

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 685 504**

51 Int. Cl.:

E04D 5/02 (2006.01)
B32B 5/00 (2006.01)
D06N 3/00 (2006.01)
C09J 7/02 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 7/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.11.2010 E 10191857 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2351892**

54 Título: **Película autoadhesiva multicapa de protección anti-grafiti**

30 Prioridad:

20.11.2009 FR 0958221

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

09.10.2018

73 Titular/es:

**HEXIS (100.0%)
Zone industrielle Horizon sud
34110 Frontignan, FR**

72 Inventor/es:

**BAUDRION, CHRISTOPHE;
MASSON, FRÉDÉRIC y
MATEU, MICHEL**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 685 504 T3

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

DESCRIPCIÓN

Película autoadhesiva multicapa de protección anti-grafiti.

5 La presente invención se refiere a una película plástica decorativa autoadhesiva que tiene unas propiedades de protección contra los grafitis.

10 Este tipo de película está destinada a servir de soporte de decoración y/o de comunicación visual, así como de protección sobre objetos tridimensionales habitualmente víctimas de actos malintencionados, tales como vehículos de transporte público, en particular trenes, metro, autobuses o vehículos profesionales, y objetos presentes en los lugares públicos, tales como cubos de basura, cajeros automáticos, cortinas metálicas de tiendas.

15 Más particularmente, una película plástica autoadhesiva según la presente invención está destinada a ser utilizada en superficies externas e internas de los vehículos rodantes ferroviarios.

20 Los vehículos de transporte público sufren frecuentemente degradaciones de todo tipo, incluyendo las inscripciones de grafiti. Estas últimas se realizan tanto dentro como fuera, sobre todas las paredes del vehículo: muros, ventanas y techos.

25 Para no perjudicar al bienestar de los pasajeros, personal específico se encarga de limpiar las superficies degradadas. Según el grado de degradación, la superficie debe ser repintada totalmente en cabina de pintura, lo cual necesita la inmovilización del vehículo y provoca unos costes de mantenimiento importantes.

Se conocen unos revestimientos de protección anti-grafitis.

30 Se presentan, según un primer modo de realización, en forma de pintura o barniz con propiedades anti-grafiti, directamente aplicados sobre la superficie del soporte a proteger. Unas pinturas o barnices de este tipo se han descrito, en particular, en los documentos US nº 7.247.671, US nº 7.501.472, US nº 6.288.163 y US nº 4.280.947.

35 Estas pinturas o barnices se realizan a partir de uno o varios compuestos precursores de polímeros que presentan unas propiedades de disminución de la tensión de superficie, para conferir unas propiedades anti-grafiti, en mezcla con unos agentes de reticulación, que permiten obtener dicho polímero anti-grafiti reticulado después del endurecimiento en presencia de dicho agente de reticulación. Se conocen, en particular, unos compuestos monómeros fluorados que dan lugar a la obtención de polímeros o copolímeros fluorados que presentan estas propiedades anti-grafiti en el marco de una aplicación en forma de barniz o pintura.

40 Sin embargo, en utilización, estos barnices o pinturas anti-grafiti terminan por degradarse, y las superficies pintadas deben ser pulidas y limpiadas antes de ser repintadas. Esta operación necesita la inmovilización del objeto y su desplazamiento a una cabina de pintura, lo cual resulta molesto y costoso, cuando se trata en particular de un vehículo de tamaño importante, como un tren, un autobús o un vagón de metro. Necesita, además, la utilización de pintura cuyos disolventes, que se evaporan en el lugar de colocación, imponen unos sistemas de protección del personal específico y plantean problemas de carácter ecológico.

45 Por estas razones, se han propuesto unas películas preformadas con propiedades anti-grafiti y aptas para ser aplicadas sobre la superficie de un soporte a proteger, para sustituir dichas pinturas o barnices con propiedades anti-grafiti.

50 Las películas disponibles actualmente en el mercado son unas películas multicapas autoadhesivas, que comprenden una película de superficie anti-grafiti de tipo polietilentereftalato, PET, o policarbonato, PC, que presenta unas propiedades de resistencia a la abrasión, es decir a las rayaduras o suciedades mecánicas, eventualmente recubierta con una capa de superficie con propiedades anti-grafiti, tal como una película de fluoropolímero. Esta primera capa de protección está, en general, revestida sobre una capa que presenta unas propiedades de resistencia a un impacto mecánico y unas propiedades decorativas, por la inclusión de pigmentos colorantes en particular, estando esta capa de soporte y de decoración revestida a su vez en su cara inferior de una capa adhesiva que permite pegar el conjunto sobre una superficie del soporte a proteger. Las películas multicapas disponibles actualmente en el mercado presentan una capa de decoración de PVC plastificado. El complejo así obtenido está protegido temporalmente, de manera conocida, por un forro, por ejemplo un papel siliconado.

55 Contrariamente a las pinturas, las películas autoadhesivas anti-grafiti así obtenidas se pueden retirar para ser sustituidas cuando se degradan.

60 Sin embargo, el inconveniente de estas películas es su rigidez, aportada por un lado por la capa de PET, que permite la resistencia a los grafitis y, por otro lado por una capa de endurecimiento, que permite paliar el defecto

de resistencia mecánica o riesgo de degradación de la capa de PET que incluyen, teniendo estos polímeros poliésteres el inconveniente principal de ser poco resistentes a las agresiones exteriores y difícilmente utilizables en tiempos largos en condiciones exteriores.

