luz son generalmente preferibles para ayudar al posicionado de la calcomanía sobre el substrato receptor.

- Las capas de diseño fotopolimerizables se pueden aplicar por cualquier tipo de impresión, pintura y procesos
15. de revestimiento que utilicen tintas líquidas tales como serigrafía, litografía, impresión tipográfica, grabado, flexografía, cepillo, pulverización, rodillo y similares. Cuando el método de aplicación constituye una capa demasiado delgada a efectos de las propiedades de resistencia a
20. esfuerzos, se aplican capas múltiples con exposición intermedia a las radiaciones fotopolimerizantes, para conseguir el grosor correcto de la capa.

- La fuerza exterior que libera la capa de diseño
25. puede consistir en cualesquiera medios mecánicos. Por ejemplo, golpes de un bolígrafo, lápiz u otro estilete aplicado con una fuerza por ejemplo de 50-500 gramos o una acción de doblado, torcido o estirado aplicada a la lámina

portadora. De forma alternativa, la capa de diseño se puede transferir mediante un empuje de tracción directo o por una fuerza de pelado aplicada por ejemplo adheriendo la capa de diseño a un substrato receptor y a continuación separando la lámina portadora por pelado.

5.

En una calcomanía de capas múltiples según la invención, como mínimo una de las capas es producida por fotopolimerización. Otras capas se pueden producir mediante tintas fotopolimerizables o mediante tintas convencionales

10.

secadas por el método apropiado. Se pueden aplicar capas no fotopolimerizables antes o después de la capa fotopolimerizable. Por ejemplo, se puede aplicar una capa fotopolimerizable transparente a la lámina portadora mediante estarcido y después de la fotopolimerización se aplica una

15.

capa de diseño por impresión mediante tintas a base de disolventes convencionales de secado por evaporación o por tintas de secado por oxidación, que se colocan por impresión a la capa transparente mediante impresión por pantalla o litografía.

20.

De manera alternativa se puede aplicar una capa o capas de diseño mediante tintas convencionales en primer lugar a la lámina portadora y después del secado se sobreimpresiona mediante una capa transparente o coloreada, fotopolimerizable y resistente a los esfuerzos, la cual

25.

una vez fotopolimerizada se puede separar o liberar físicamente y se puede transferir, llevándose con la misma los componentes del diseño en su relación espacial originalmente impresa. Este procedimiento es muy interesante.

cuando el diseño es un motivo gráfico de cuatro colores a media tinta o consiste en un detalle de muchas líneas finas.

- La fotopolimerización es producida por la corta
5. exposición de materiales etilénicamente no saturados a una radiación actínica tal como radiación ultravioleta o una mezcla de radiaciones ultravioletas y radiaciones visibles o un haz de electrones acelerados. La radiación ultravioleta de alta intensidad es producida de modo conveniente
10. mediante lámparas de descarga de vapor de mercurio de presión media que funcionan a 80 watios por centímetro o valores más elevados, en tubos de sílice fundido o de cuarzo. Se pueden citar como otras fuentes útiles de radiación intensa ultravioleta las lámparas de descarga de
15. xenon y las lámparas flash de xenon y los arcos de radiación por flujo de plasma.

- La densidad de degradación es determinada principalmente por el número de grupos etilénicamente no saturados fotopolimerizables por molécula de los materiales utilizados en la tinta líquida indicado como funcionalidad. Un grupo etilénico por molécula no se puede
20. degradar y proporciona una capa blanda y fácilmente extensible con un módulo de Young poco adecuado. Dos grupos etilénicos por molécula proporcionan generalmente un valor apropiado y tres grupos etilénicos proporcionan valores
25. elevados que pueden llevar a liberación o desprendimiento espontáneo. Una mezcla de materiales con 1, 2 ó 3 grupos etilénicos es un medio útil de conseguir la densidad de

degradación que tendrá entonces un valor promedio. El material monoetilénico se puede comparar a un plastificante en tintas convencionales, el material dietilénico proporciona el componente principal y el material trietilénico se añade para aumentar las propiedades de resistencia a los esfuerzos para conseguir el valor deseado.

Las propiedades de alargamiento o elongación se consiguen por la utilización de grupos químicos flexibles en los materiales fotopolimerizables tales como grupos polialquilo, polieter y poliéster, combinados con el control de la densidad de degradación.

Otra importante ventaja de la fotopolimerización según la invención, es que se consigue un "secado" muy rápido de la tinta. Es muy deseable utilizar materiales rápidamente fotopolimerizables para reducir el tiempo de exposición a la radiación actínica, puesto que la radiación tiene frecuentemente un componente infrarrojo que provoca el calentamiento de la lámina portadora y que puede provocar la distorsión o retracción si la exposición es excesiva.

Se obtienen tintas fotopolimerizantes de modo rápido mediante la adición de vinilo fotoiniciado a la polimerización de monómeros y prepolímeros que contienen grupos terminales o colgantes de acrililoilo o metacrililoilo:

$$\text{CH}_2 = \text{CR} - \text{CO} - \text{en la que R es H o CH}_3 - \text{respectivamente.}$$

El grupo acrililoilo polimeriza más rápidamente que el grupo metacrililoilo y la referencia que se hace a continuación a los grupos acrililoilo incluye también los grupos metacri-

loilo.

- Para obtener propiedades de impresión excelentes, la tinta líquida debe poseer la viscosidad correcta así como los valores de pegajosidad adecuados y éstos se pueden lograr fácilmente de modo conjunto con todos los demás requerimientos o exigencias descritos anteriormente, controlando el peso molecular y la composición de los materiales fotopolimerizables. De modo conveniente se puede utilizar un material de elevada viscosidad con mezcla con un líquido de viscosidad más baja.