5 Por eso, estas películas no son extensibles manualmente a temperatura ambiente, sino que deben ser termoconformadas en la aplicación sobre la superficie del soporte a proteger. En efecto, la dureza y la rigidez aportadas por las capas de endurecimiento no soportan ninguna extensión sin rotura, y hacen imposible el recubrimiento con una superficie tridimensional por simple estiramiento manual a temperatura ambiente. En la práctica, su utilización está frecuentemente limitada a las superficies planas o a las curvas tridimensionales que no presentan una deformación demasiado importante.

Ahora bien, los diseñadores de vagones de tren u otros objetos imponen unas formas cada vez más curvas y abombadas según tres dimensiones, que ya no se pueden proteger válidamente de los grafitis con este tipo de película, obligando a los fabricantes a volver a pintar, con los inconvenientes citados anteriormente.

15 Además, las demandas de materiales reciclables son cada vez más importantes y el PVC, el material decorativo más extendido en las películas anti-grafiti actuales, es mal tolerado por el reciclaje debido a las liberaciones de ácido clorhídrico que implica esta ocasión.

20 Finalmente, la realización de películas autoadhesivas plantea una dificultad adicional con respecto a la aplicación de las normas requeridas en las utilidades para vehículos de transporte público y, en particular, los vehículos rodantes ferroviarios, teniendo las películas de decoración y de protección que responder a las normas francesas siguientes:

- 25 - clasificados por lo menos G1 según la norma francesa "Material rodante ferroviario - Protección frente a grafitis" NF F 31-112
- clasificados por lo menos M1 según la norma francesa de resistencia al fuego "Ensayo de reacción al fuego de los materiales" NF P 92-501
- 30 - clasificados F4 según la norma francesa "Comportamiento al fuego" relativa a la toxicidad de los humos de combustión, NF F 16-101.

35 La norma NF F 16-101 clasifica los productos según la toxicidad de los humos que se liberan cuando se somete a una llama un gramo de película pegado sobre una placa de aluminio. Determina un índice de humo (IF) cuyo valor medido según los procedimientos NF X 70-100 y NF X 10-702 permite clasificar el producto en un rango que va de F1 a F5 (véase la tabla A). La norma NF X 70-100 describe el procedimiento para medir las opacidades de los humos. Es la adición de estos valores la que permite el cálculo del índice de humo IF del cual se deduce la clasificación F. El índice de humo IF depende de la concentración crítica de las diferencias en gases tóxicos (véase la tabla B). El índice de humo (IF) se calcula según la fórmula siguiente: $IF = Dm/100 + VOF4/30 + ITC/2$, con:

- Dm = la densidad óptica específica máxima del humo, y
- 45 - VOF4 = el valor de oscurecimiento debido al humo al final de los 4 primeros minutos del ensayo, y
- ITC (índice de toxicidad convencional) = $100 \sum ti/CCi$ en el que ti es la concentración en gas tóxico medido y CCi su concentración crítica del gas tóxico medido.

50 Las 3 mediciones Dm, VOF4 e ITC se realizan según la norma NF X 10-703.

Tabla A: determinación de la clasificación del material en función de su índice de humos.

| Clasificación | IF |
|---------------|-------|
| F0 | ≤ 5 |
| F1 | ≤ 20 |
| F2 | ≤ 40 |
| F3 | ≤ 80 |
| F4 | ≤ 120 |
| F5 | > 120 |

55 Para determinar IF, se detectan los gases tóxicos CO₂, CO, HCl, HBr, HF, SO₂ y HCH cuya cantidad emitida se pondera por su toxicidad (véase la tabla B).

Tabla B: concentración crítica (CCi) por gas que permite ponderar la toxicidad de los humos

| Gas | CCi (mg/m ²) |
|-----------------|--------------------------|
| CO | 1750 |
| CO ₂ | 90000 |
| HCl | 150 |
| HBr | 170 |
| HCN | 55 |
| HF | 17 |
| SO ₂ | 260 |

5 En el documento WO 2005/108062 se ha propuesto un complejo decorativo laminado de protección anti-grafiti que presenta unas propiedades de resistencia al fuego y de baja toxicidad de los humos de combustión. Este complejo decorativo comprende una estructura laminada que resulta de la combinación de una película de polímero halogenado en la superficie aplicada directamente bajo presión por encima de un sustrato constituido por diferentes polímeros seleccionados indiferentemente de entre unos polímeros de poliéster, policarbonato, poliuretano, poliacrílico o PVC. Estas estructuras laminadas son relativamente rígidas y están destinadas a ser aplicadas por termoconformación sobre superficies tridimensionales.

10 En realidad, en todos los ejemplos de realización propuestos, una película PVC constituye el componente principal en términos de proporción ponderal. Por otro lado, los complejos laminados obtenidos se describen como que se deben aplicar directamente sobre el soporte por termoconformado, sin capa de adhesivo. Sin embargo, en el ejemplo 1, parece que la satisfacción de los criterios de resistencia al fuego, según una clasificación por lo menos M1 de la norma de resistencia al fuego NF P 92-101, y de baja toxicidad de los humos de combustión según la clasificación F3 de toxicidad de los humos de combustión de la norma NF F 16-101, está sesgada ya que requiere la utilización de una capa de adhesivo en la cara inferior del sustrato de cerca de 100 g/m², que representa cerca del 40% de la proporción ponderal de la estructura laminada decorativa constituida por una película de polímero fluorado aplicada sobre una película híbrida de PVC y por poliacrílico. Una cantidad de adhesivo de este tipo sugiere que la estructura laminada en ausencia del adhesivo, como es el caso para una aplicación por termoconformado, no cumpliría las normas indicadas.

15 El objetivo de la presente invención es proporcionar una película que presente unas propiedades de decoración y de protección anti-grafiti autoadhesiva, de manera que sea reemplazable en caso de degradación, y verificando las propiedades siguientes de:

- 25 - estirabilidad manual a temperatura ambiente, en particular de 0 a 35°C, más particularmente de 15 a 25°C, permitiéndole ser aplicada sobre formas tridimensionales.
- 30 - siendo al mismo tiempo apta para ser coloreada y/o impresa para servir de soporte de decoración o de comunicación, y
- 35 - unas propiedades anti-grafiti, haciéndola apta para estar clasificada por lo menos G1 según la norma NF F 31-112, y
- estar clasificada:
 - 40 * por lo menos M1 según la norma de resistencia al fuego NF P 92-101, y
 - * por lo menos F4 según la norma de toxicidad de los humos de combustión NF F 16-101 y los procedimientos NF X 70-100 y NF X 10-702, y esto
- 45 - sin contener PVC para limitar la liberación potencial de ácido clorhídrico durante su combustión en caso de reciclaje.

La película autoadhesiva estirable manualmente puede también, debido a su constitución, ser estirada térmicamente, es decir por calentamiento.

50 La flexibilidad y la aptitud a la elongación de la película adhesiva permiten su colocación sobre superficies de formas complejas. La película puede adaptarse a las superficies muy curvadas o angulares, en particular en ángulo recto o agudo, tales como las superficies de picaportes de puerta o pata de mesa de sección circular para las superficies muy curvas, o rebordes o cantos de tablero o pata de mesa de sección rectangular, incluso triangular para las superficies planas con rebordes angulares.

55 Se entiende aquí por "estirable manualmente", una película en la que además la resistencia a la tracción es inferior a 150 N/pulgada (es decir inferior a aproximadamente 6000 N/m). Se necesita, en efecto, que la película

sea estirable, pero que este estiramiento no requiera una fuerza de tracción demasiado elevada para poder estirarse manualmente.

5 Estos parámetros se miden estirando la película con la ayuda de un dinamómetro y midiendo el alargamiento necesario para su rotura (norma NF EN 1940 (índice X41-025)) y la fuerza de la tracción necesaria para su rotura (norma NF EN 1941 (índice X41-021)). Estos valores se dan en N/pulgada o N/m para la resistencia a la tracción y en porcentaje de alargamiento para el alargamiento a la rotura.

10 Se considera en la presente memoria que una película es suficientemente estirable y puede colocarse fácilmente, en particular estirada manualmente sobre una superficie muy curvada o angulosa, si su alargamiento a la rotura es superior al 50%, preferentemente superior al 100%, y su resistencia a la tracción inferior a 150 N/pulgada.

15 Más precisamente, la presente invención proporciona una película autoadhesiva multicapa de protección anti-grafiti que comprende un complejo multicapa que consiste en:

- una capa de protección anti-grafiti en la superficie constituida por una película de polímero fluorado transparente, y
- 20 - una primera capa de adhesivo de polímero no halogenado transparente, y
- una película de soporte de decoración constituida por un polímero no halogenado, y
- 25 - una segunda capa de adhesivo sensible a la presión de polímero no halogenado,

presentando dicho complejo multicapa unas propiedades que lo hacen apto para ser estirable manualmente a temperatura ambiente, en particular de 0 a 35°C, más particularmente de 15 a 25°C para ser aplicado sobre un soporte de superficie tridimensional, unas propiedades de alargamiento tales que la fuerza de tracción de dicho complejo multicapa, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 2000 N/m.

30 Más particularmente, dicho complejo multicapa presenta un grosor de 50 a 500 µm y un alargamiento a la rotura superior al 100% con una resistencia a la tracción inferior a 6000 N/m.

35 Ventajosamente, dichos complejos multicapas según la invención presentan unas propiedades de resistencia al fuego y de toxicidad reducida en la combustión, tales que:

- a) no se inflama durante el ensayo por radiación realizado según la norma NF P 92/501, y
- 40 b) su índice de humo $IF = Dm/100 + VOF/30 + ITC/2$ es estrictamente inferior a 120, preferentemente inferior o igual a 80, y
- c) las diferencias colorimétricas medias (ΔE) dadas en el espacio CIE 1976 (L^* , a^* , b^*) de dicha película autoadhesiva después de la aplicación y limpieza de los grafitis según la norma NF F 31-112 son todas inferiores o iguales a 1. Las propiedades de resistencia al fuego (a) y de toxicidad reducida (b) tales como se han definido anteriormente, son tales que dicha película se clasifica por lo menos M1 según la norma francesa de reacción al fuego NF P 92-501 y por lo menos F4, preferentemente por lo menos F3, según la norma francesa de toxicidad de los humos NF F 16-101 y los procedimientos NF X 70-100 y NF X 10-702. Y las propiedades de variación de los colores (c) tales como se han definido anteriormente corresponden por lo menos a la clasificación G1, preferentemente G0, según la norma francesa de protección anti-grafiti NF F 31-112.
- 50

Dicha capa de polímero fluorado constituye la capa superior expuesta en la superficie cuando se aplica dicha película autoadhesiva sobre una superficie de soporte tridimensional por medio de dicha segunda capa de adhesivo sensible a la presión, aplicándose ésta sobre la cara inferior de dicha película de polímero acrílico, aplicándose dicha primera capa de adhesivo contra y entre la cara inferior de dicha película de polímero fluorado y la cara superior de dicha película de polímero acrílico.

60 Las películas de polímero anti-grafiti presentan unas propiedades de alargamiento superiores al barniz anti-grafiti. Las películas de polímeros fluorados anti-grafiti presentan unas propiedades de resistencia mecánicas elevadas para una aplicación en el exterior, presentando al mismo tiempo las propiedades de alargamiento requeridas.

65 Las películas de polímero no halogenado y las capas de adhesivo de polímero no halogenado presentan la ventaja de liberar unas sustancias menos tóxicas frente a la norma francesa de toxicidad de los humos NF F16-101.