- Los materiales de baja viscosidad y líquidos fotopolimerizables son monómeros, es decir, materiales que no contienen grupos polímeros en la molécula y como materiales adecuados se pueden citar ésteres acrilato de alcoholes mono, di, tri y tetrahídricos. Se prefieren los monómeros que tienen volatilidad muy baja y una reducida capacidad de irritación de la piel y de los ojos y estas propiedades se consiguen de manera general con monómeros del peso molecular más elevado. A título de ejemplo se indican los siguientes ésteres acrilato de los siguientes alcoholes:

- Alcoholes monohídricos: 2 fenoxietanol, 2 fenoxietoxietanol y derivados hidrogenados. Alcoholes dihídricos: tripropilen glicol, bisfenol A, bisfenol hidrogenado A y hidroxietil éteres y hidroxipolietoxiéteres del bisfenol A y bisfenol hidrogenado A.

Alcoholes Trihídricos: trimetilpropano

Alcoholes Tetrahídricos: pentaeritrol

Alcoholes polihídricos: difentaeritrol

Todos los grupos hidróxilo pueden ser esterificados o se pueden dejar uno o más grupos sin esterificar para proporcionar materiales con equilibrado hidrofílico-liofílico para tintas de litografía offset. Se pueden hacer reaccionar los grupos hidroxilos libres posteriormente o pueden reaccionar de modo parcial con los isocianatos para producir uretanos.

La elevada viscosidad se obtiene fácilmente por medio de prepolímeros fotopolimerizables en los cuales existe un componente polímero en la molécula. Estos materiales van desde líquidos altamente viscosos a sólidos y tienen pesos moleculares comprendidos entre 250-5000. Los grupos terminales o colgantes acrilóilo se pueden incorporar en los componentes polímeros tales como poliuretano, poliepóxido, poliéter, poliéster y polímeros de la poliaminoformaldehida.

De manera preferente 2-6 grupos acrilóilo son incorporados en la molécula del polímero y esto se puede llevar acabo por ejemplo haciendo reaccionar ácido acrílico o cloruro de acrilóilo con un polímero o con material polimerizable que contiene grupos hidróxilo libres. De manera alternativa tales grupos pueden ser incorporados por la reacción de un hidroxialquil acrilato con un polímero o con un material polimerizable que contiene grupos isocianato, epoxido, ácido carboxílico, anhídrido o aminoformaldehido.

Por ejemplo, se prepara un prepolímero acrilado

- epoxi haciendo reaccionar bisfenol A poliglicidil éter dotado de grupos epóxido terminales, con ácido acrílico, que abre el anillo de óxirano y los grupos hidróxilo producidos de esta manera pueden reaccionar posteriormente
5. con cloruro de acrilóilo para introducir los grupos acrilóilo adicionales.

- Se preparan los prepolímeros de uretano acrilado por ejemplo haciendo reaccionar el hidroxipropil acrilato con hexameten di-isocianato o poliisocianatos. De manera
10. alternativa se preparan los uretanos de acrilóil polieter y acrilóil poliester haciendo reaccionar un exceso de di o poliisocianato con un poliéter o poliester que tiene grupos hidróxilo libres y haciendo reaccionar a continuación este polímero con un acrilato de hidroxilalquilo.

15. Para conseguir el equilibrado correcto de propiedades se pueden utilizar más de un monómero y más de un prepolímero en las tintas. Uno o mas fotoiniciadores se disuelven o dispersan en los materiales no saturados con una concentración de 0,01-30% y de manera más usual 1-10%
20. en base al peso de material no saturado para fotoiniciar la polimerización cuando se utiliza la radiación ultravioleta o radiación visible ultra plus. No se requieren los fotoiniciadores cuando se utiliza un haz de radiaciones de electrones acelerados con elevada energía. A continuación se indican algunos fotoiniciadores:
- 25.

Cetonas y derivados tales como benzofenona, 4, 4' dimetil-aminobenzofenona, acetofenona, 2,2 dietoxiacetofenona, benzofenona halogenada, bencilo, bencil dimetil

- acetal. Acriloinas y derivados tales como benzoina, bencil dimetilacetato y benzoin isopropil éter. Tio compuestos tales como tioxantona, 2 clorotioxanton, benzoil difenil sulfuro, quinonas polinucleares y derivados tales como
5. benzoquinona, cloroantraquinona. Hidrocarburos controlados tales como hexacloroetano y compuestos diazo que incluyen sal fluoroborato y compuestos de diazonio.

- El efecto de los fotoiniciadores se puede acelerar por medio de aminas terciarias tales como etil dimetilaminobenzoato o un polímero de amino acrilato.
- 10.

- Otros tipos de monómeros no saturados y polímeros se pueden añadir a los materiales principales fotopolimerizables indicados más arriba, para participar en la fotopolimerización tales como N-vinilpirrolidona, vinil acetato, esterres de alil y cinamilo, derivados de la acrilamida tales como (N-isobutoximetil) acrilamida, trialilcianurato. Poliésteres no saturados que incluyen ésteres maleato, fumarato, itaconato y citraconato de los glicoles.
- 15.

- Se pueden disolver asimismo polímeros no reactivos o se pueden dispersar en los materiales principales fotopolimerizables tales como un poliéster de elevado valor ácido, para proporcionar solubilidad alcalina a la capa transferible fotopolimerizable o cloruro de polivinilo en polvo finamente dispersado o copolímero de vinil cloruro acetato que se disuelve durante la fotopolimerización para aumentar la flexibilidad y resistencia del film.
- 20.
  - 25.

Finalmente, se pueden añadir otros varios adi-

tivos a las tintas, tales como pigmentos, cargas, agentes fluidificantes, ceras, todos los cuales son bien conocidos a los técnicos en tintas de impresión.

La fotopolimerización puede estar sometida a

5. inhibición por oxígeno atmosférico, que afecta principalmente la superficie externa de la capa de diseño. Esto puede llevar a una reducción en la resistencia de la lámina o film con capas de diseño delgadas y se evita la inhibición por el oxígeno en la presente invención, mediante radiaciones de muy alta intensidad enfocadas por reflectores elípticos y por la utilización de materiales no saturados poli-acrililoilo además de los fotoiniciadores y aceleradores más eficaces. Si es necesario, se puede llevar a cabo también la fotopolimerización en una atmósfera de nitrógeno
10. no o situando un film de plástico transparente sobre la tinta líquida durante la exposición, reduciendo ambas cosas el acceso del oxígeno atmosférico.
- 15.