Se entiende también que las dos películas de protección anti-grafiti de polímero fluorado, por un lado, y película de soporte de decoración de polímero no halogenado, por otro lado, presentan cada una unas propiedades de flexibilidad y de elasticidad que las hacen aptas para seguir el contorno de una superficie no plana y/o tridimensional por estiramiento manual a temperatura ambiente.

5 Se entiende que la película de fluoropolímero de superficie no presenta intrínsecamente unas propiedades de resistencia al fuego y de toxicidad reducida en la combustión. Sin embargo, su proporción ponderal y/o de grosor en el complejo multicapa es suficientemente bajo para que el total de las proporciones ponderales de las capas de adhesivo y del polímero no halogenado, que deben presentar unas propiedades de resistencia al fuego y de
10 toxicidad reducida en la combustión, sea suficientemente importante para que el complejo multicapa verifique en su globalidad las clasificaciones M1 y F4 en cuestión.

Más particularmente, dicho complejo multicapa comprende:

- 15
- menos del 30% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado anti-grafiti, y
 - más del 70% en peso o en grosor de dicho polímero no halogenado, a título de dicha película de soporte de decoración, y dichas primera y segunda capas de adhesivo.

20 Estas proporciones relativas permiten que la cantidad de flúor liberada por la película anti-grafiti de polímero fluorado siga siendo compatible con una clasificación F4 según la norma NF F 16-101.

Preferentemente, dicha película de soporte de decoración de polímero no halogenado es una película obtenida por recubrimiento, presentando dicho polímero no halogenado una temperatura de transición vítrea Tg inferior a
25 0°C, y seleccionándose dicho polímero de entre un poliuretano o un polímero o copolímero que comprende por lo menos unos monómeros vinílicos seleccionados de entre los monómeros vinilo, acetato de vinilo y acrilato.

Unos polímeros que presentan estas temperaturas de transición vítrea, por un lado y, por otro lado, que se presentan en forma de película obtenida por recubrimiento, es decir una película "fundida" y no extruida,
30 proporcionan unos complejos multicapas según la presente invención que presentan las propiedades requeridas de estirabilidad a temperatura ambiente para unos grosores y unas composiciones de complejos tales como los definidos anteriormente.

Estos polímeros vinílicos, debido a su composición química, presentan también, además, unas propiedades requeridas de resistencia al fuego y de toxicidad reducida de los humos de combustión para proporcionar unos
35 complejos multicapas que presentan dichas propiedades de resistencia al fuego y de toxicidad reducida en la combustión, tales como se han definido anteriormente.

Se entiende en la presente memoria, más particularmente, por monómeros de acrilato, unos monómeros de fórmula $CH_2=CR_1-COOR_2$ con R1 y R2 siendo unos átomos de hidrógeno o unos radicales alquilo eventualmente sustituidos.

Se citan también más particularmente unos copolímeros de monómeros de acrilato y estireno o también unos copolímeros de acetato de vinilo y de etileno.
45

A título de película de soporte de decoración, se utilizará más particularmente aún, como polímero no halogenado que presenta las propiedades requeridas de alargamiento, de resistencia al fuego y de toxicidad reducida de los humos de combustión, un polímero poliuretano o poliacrílico.

50 En un modo preferido de realización, dicho polímero no halogenado de película de soporte de decoración es un polímero acrílico.

Las películas de polímero acrílico presentan la ventaja de no liberar las sustancias más tóxicas descritas en la tabla B, tales como HCl, HBr, HCN, HF y SO₂, a pesar de que liberan de todos modos CO y CO₂ los cuales,
55 teniendo en cuenta sus concentraciones críticas, no representan una toxicidad importante.

Y, con la condición de una selección de un grado suficientemente flexible/de baja rigidez, los polímeros poliacrílicos (grado de baja rigidez) presentan unas propiedades de flexibilidad y de alargamiento que los hacen aptos para seguir el contorno de cualquier superficie no plana y/o tridimensional por estiramiento manual a
60 temperatura ambiente.

Además, los polímeros acrílicos no liberan ninguna sustancia tóxica, como el ácido cianhídrico HCN durante su exposición al fuego, contrariamente a los polímeros poliuretanos o poliamidas. De manera general, los polímeros acrílicos son relativamente resistentes a las agresiones exteriores y a la hidrólisis y, por lo tanto, apropiados para una utilización durante tiempos largos, contrariamente a los polímeros de poliéster. Por otro lado, pueden ser impresos sin depósito de una capa suplementaria de superficie y mediante la selección de grado de polímero
65

particular. Es posible encontrar unos polímeros acrílicos que presentan las propiedades de flexibilidad requeridas por la presente invención, en particular utilizando unos agentes plastificantes como aditivo.

5 Según otra característica ventajosa, dicha película de polímero acrílico se obtiene a partir de dos emulsiones o dispersiones acuosas de grados de rigidez diferentes en mezcla.

Más particularmente, su composición es la siguiente:

- 10
- una emulsión o dispersión de polímero acrílico flexible,
 - una emulsión o dispersión de polímero acrílico rígido,
 - un espesante,
 - un agente humectante,
 - un agente de tensión de superficie,
 - un antiespumante,
- 15
- un codisolvente o agente coalescente,
 - unos estabilizantes UV,
 - unos pigmentos o colorantes.

20 Preferentemente, y más particularmente aún, para satisfacer las propiedades requeridas de clasificación al fuego y de toxicidad reducida en la combustión, dicho complejo multicapa presenta:

- del 1 al 15% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado, y
 - del 50 al 75% en peso o en grosor de dicha película de polímero acrílico, y
- 25
- del 10 al 30% en peso o en grosor de dichas primera y segunda capas de adhesivo (estando las 2 capas por lo tanto acumuladas).