Las láminas portadoras deben transmitir fácilmente

20. radiaciones ultravioletas de longitud de onda larga, tales como 365 nm y las láminas portadoras de polietileno transmiten fácilmente asimismo longitudes de onda corta de 254 y 310 nm. Consiguientemente, la fotopolimerización se puede llevar a cabo por exposición inversa, es decir, pasando la radiación a través de la lámina portadora. Esto
25. tiene la ventaja de que la capa más altamente polimerizada quedará entonces adyacente a la capa de desprendimiento en la que el efecto del elevado módulo de Young es más pronunciado. Cuando se utilicen tintas con una elevada densidad

óptica tal como tinta negra, con una densidad de 2,0 o más elevada, es útil el emplear exposición inversa y directa simultáneamente o sucesivamente.

- En una realización de la invención, la inhibición del oxígeno de la capa transferible se consigue de forma deliberada por la selección de materiales no saturados adecuados de acrililoilo, fotoiniciadores y el control de la intensidad de radiación para reducir la proporción de fotoiniciación para provocar la adherencia y pegajosidad en la superficie externa de la capa transferible fotopolimerizable, mediante la formación de especies de polímero de bajo peso molecular blandos o pegajosos. Por estos medios se evita una capa adhesiva adicional y desde luego esta superficie "auto adhesiva" está perfectamente alineada con la capa de transferencia.
- 5.
  - 10.
  - 15.

- El mencionado carácter adhesivo de la superficie se puede lograr de modo especialmente fácil por exposición inversa, es decir, haciendo pasar la radiación a través de la lámina portadora en vez de la exposición normal directa. El carácter adhesivo de una capa autoadhesiva se aumenta cuando la superficie externa es producida de modo tal que tenga un elevado brillo, puesto que esto incrementa la superficie de contacto para recibir substratos.
- 20.

- Dichas calcomanías auto-adhesivas son particularmente útiles cuando se requiere una unión adhesiva fácilmente eliminable, tal como en la colocación de letras y símbolos para artistas gráficos y decoración doméstica de paredes y muebles.
- 25.

Las capas de tinta fotopolimerizadas cuando se preliberan de la lámina portadora pueden tener la suficiente rigidez para su manejo y utilización como una pieza de lámina de plástico o etiqueta. La calcomanía se puede transferir a un substrato y se puede desplazar sobre su superficie hasta encontrar una posición exacta y después la calcomanía se puede adherir o quitar o reutilizar si es necesario.

El control de la viscosidad y de la pegosidad de las tintas fotopolimerizables líquidas se puede llevar a cabo también aplicando las tintas a temperaturas elevadas o por la añadidura de una proporción menor, por ejemplo menos del 20%, de un disolvente orgánico volátil. Cuando se utiliza dicho disolvente, debe tener una baja proporción de evaporación, de menos de 5 y preferentemente menos de 1, con referencia al n-butil acetato con valor 100 determinado en el evaporómetro de films delgados Shell a un punto de evaporación del 90%. Esto evita el taponado de la pantalla en la serigrafía con pantallas muy finas.

Las láminas de letras de transferencia y símbolos utilizadas por artistas gráficos y delineantes requieren una tinta negra fotopolimerizable que tenga una elevada densidad óptica, por ejemplo 2,0 o incluso más elevada. Dicho tipo de tintas muestra usualmente una fotopolimerización lenta y se utiliza la exposición inversa y directa a la radiación simultáneamente o sucesivamente para provocar la adecuada fotopolimerización de la capa de tinta, particularmente en la cara interna de la

lámina portadora.

- Se requieren los aceleradores y fotoiniciadores más eficaces, los cuales incluyen bencil dimetil cetal, y una mezcla íntima de benzofenona y 4.4' - dimetilamin-o-
5. benzofenona, preparada fundiendo los constituyentes conjuntamente, refrigerando y molturando y derivados de tioxantona tales como metil o clorotioxantona. Se incluye una amina terciaria tal como 4- N- dimetilamino etilbenzoato y todos estos fotoiniciadores se pueden utilizar
10. también mezclados.

- Los pigmentos de negro de carbón provocan una proporción particularmente baja de fotopolimerización y esto se puede superar sustituyendo la totalidad o parte del negro de carbón con óxidos negros metálicos tales como
15. óxido de hierro, metales en polvo muy finamente dividido tal como polvo de aluminio y una mezcla de pigmentos de color que no reduce sustancialmente la proporción de fotopolimerización, tal como pigmento de azul ultramarino y pigmentos amarillo y violáceo, que tienen una buena
20. transmisión de la radiación fotopolimerizante.

- Las calcomanías secas fotopolimerizadas objeto de esta invención se pueden utilizar para decoración y para el marcado de cerámica, esmaltes vítreos, vidrio y substratos similares por incorporación de fritas, esmaltes
25. en polvo y pigmentos inorgánicos en el medio formado por la tinta fotopolimerizable y después de la impresión, fotopolimerización y aplicación de una presión o de otro adhesivo, la capa del diseño es transferida al substrato,

el cual es sometido a calentamiento para eliminar por combustión los componentes orgánicos y fundir las fritas, esmaltes y pigmentos encima o adentro del sustrato.

- Los pigmentos de anatasa y de dióxido de titanio
5. y rutilo reducen asimismo la proporción de fotopolimerización cuando se utilizan en una elevada concentración y la totalidad o parte de éstos son sustituidos por sulfuro de cinc, sulfato de bario, litopon u pigmentos de óxido de antimonio. Los fotoiniciadores eficaces con tintas
10. blancas incluyen el bencil dimetil cetil y homólogos así como derivados del benzoilo del difenil sulfuro, dimetil antraquinona, cetonas cloradas y derivados de la tioxanona en baja concentración para evitar su amarilleo.

- El efecto de los pigmentos sobre la proporción
15. de fotopolimerización es el más pronunciado cuando éstos absorben la radiación actínica tal como radiación ultravioleta. Cuando se utiliza una radiación de haz de electrones acelerados, el efecto de los pigmentos es mínimo.