30 Según otro modo de realización, dicho polímero no halogenado de película de soporte de decoración es un poliuretano.

Más particularmente, para satisfacer las propiedades requeridas de clasificación al fuego de las toxicidades reducidas en la combustión, dicho complejo multicapa presenta:

- 35
- del 10 al 30% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado, y
 - del 20 al 50% en peso o en grosor de dicha película de polímero poliuretano, y
 - del 20 al 60% en peso o en grosor de dichas primera y segunda capas de adhesivo.

40 Más particularmente, según una característica ventajosa, dicha película soporte de polímero no halogenado es una película obtenida por recubrimiento, que presenta unas propiedades de alargamiento idénticas en las dos dimensiones de longitud y ancho.

45 Por razones de flexibilidad industrial, se realiza preferentemente un recubrimiento sobre papel de transferencia. Esta solución permite realizar unas cantidades más pequeñas, que son más apropiadas para el mercado de las películas anti-grafiti para vehículos rodantes. El polímero acrílico está por lo tanto formulado en forma de una composición líquida depositada sobre papel de transferencia, secada y después retirada del papel para recuperar la película deseada.

50 Preferentemente, la composición líquida es una emulsión o dispersión en fase acuosa en lugar de una solución en medio disolvente por razones ecológicas.

Para obtener las propiedades de alargamiento requeridas de dicho complejo, según otras características preferidas:

- 55
- la fuerza de tracción de dicha película de polímero fluorado anti-grafiti, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 1000 B/m, preferentemente inferior o igual a 800 N7M, y
 - la fuerza de tracción de dicha película de polímero no halogenado del soporte de decoración, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 1500 N/m, preferentemente inferior o igual a 1000 N/m, y más preferentemente un alargamiento a la rotura superior al 100%.
- 60

Estas propiedades de alargamiento corresponden a un módulo de tracción, también denominado módulo de Young, según las normas NF EN ISO5271 y ASTM D638 inferior a 400 MPa.

65 Preferentemente, dicho adhesivo de dicha segunda capa es un adhesivo sensible a la presión y preferentemente retirable.

Se entiende en la presente memoria por:

- 5 - "sensible a la presión" un adhesivo que alcanza sus propiedades adhesivas definitivas solamente después de haber sido presionado sobre la superficie de aplicación; y
- 10 - "retirable" un adhesivo despegable sobre dicha superficie del objeto, en particular despegable por una fuerza de despegado inferior a 50 N/pulgada (2000 N/m), preferentemente inferior a 30 N/pulgada (1200 N/m). Así, la película presenta una fuerza de adhesión suficiente para no despegarse sola de su soporte, o por una fricción ocasionada por un pasajero. Y su fuerza de adhesión no es demasiado fuerte para que pueda retirarse por los profesionales una vez degradado.

15 Las propiedades adhesivas, es decir la capacidad del adhesivo para crear una unión por interacción entre su soporte (a saber la película plástica) y la superficie del objeto a pegar se caracterizan por tres parámetros: la humectabilidad, el despegado y el agarre instantáneo o "tack".

20 La humectabilidad representa la capacidad de extensión del adhesivo depositado sobre la película con la superficie del objeto a pegar. La humectabilidad debe ser lo más fuerte posible para que el contacto entre la superficie a pegar y el adhesivo sea lo más alto.

25 El despegado representa la capacidad del adhesivo para adherirse, por lo tanto para permanecer sobre la superficie del objeto y de la película plástica después de haber sido presionada convenientemente. El despegado está determinado, por ejemplo, según la norma ASTM D-1000-78 que consiste en medir la fuerza (en N/pulgada) necesaria para desprender una cinta adhesiva de un soporte estándar. Cuanto más importante sea esta fuerza, más se agarrará el adhesivo al soporte (depende, entre otros, de la cantidad y de la naturaleza del adhesivo depositado en g/m^2). Si una parte del adhesivo permanece en la superficie a pegar después de haber sido retirado, se habla de ruptura cohesiva o de transferencia de adhesivo, lo cual generalmente no se desea. Puede ser por lo tanto ventajoso aplicar un adhesivo temporal para poder renovar la protección anti-grafiti cuando ya no funciona la película anti-grafiti.

30 El "tack" representa el agarre instantáneo sobre el soporte. Se mide con la ayuda de un procedimiento estándar similar al anterior, por ejemplo el ASTM D 907-82 (1985). Mide siempre una fuerza en N/pulgada que debe ser bastante fuerte para que el adhesivo tenga un agarre inmediato en el soporte. El procedimiento de medición consiste en poner en contacto una película adhesiva con una superficie de cristal de la misma anchura que la película. Generalmente, la superficie de contacto entre la película y el cristal es de 1 pulgada², es decir $6,5 \cdot 10^{-4} m^2$. Se trata después de retirar inmediatamente esta película con la ayuda de un dinamómetro midiendo la fuerza necesaria para el desprendimiento.

35 Se conocen unos adhesivos sensibles a la presión permanentes y retirables (Handbook of pressure sensitive adhesive, Ed. D. Satas, Van Nostran Neinhold, New York 2ª Ed. (1989)). Se trata principalmente de elastómeros que presentan unas propiedades adhesivas. Para ser recubiertos sobre la película plástica, el adhesivo debe presentarse en forma fluida. Los diferentes medios siguientes se utilizan para transformar el elastómero pegajoso en producto fluido aplicable:

- 45 - una solubilización del elastómero en un disolvente. Se habla entonces de adhesivos en fase disolvente.
- una dispersión del elastómero en agua gracias a la adición de agentes tensioactivos. Se habla entonces de adhesivos en fase acuosa. El agente tensioactivo no eliminado durante el recubrimiento, permanece por lo tanto en el adhesivo y provoca una sensibilidad a la humedad frecuentemente indeseable.
- 50 - una licuefacción del elastómero a alta temperatura para unos adhesivos denominados "hotmelt" o calandrables. Este tipo de productos necesita unos sistemas específicos de recubrimiento y más costosos.
- 55 - una funcionalización y una solubilización del elastómero en unos monómeros reactivos en el caso de adhesivos reticulables UV. Se trata de una tecnología aún más costosa.

60 Se entiende en la presente memoria por elastómero, un polímero "elástico" que soporta deformaciones muy altas (superiores al 100%), las cuales son, por lo menos en parte, reversibles.

65 Los elastómeros se clasifican en tres categorías: los cauchos naturales, los cauchos sintéticos y los poliacrilatos. Los cauchos, ya sean naturales o sintéticos, tienen la ventaja de presentar un agarre inmediato importante, pero se oxidan fácilmente, lo cual conduce a una disminución de su poder adhesivo en el tiempo. Ejemplos de cauchos sintéticos son los copolímeros estireno/butadieno/estireno (SBS) y estireno/isopreno/estireno (SIS). Los elastómeros poliacrilatos tienen un agarre inmediato más bajo, pero su adhesión es importante y permanece estable, incluso aumenta en el tiempo.

Más ventajosamente, dichas capas de adhesivo están constituidas por adhesivo de tipo poliacrílico.

5 Más particularmente aún, la cantidad global de adhesivo de dichas primera capa y segunda capa de adhesivo representa una proporción ponderal inferior o igual al 60% del peso de dicho complejo y, preferentemente, es de 20 a 75 g/m².

10 Más preferentemente, dicha primera capa de adhesivo presenta un gramaje inferior o igual a 40 g/m² y una fuerza de adhesión sobre cristal superior a 500 N/m, y dicha segunda capa de adhesivo presenta un gramaje inferior o igual a 50 g/m² y una fuerza de adhesión sobre cristal inferior a 2000 N/m, preferentemente inferior a 1200 N/m.

Estas cantidades respectivas de capa de adhesivo permiten obtener una adhesión fiable para:

- 15
- impedir la deslaminación del complejo multicapa, pero, sin embargo, sin riesgo de fluencia después de la adhesión gracias a la primera capa de adhesivo así definida; y
 - retirar el complejo de su soporte gracias a la segunda capa de adhesivo así definida.

20 En un modo de realización particular, dicho polímero fluorado anti-grafiti se selecciona de entre el poli(fluoruro de vinilo) (PVF), el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), el polietilentetrafluoroetileno (ETFE), el polietileno propileno fluorado (FEP), un copolímero perfluoroalcoxi (PFA) y el policlorotrifluoroetileno (ETCFE).

25 Preferentemente, dicho polímero fluorado es el ETFE, que ha sufrido un tratamiento químico que mejora su adhesión sobre una cara, a saber sobre la cara destinada a estar al contacto con el adhesivo. Este tratamiento puede ser de tipo plasma, corona, rayos gamma o químico tal como un tratamiento según el procedimiento del amoniaco líquido.

30 El ETFE presenta la ventaja de propiedades de transparencia y de flexibilidad elevadas.

Según otra característica particular ventajosa:

- 35
- el grosor global del complejo es de 50 a 500 µm, y
 - el grosor de dicha película de fluoropolímero en superficie es inferior a 50 µm, preferentemente inferior a 25 µm.

40 En un modo preferido de realización, dicha segunda capa de adhesivo se aplica sobre un forro de protección temporal, que comprende una capa de papel o película de polímero revestida con una capa anti-adhesiva, siendo preferentemente dicho forro una hoja de papel revestida con una capa de silicona.

El forro es protector del adhesivo, su superficie puede ser lisa, en relieve o estructurada.

45 El forro, denominado más habitualmente "forro anti-adhesivo" ("release liner") es una segunda película no adhesiva o preferentemente una hoja de papel revestida con una capa anti-adhesiva, en particular una capa de polímero tal como el polisiloxano o de polímero fluorado destinado a recubrir y por lo tanto a proteger la capa de adhesivo en la superficie de dicha película plástica antes de su aplicación. A pesar de que está separado de la película plástica autoadhesiva después de la colocación, la calidad del forro influye en la calidad de la película autoadhesiva pegada. Por ejemplo el uso de un forro estructurado facilita la colocación de la película, reduce el número de burbujas creadas entre la película y el objeto y mejora así la calidad de superficie de la película autoadhesiva colocada. Asimismo, un forro cuyo dorso tiene una estructura rugosa transfiere por presión su rugosidad a la superficie de la película autoadhesiva durante su enrollamiento, modificando así sus propiedades de superficie. El forro se selecciona teniendo en cuenta los parámetros siguientes:

55 El efecto de no adherencia ("release"), es decir no adherente, debe adaptarse a la naturaleza del adhesivo de la película autoadhesiva. Un valor de fuerza de desprendimiento ("release") demasiado elevado complica el despegue de la película autoadhesiva. Si es demasiado bajo, la película tiene el riesgo de caerse. De manera general, el valor de la fuerza de desprendimiento debe estar comprendido entre 0,5 y 2 N/pulgada (entre 20 y 80 N/m), preferentemente de 0,8 a 1,2 N/pulgada (de 30 a 50 N/m). El efecto de desprendimiento es aportada por una capa anti-adherente de polisiloxano, siendo entonces el forro denominado papel siliconado, o más raramente de un polímero fluorado. La capa anti-adhesiva tiene en general un grosor inferior a 2 micrómetros.