- Los siguientes ejemplos muestran la invención y
20. el modo en que se puede llevar a cabo:

Ejemplo 1

- Se imprimió la siguiente tinta negra fotopolimerizable, para pantalla, a través de un tejido liso de monofilamento de poliamida con 180 mesh por centímetro y
25. un diámetro de filamento de 30 micras, utilizando fotoestarcido indirecto:

	1. Prepolímero de uretano acrilato	36
	2. 2-Fenoxietil acrilato	9
	3. Tripropilen glicol diacrilato	15
	4. Trimetilolpropan triacrilato	8
5.	5. Benzofenona	4
	6. 4,4' - dimetilaminobenzofenona	5
	7. Bencildimetil cetal	3,85
	8. Oxido negro de hierro	10
	9. Azul ultramarino	14
10.		<u>100</u>

El componente 1 es un prepolímero altamente viscoso que tiene un promedio de 3 grupos acrilato por molécula y está preparado a partir del di-isocianato de hexametileno y un poliéster lineal alifático con grupos libres hidróxilo y hidroxipropil acrilato, tal como se ha descrito. Este prepolímero se disuelve en monómeros 2 y 3 y monómero 4 y es añadido a la tinta acabada de forma progresiva hasta conseguir el nivel requerido de propiedades de desprendimiento. Los componentes 5,6 y 7 son fotoiniciadores y los componentes 8 y 9 proporcionan una impresión negra de tono azulado.

Se imprimió un diseño que consistía en alfabetos de rotulación además de una carta de resolución y se llevó a cabo la impresión sobre un film de polietileno, de alta densidad, obtenido por soplado, el cual tenía una apariencia traslúcida, con un acabado semibrillante y un espesor de 100 micras. La fotopolimerización se llevó a

- cabo por la exposición a dos lámparas de vapor de mercurio tubulares, de presión media, de 80 watios por centímetro y alojadas en reflectores de aluminio pulido, de forma elíptica y las láminas impresas se transportaron a lo
5. largo de la radiación enfocada a una velocidad de 30 metros por minuto.

- Se consiguió una impresión de calidad excelente con una potencia de resolución de 10 pares de líneas por milímetro y la capa de diseño se desprendió físicamente
10. aplicando golpes de un bolígrafo o similar con una fuerza de 100 gramos, tal como se pudo observar por la disminución de la coloración. La capa de diseño tenía un espesor de 12 micras, un alargamiento al punto de rotura de 4-5% y una buena densidad óptica.

15. Ejemplo 2

Se preparó una tinta negra fotopolimerizable de la siguiente composición, por dispersión en un molino de rodillos triples:

	1. Prepolímero de uretano acrilato	40
20.	2. Diacrilato ester de di-hidroxietyl eter de bisfenol A	36
	3. Monoacrilato ester de monohidroxietyl eter de bisfenol A	8
	4. Negro de carbón	3,8
25.	5. Bencil dimetil cetal	4
	6. Benzofenona	5,7
	7. Metiltioxantona	0,5
	8. 4-Dimetilaminoetylbenzoato	2
		<hr/>
		100
		<hr/>

- Dicha tinta se imprimió mediante pantalla a través de una malla de 140 mesh por centímetro, realizada en monofilamento de poliéster, sobre un film extrusionado de poliestireno-butadieno de espesor 120 micras y se
5. fotopolimerizó como en el ejemplo 1, proporcionando una impresión de elevada densidad negra, con un espesor de 16 micras, cuya impresión se desprende físicamente mediante una acción ligera de estilete. La tinta líquida se basa en los monómeros 2 y 3 de elevado peso molecular, poseyendo
10. una volatilidad extremadamente baja y una capacidad muy baja de irritación de la piel siendo esencialmente no tóxica.

Ejemplo 3

- Se preparó una tinta blanca fotopolimerizable con la siguiente composición, por dispersión en un molino de rodillos triples:

	Prepolímero de uretan acrilato	35
	2-Fenoxietil acrilato	9
	Tripropilen glicol diaacrilato	16
20.	Benzofenona	4
	Bencildimetilcetal	4
	Dióxido de anatasa titanio	15
	Litopon	17
		<hr/>
		100
		<hr/>

25.

Se imprimió al igual que en el Ejemplo 2 y se fotopolimerizó como en el Ejemplo 1, proporcionando una capa de diseño que se desprendió físicamente de modo fácil por acción ligera de un estilete.

Ejemplo 4

El siguiente adhesivo de baja pegajosidad, sensible a la presión, se imprimió mediante pantalla utilizando una pantalla de 120 mesh por centímetro, sobre cualquiera de las tintas fotopolimerizadas de los ejemplos 1-3, solapándose sobre las tintas situadas sobre la lámina portadora:

	Polivinil isobutil eter	10
10.	Polivinil etil eter de elevado peso molecular	3
	Polivinil octadecil eter	2
	Aerogel de sílice de 10-12 milimicras	5
	Etilen glicol mono isopropil eter	10
	Hidrocarburo alifático solvente	70
15.		<hr/> 100 <hr/>

Después de secar durante 25 segundos sobre un secador de transporte con chorros de aire dirigidos sobre la lámina a una temperatura de 60°C, las láminas secas se enfriaron y se interpusieron con un papel revestido de silicona.

El diseño de tinta se podía transferir fácilmente a diferentes superficies receptoras tales como papel, plástico, vidrio, metal, etc., colocando la superficie adhesiva del diseño en contacto con la superficie receptora y aplicando impulsos de un estilete a la lámina portadora encima del diseño.

El desprendimiento o liberación del diseño se

- pudo apreciar claramente por la pérdida de coloración y la lámina portadora se pudo separar por pelado dejando el diseño trasladado y adherido al substrato receptor, permaneciendo la parte de solapamiento del adhesivo sobre la lámina portadora, por corte del adhesivo alrededor de los bordes del diseño.
- 5.

Ejemplo 5

- La lámina portadora del Ejemplo 2, poseyendo un acabado extrusionado semimate, se imprimió a una velocidad de 4.000 hojas por hora en una prensa de litografía offset de cuatro colores, utilizando las siguientes tintas de proceso fotopolimerizable. Las tintas se fotopolimerizaron a la salida de la prensa por exposición a radiaciones ultravioletas procedentes de dos lámparas de vapor de mercurio de presión media:
- 10.
- 15.

Amarillo

	Pigmento de color índice amarillo 13	15
	Prepolímero acrilatado epoxi	20
	Pentaeritrol triacrilato fenil carbamato	60
20.	Bencil dimetil acetal	3,5
	2,2-Dietoxiacetofenona	1,5
		<hr/>
		100
		<hr/>

- El pigmento amarillo es dispersado en la mezcla del material etilénicamente no saturado en un molino de rodillos triples y se añaden los fotoiniciadores en forma de dispersión en el resto del material en luz mitigada.
- 25.

Violáceo

Se preparó de forma similar sustituyendo el pigmento amarillo por 18 partes del pigmento rojo color índice 57.

Ciano

5. Se preparó con 16 partes de pigmento azul índice de color 15.

Negro

Se preparó mediante 18 partes de negro de carbón y una parte de pigmento azul, índice 15.

10. Las tintas mencionadas se imprimieron en la secuencia anterior y se graduaron en cuanto a pegajosidad por adición de una pequeña cantidad de trimetilol propan tri-acrilato y se fotopolimerizaron al igual que en el Ejemplo 1.

15. Los diseños de color recibieron una sobreimpresión mediante impresión por pantalla con una malla de 77 mesh por centímetro, de manera que la tinta fotopolimerizable incolora se solapaba a la totalidad del color (impresión) y efectuando su curado por exposición a una velocidad de 30 metros por minuto a la radiación ultravioleta procedente de dos lámparas de vapor de mercurio de media presión, funcionando a 80 vatios por centímetro, proporcionando una capa degradada de un elevado módulo de Young y un espesor de 25 micras:

	Prepolímero de uretano acrilatado	52
	2-Fenoxietil acrilato	26
	Tripropilen glicol diacrilato	15
	Benzofenona	4
5.	Bencil dimetilacetal	3
		<hr/>
		100
		<hr/>

10. Los monómeros de bajo peso molecular se pueden sustituir por los monómeros de elevado peso molecular del Ejemplo 2.

15. La acción del estilete provocó la liberación o desprendimiento físico de la capa fotopolimerizada transparente que llevaba la totalidad del diseño de color impreso por litografía.

20. Se sobreimpresionaron varios adhesivos sobre la capa transparente fotopolimerizada, incluyendo un adhesivo sensible a la presión de alta pegajosidad, basado en latex coagulado, transformada en pegajosa mediante una goma de resina de éster, un adhesivo de fijación mediante alcohol, basado en una resina de poliamida modificada de petróleo y un adhesivo de fijación en caliente basado en un polivinil acetato.

#### Ejemplo 6

25. Las láminas de transferencia del ejemplo 5 con impresión fotopolimerizada mediante litografía, a cuatro colores, y media tinta y una capa impresa transparente, fotopolimerizada, sin adhesivo, se sobreimpresionaron con la

tinta blanca fotopolimerizable del ejemplo 3, que se imprimió de manera que quedara con solape por debajo con respecto a la capa transparente en 1 milímetro según todas las dimensiones y se fotopolimerizó como en el

5. Ejemplo 1.

El adhesivo que se indica a continuación, sensible a la presión y fotopolimerizable, se sobreimprimió utilizando el mismo estarcido que para la capa transparente y se fotopolimerizó como en el Ejemplo 1.

10.	Prepolímero acrilatado de uretano	33
	Poliéster del anhídrido melítico dietilenglicol	23
	2-Fenoxietil acrilato	16
	Tripropilen glicol diacrilato	19
15.	Benzofenona	4
	Bencil dimetil cetal	4
		<hr/>
		100
		<hr/>

El poliéster de anhídrido melítico-dietilenglicol es un  
20. poliéster saturado sólido con un elevado valor ácido, que se disuelve en los monómeros líquidos y se añade una pequeña cantidad de disolvente 2-butoxietanol para ajustar la viscosidad. El adhesivo se fotopolimeriza formando una capa con una superficie adhesiva sensible a la presión y  
25. una acción ligera de estilete provoca la transferencia de todas las capas simultáneamente, poseyendo el diseño en color un buen contraste de colores incluso sobre superficies receptoras negras.

Ejemplo 7

Las tintas de litografía polimerizables del Ejemplo 5 se pueden sustituir por las siguientes tintas de litografía convencionales las cuales se secan por oxidación y después de que estas tintas se encuentran completamente secas, se efectúa la sobreimpresión de la tinta

5. transparente fotopolimerizable del Ejemplo 5 y se fotopolimeriza como en el Ejemplo 5.

Amarillo

10.	Pigmento amarillo índice de color 13	14
	Alquido de aceite de linaza	35
	Alquido de aceite de madera modificado fenólico	35
	Destilado punto de ebullición 225-266°C	13,5
15.	Octoato de cobalto 12% (secador)	1
	Manganeso siccatol 10% (secador)	1
	Metil etil cetoxima (antioxidante)	0,5
		<hr/>
		100
		<hr/>

20.

El pigmento amarillo se dispersó en el alquido de aceite de linaza en un molino hidráulico de rodillos triples, hasta un valor 6 de la escala Hegman. La tinta se diluyó finalmente con 15-20% de destilado proporcionando una viscosidad de la tinta de 15 poises.

25.

Violáceo

Se preparó de manera similar sustituyendo el pigmento amarillo por 18 partes de pigmento rojo índice de color 57.

Ciano

Se preparó con 16 partes de pigmento azul índice de color 15.

Negro

5. 18 partes de negro de carbón, tonalizado con una parte de pigmento azul índice de color 15.

La utilización de calcomanías de acuerdo con la presente invención se muestra en los dibujos adjuntos en los cuales:

10. La figura 1 es una vista a mayor escala de una realización de la lámina de transferencia.

La figura 2 es una sección similar de una segunda realización de la lámina de transferencia.

15. La figura 3 es una sección a mayor escala con una tercera realización que muestra la liberación o desprendimiento del diseño al aplicar la presión de un estilete a la lámina portadora.