60 El cuerpo del forro aporta la estabilidad dimensional a la película autoadhesiva antes del uso. Su calidad de superficie es importante, ya que su estructura se imprimirá por presión sobre la película autoadhesiva durante el enrollamiento de la bobina. Existen diferentes cuerpos de forro que son:

- 5 - papeles Kraft y glassine calandrados que representan la gran mayoría de los forros disponibles. Se utilizan en la mayoría de las aplicaciones. Su principal defecto es un estado de superficie de tipo papel que puede marcar la superficie del medio. Además, su sensibilidad a la humedad puede provocar unas ondulaciones del papel. Para disminuir este efecto, algunos papeles para forro se revisten con una capa que comprende partículas de arcilla, se habla entonces de "clay coated papers",
- 10 - papeles revestidos con una capa de polietileno sobre una o las dos caras (PE/papel/PE). Se trata de un complejo que tiene como objetivo disminuir la sensibilidad del forro al agua. La presencia del PE en la parte dorsal del papel mejora también el deslizamiento de las películas y facilita su enrollamiento. Se requiere aún, sin embargo, una capa anti-adherente de tipo polisiloxano en el lado de la capa de adhesivo de la película plástica,
- 15 - se pueden utilizar películas de poliésteres o más precisamente unos PET para proteger las películas autoadhesivas que necesitan una perfecta transparencia, por ejemplo para películas destinadas a la protección de cristales.

El forro anti-adhesivo de protección representa (incluyendo su capa anti-adherente) un gramaje de 50 a 200 g/m², preferentemente de 80 a 150 g/m².

20 La película plástica autoadhesiva según la invención y el forro anti-adhesivo están acondicionados en forma de bobinas de longitudes enrolladas de 1 a 5000 y de anchura de 615 a 2000 mm.

25 La aplicación del adhesivo sobre la película plástica autoadhesiva se realiza por recubrimiento, que consiste en depositar la capa de adhesivo con un grosor controlado sobre la película antes de protegerla con el forro. Se distinguen en general dos modos de producción conocidos:

- el recubrimiento directo: el adhesivo se deposita directamente sobre la película a adherir y después se seca. Es el procedimiento más simple de realizar.
- 30 - el recubrimiento por transferencia: el procedimiento anterior presenta riesgos sobre películas de sensibilidad térmica demasiado elevada. La etapa de secado del adhesivo, posterior al recubrimiento, sería susceptible de deformar la película. En este caso, se prefiere un recubrimiento por transferencia.

35 La presente invención proporciona también un procedimiento de utilización de una película autoadhesiva según la invención, en la que se aplica dicha película sobre una superficie tridimensional de un objeto, preferentemente destinado a estar expuesto en el exterior, más preferentemente un vehículo ferroviario.

40 Debido a su carácter autoadhesivo, la colocación de la película y por lo tanto la protección anti-grafiti de superficie puede ser realizada fácilmente por un personal no cualificado o un particular sin equipamiento específico. Asimismo, se puede retirar la película tan fácilmente como se ha colocado, y sustituirla siempre sin material específico, en particular para renovar la protección cuando la película anti-grafiti ya no es fiable.

45 Las aplicaciones consideradas según la presente invención son más particularmente la protección de todas las superficies localizadas en lugares expuestos al público y que no pueden ser limpiadas de manera suficientemente frecuente, en particular sobre los vehículos de transporte público.

50 Ventajosamente, la película autoadhesiva comprende además unas coloraciones o impresiones de decoración o de texto, sobre dicha película de soporte de decoración, visible sobre su superficie externa a través de la película anti-grafiti.

Puede así servir además de soporte de decoración y/o de comunicación. Puede, por ejemplo, sustituir a las pinturas, en particular las pinturas murales y papeles pintados. Si la decoración o el elemento visual de comunicación se vuelven anticuados, la película puede ser sustituida fácil y regularmente.

55 Se conocen unas películas autoadhesivas de este tipo, pero que no incorporan ninguna protección anti-grafiti, en los campos de la decoración, de la comunicación y un número muy elevado de otras aplicaciones, tales como en el campo mobiliario con películas de laminado que dan un efecto madera u otro efecto decorativo.

60 Las películas autoadhesivas para usos decorativos son unos soportes coloreados, escritos o con imágenes, que disponen en su cara interior de una capa de adhesivo que permite fijarlas sobre una superficie, a título temporal o definitivo. Hasta que no se coloque el autoadhesivo, la parte adhesiva está cubierta por una protección denominada forro. Cuando las películas son coloreadas, sirven generalmente para la decoración de superficies. Pueden ser cortadas gracias al procedimiento de corte asistido por ordenador (D.A.O.) para realizar unas formas o letras. Están destinadas en general a ser impresas o serigrafadas para servir de etiquetas y de cartel publicitario. Sustituyen hoy en día a la pintura en un buen número de aplicaciones, tales como las superficies interiores y exteriores de transportes públicos (trenes, metros, autobuses, tranvías). Están consideradas como

unos soportes publicitarios destinados a ser colocados durante largas temporadas.