20. La figura 4 es una vista a mayor escala de la realización de la figura 1, mostrando el efecto de tirar de la lámina portadora alrededor de una varilla de pequeño diámetro.

25. Haciendo referencia a la figura 1, una lámina portadora -1- recibe la impresión de una serie de diseños -2- (de los cuales solamente se muestra uno de ellos). A causa de la pretensión de la capa de diseño (por retracción durante la fotopolimerización de la tinta fotopolimerizada y/o por retracción durante el secado o curado del componente de tinta no fotopolimerizado), la unión -3-

entre la lámina portadora -1- y el diseño -2- queda ya debilitada. De esta manera, la liberación o desprendimiento de la capa de diseño al aplicar una fuerza externa queda facilitada puesto que hace falta una fuerza menor

5. que la que sería necesario para romper la unión.

La figura 2 muestra una calcomanía similar a la de la figura 1, consistiendo la diferencia en que la capa del diseño consiste en una capa de soporte blanca -2-, fotopolimerizada, resistente a los esfuerzos, que aumenta el contraste de los puntos de media tinta -4- sobre los substratos receptores del color. Los puntos de color se aplicaron a la lámina portadora antes de la capa -2-.

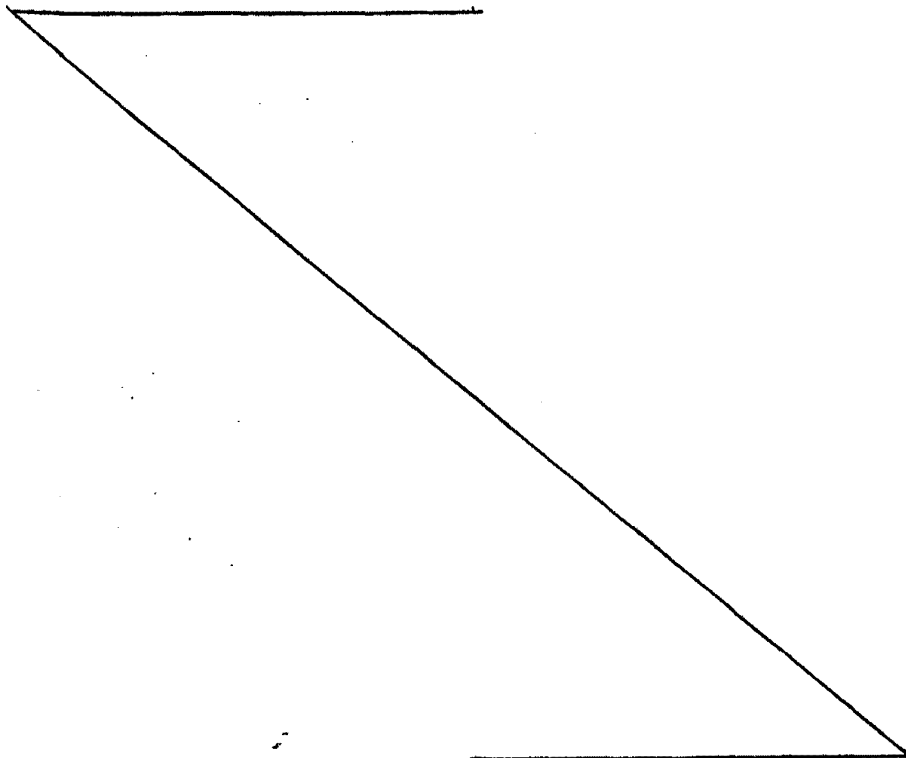
La figura 3 muestra una modificación de la calcomanía mostrada en la figura 1 y el mecanismo de liberación o de desprendimiento. Una capa de diseño a base de tinta fotopolimerizada -2- queda imprimida sobre la lámina portadora -1-. La diferencia entre esta realización y la que se ha mostrado en la figura 1 es que la realización comprende una capa adhesiva -3- que se solapa con los bordes de la capa de diseño -2-. La liberación o desprendimiento de la capa de diseño se puede conseguir por aplicación de una presión local -6- sobre la parte posterior de la lámina portadora en la zona del diseño con un estilote -7-. A causa del pretensado de la capa de diseño -2-, la unión adhesiva en -8- queda debilitada antes de la aplicación de la fuerza externa y la liberación o desprendimiento iniciado por la presión del estilote se extiende a un área mayor que el diámetro de la punta del estilote.

Una parte de aire ha entrado en el punto -9- entre la capa de diseño y la lámina portadora.

La figura 4 muestra la manera en la que se puede desprender la capa de diseño del tipo mostrado en la

5. figura 1 de una lámina portadora. La lámina portadora -1- es guiada alrededor de una varilla de pequeño radio -7-. Para que el desprendimiento se pueda lograr de esta manera, se requeriría una capa de diseño de considerable espesor y elevado módulo de Young de manera que pudiera
10. resistir la fuerza de unión -6- aplicada guiando la lámina alrededor de la varilla -7-.

Todo cuanto no afecte, altere, cambie o modifique la esencia de los perfeccionamientos descritos, será variable a los efectos de la actual Patente.



N O T A

Se reivindica como objeto de esta Patente de invención:

5. 1.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, caracterizados porque la capa de diseño comprende una tinta fotopolimerizada.
10. 2.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizados porque la capa de diseño comprende una serie de capas de las cuales por lo menos una es fotopolimerizada.
15. 3.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 1, caracterizados porque la capa de diseño consiste en una serie de capas, todas las cuales son fotopolimerizadas.
20. 4.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque dicha tinta es fotopolimerizada mediante luz ultravioleta.
25. 5.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la capa del diseño tiene de 8 a 50 micras de espesor.
- 6.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizados porque la tinta fotopolimerizada tiene un elevado módulo de Young de manera que la capa de diseño se puede desprender de la lámina portadora por aplicación de un esfuerzo mecánico a la lámina portadora en la zona del diseño, sin rotura o distorsión permanente del diseño.

5.

7.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, del tipo que comprende una lámina portadora que lleva por lo menos un diseño desprendible, adherido a la misma, según las reivindicaciones anteriores, caracterizados por comprender cada diseño una capa de diseño resistente a los esfuerzos, de la cual por lo menos un componente está constituido por una tinta fotopolimerizada.

10.

8.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 7, caracterizados porque la capa de diseño comprende una serie de capas de tintas fotopolimerizadas.

15.

9.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizados porque la capa de diseño comprende una serie de capas unidas entre sí, las cuales constituyen conjuntamente el diseño, siendo por lo menos una de las capas una capa de tinta fotopolimerizada resistente a los esfuerzos.

20.

10.- Unos perfeccionamientos en la fabricación

de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según

25.

cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, caracterizados porque la capa de diseño es pretensada por retracción de la capa de tinta fotopolimerizada.

5. 11.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 10, caracterizados porque la retracción de la capa de tinta fotopolimerizada se produce por degradación durante la fotopolimerización.

10. 12.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, caracterizados porque la capa de diseño es sometida químicamente a esfuerzos.

15. 13.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 12, caracterizados porque los esfuerzos de tipo químico aplicados a la capa de diseño se producen por hinchado mediante disolventes de la capa de diseño.

20. 14.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, caracterizados porque el film fotopolimerizado es producido por fotopolimerización de un monómero etilénicamente no saturado o un compuesto prepolímero.

25. 15.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 14, caracterizados porque el monómero no saturado o prepolímero contiene grupos colgantes o termi-

nales acrililoilo o metacrililoilo.

- 16.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 15, caracterizados porque el prepolímero es
5. un prepolímero acrilatado o metacrilatado de uretano que contiene de 2 a 6 grupos acrililoilo o metacrililoilo por molécula.

- 17.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según
10. cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15, caracterizados porque la capa de tinta fotopolimerizada queda constituida a partir de un compuesto polimerizable que contiene un éster mono o poliacrilato.

- 18.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según
15. cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, caracterizados porque, una capa de adhesivo sensible a la presión queda dispuesta recubriendo dicha capa de diseño.

- 19.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según
20. las reivindicaciones anteriores, caracterizados por comprender la impresión de una capa de diseño sobre una lámina portadora en una o más tintas, siendo fotopolimerizable por lo menos una de dichas tintas y sometiendo la
25. capa de diseño a radiación actínica o a una descarga de haz de electrones.

- 20.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según

la reivindicación 19, caracterizados porque la tinta fotopolimerizable contiene 20% en peso o menos de un disolvente volátil.

21.- Unos perfeccionamientos en la fabricación  
5. de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 19 ó 20, caracterizados porque una serie de tintas fotopolimerizables se imprimen sobre la lámina portadora constituyendo un diseño de capas múltiples, siendo curada cada una de las tintas por lo menos de modo parcial  
10. antes de la aplicación de la tinta siguiente.

22.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 21, caracterizados porque la tinta queda sometida a radiación actínica o  
15. descarga de haz de electrones a través de la lámina portadora, con o sin exposición directa adicional sobre la superficie de la lámina de tinta.

23.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según  
20. cualquiera de las reivindicaciones 19 a 22, caracterizados porque el acceso del oxígeno atmosférico a la tinta queda restringido durante la fotopolimerización.

24.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según  
25. cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23, caracterizados porque la tinta fotopolimerizable comprende una mezcla de un líquido de elevada viscosidad o de un prepolímero sólido fotopolimerizable y un monómero líquido de

baja viscosidad, etilénicamente no saturado, o un polímero de bajo peso molecular.

25.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 24, caracterizados porque el prepolímero sólido o de alta viscosidad contiene grupos colgantes o terminales acrililoilo o metacrililoilo.

26.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según la reivindicación 25, caracterizados porque el prepolímero es un prepolímero acrilatado de uretano con un peso molecular comprendido entre 250 y 5000.

27.- Unos perfeccionamientos en la fabricación de calcomanías adhesivas sensibles a la presión, según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26, caracterizados porque el monómero o polímero líquido de baja viscosidad es un éster de ácido acrílico o metacrílico y un alcohol mono o polihídrico.

Sean cuales fueren las circunstancias que concurren en la esencialidad de la Patente de invención definida, en las anteriores reivindicaciones, cuyo objeto es:

28.- "UNOS PERFECCIONAMIENTOS EN LA FABRICACIÓN DE CALCOMANIAS ADHESIVAS SENSIBLES A LA PRESIÓN".

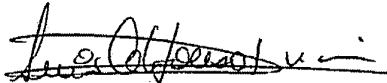
Consta la presente memoria de cuarenta y seis  
hojas foliadas, mecanografiadas por una sola cara y de los  
dibujos unidos a la misma.

Barcelona, 20 JUL. 1978

P.A. de E.T. MARLER LIMITED

ALFONSO DURÁN

P. P.



Fdo: Luis A. Durán Moyá

JR/mp

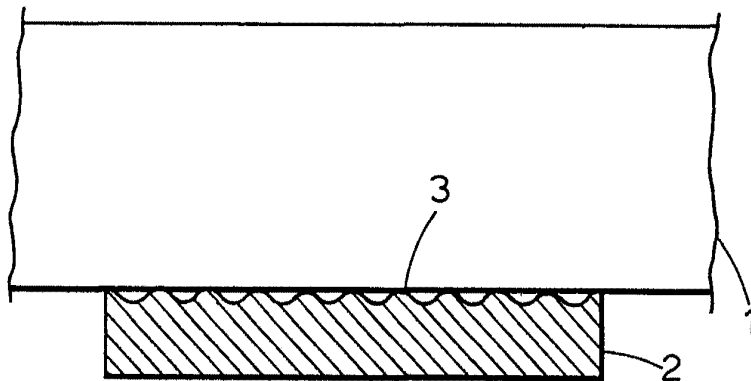
63 P.M.  
(78)

E.T. MARLER LIMITED

2 HOJAS

HOJA Nº 1

Fig. 1.



BARCELONA, 20 JUL. 1978

P.A. ALFONSO DURÁN

*P.P. Alfonso Durán*

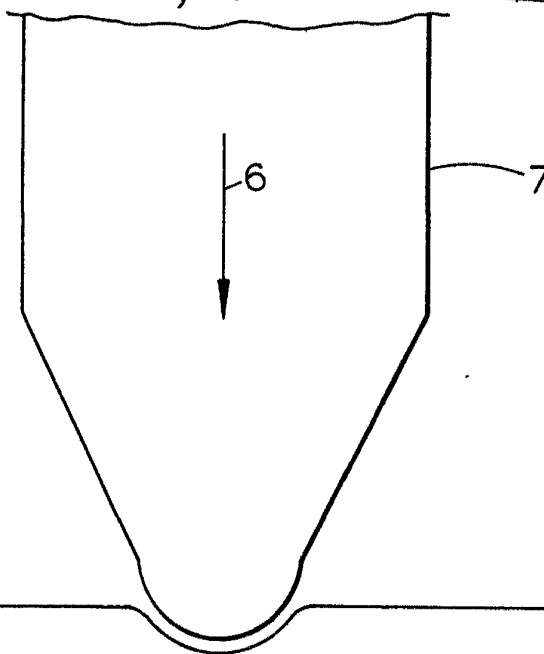
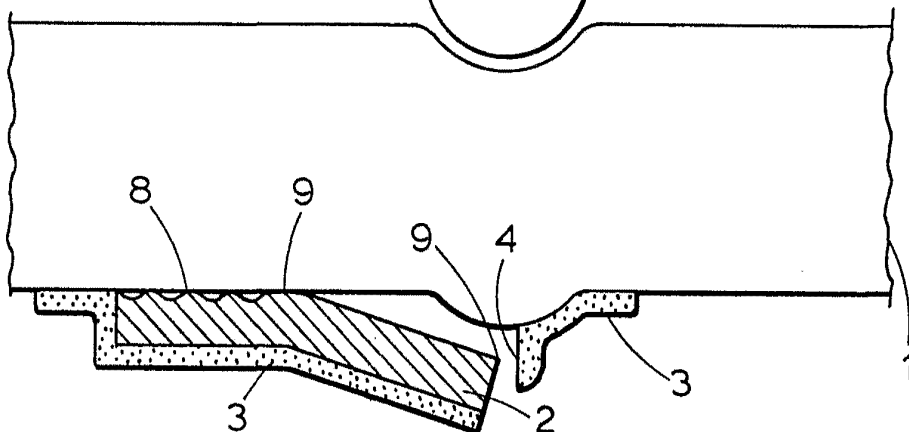
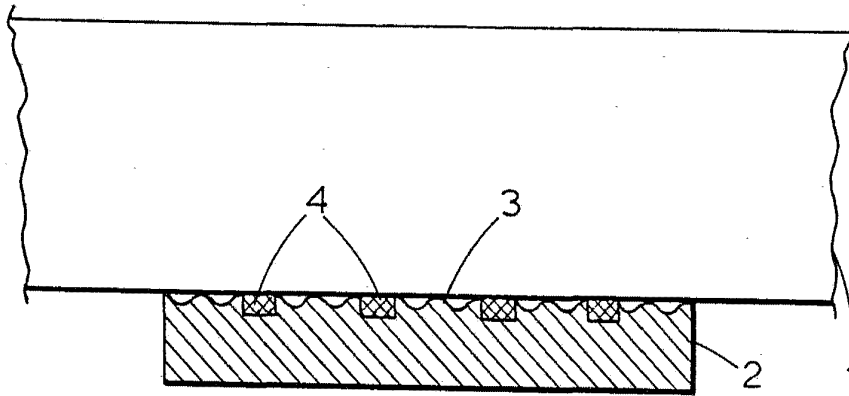


Fig. 3.



ESCALA VARIABLE

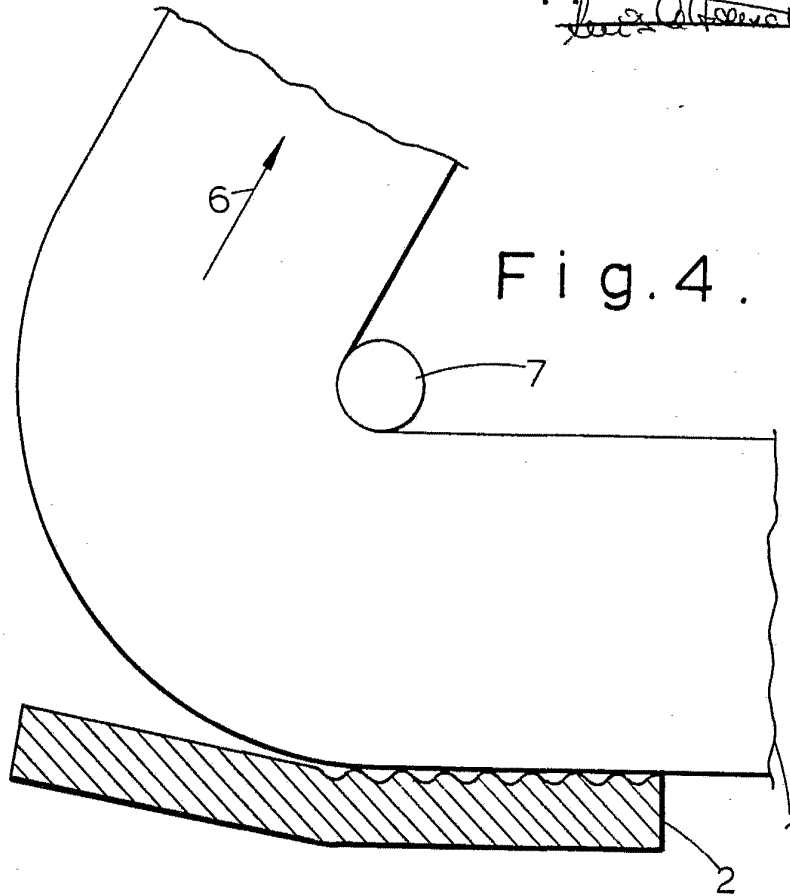
Fig.2.



BARCELONA, 20 JUL. 1978  
P.A. ALFONSO DURÁN

~~P. P. Alfonso Durán~~

Fig.4.



ESCALA VARIABLE