En un modo de realización particular de un procedimiento de protección anti-grafiti de una gran superficie de un objeto, se realizan las etapas siguientes, en las que:

- 5 1/ se deposita, sobre la superficie del objeto a proteger, un complejo según la invención, que comprende una película autoadhesiva cuya cara interna revestida con adhesivo se aplica sobre un forro de protección temporal, con el fin de recortar el complejo toscamente, es decir con dimensiones más o menos superiores a las dimensiones exactas de la superficie del objeto a proteger; y
- 10 2/ se retira una parte del forro para liberar una parte de la cara revestida con adhesivo de la película autoadhesiva, formando dicha parte, por ejemplo, una banda; y después
- 15 3/ se pega dicha banda de película autoadhesiva ejerciendo una presión sobre la cara externa de dicha película contra la superficie a proteger, de manera que el adhesivo se adhiera sobre dicha superficie del objeto y que la película se adapte completamente a los contornos, eventualmente no planos; y
- 20 4/ llegado el caso, se tira, simultáneamente a la etapa 3/, del extremo libre del complejo, retirándose la parte del forro situada entre la superficie a proteger y la parte restante del complejo; y
- 25 5/ llegado el caso, en particular para que la película autoadhesiva liberada del forro se adapte bien a las partes no planas de la superficie a proteger, se ejerce preferentemente la presión sobre la cara externa de la película con la ayuda de un raspador que se desplaza para pegar la película eliminando el aire y evitando así la formación de burbujas entre la película a pegar y la superficie del objeto a proteger por dicha película; y
- 30 6/ se repiten las etapas 2/ a 5/ hasta que la superficie del objeto a proteger esté totalmente revestida con la película autoadhesiva pegada sobre dicha superficie; y
- 7/ se recorta la película en las dimensiones exactas de dicha superficie a proteger, después de que la superficie del objeto a proteger esté totalmente revestida con la película autoadhesiva pegada sobre dicha superficie.

35 Para pequeñas superficies, se puede quitar totalmente el forro en la etapa 2/ y, en las etapas 3/ y siguientes, pegar en primer lugar una parte solamente de la película autoadhesiva sobre una parte de la superficie a proteger, para aplicar después el resto de la película progresivamente, llegado el caso con la ayuda de un raspador, como se ha explicado anteriormente.

40 Ventajosamente, en particular en el caso de grandes superficies, es posible retirar completamente el forro y humidificar la cara interna revestida con adhesivo de la película autoadhesiva, con el fin de poder dejarla reposar sobre la superficie a proteger sin que se adhiera antes de que se ejerza una presión, en particular con la ayuda de un raspador como se ha explicado anteriormente.

45 Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán mejor a partir de la lectura de la descripción siguiente, realizada de manera ilustrativa y no limitativa, en referencia a las figuras 1 a 3, en las que:

La figura 1 representa esquemáticamente diferentes capas y películas de una película autoadhesiva según la presente invención.

50 Las figuras 2-1 a 2-6 representan la aplicación de una película autoadhesiva según la invención sobre una superficie plana.

Las figuras 3-1 a 3-6 representan la aplicación de una película según la invención sobre unas superficies no planas, tales como una carrocería de automóvil (figuras 3-1 a 3-6).

55 Ejemplo 1

60 Se realiza una película acrílica de color blanco a partir de emulsiones acrílicas de grado rígido Alberdingk® AC 25381 y de grado flexible Alberdingk® AC 2544. La composición líquida comprende los componentes y adyuvantes descritos en la tabla 1. Esta composición se vierte por recubrimiento sobre papel de transferencia Sappi Ultracast Universal Patent con la ayuda de un raspador con el fin de alcanzar una masa de superficie final de la película acrílica de 142 g/m² y un grosor de 100 µm después del secado, secándose la película en un horno a una temperatura superior a 100°C.

Tabla 1: Composición de la película acrílica del ejemplo 1

| Nombre | Proveedor | Tipo | Cantidad (%) |
|-------------------|------------------|--------------------------|--------------|
| AC-25381 | Alberdingk Boley | Emulsión acrílica | 60,0 |
| AC-2544 | Alberdingk Boley | Emulsión acrílica | 16,0 |
| Aquis® White 0062 | Heubach | Pasta pigmentaria blanca | 15,0 |
| Tinopal® NFW | Ciba | Blanqueante óptico | 2,00 |
| BLS® 292 | Mayso | Sensor de radicales | 2,00 |
| Hostavin® 3310 | Clariant | Absorbente UV | 2,00 |
| Tego Wet® 270 | Evonik | Agente humectante | 1,0 |
| Acrysol® RM 2020 | Rohm & Haas | Espesante | 2,0 |
| Byk® 024 | Byk | Anti-espumante | 0,5 |
| Tego Glide® 100 | Evonik | Agente deslizante | 0,5 |
| Total | | | 100,00 |

5 Una capa de dicho segundo adhesivo acrílico de 26 g/m² y aproximadamente 25 µm se deposita sobre la película de polímero acrílico en una segunda máquina, después se seca y se lamina con un papel siliconado de 135 g/m². El papel de recubrimiento utilizado durante la primera etapa se retira para ser reutilizado.

10 Se recubre el complejo así obtenido de nuevo con 24 g/m² de una capa de dicho primer adhesivo de 23 µm sobre la cara de la película acrílica liberada del papel de recubrimiento, se seca a una temperatura superior a 100°C, y después se lamina sobre una cara tratada químicamente de una película ETFE de 22 g/m² y 13 µm de grosor. La cara de la película ETFE revestida con dicho primer adhesivo ha sufrido un tratamiento de adhesión realizado por el fabricante. La masa de superficie total del complejo es entonces de 214 g/m² para un grosor global de 161 µm fuera del papel siliconado.

15 Las dos capas adhesivas utilizadas en el complejo aseguran su adhesión y su estabilidad.

| | | | | |
|--------------------------|----------------------|-------|--------|-------|
| película anti-grafiti | 22 g/m ² | 10,3% | 13 µm | 8,1% |
| película acrílica | 142 g/m ² | 66% | 100 µm | 62,1% |
| 1 ^{er} adhesivo | 24 g/m ² | 11,2% | 23 µm | 14,3% |
| 2 ^o adhesivo | 26 g/m ² | 12,2% | 25 µm | 15,5% |

20 La primera capa de adhesivo situada en la interfaz entre la película de protección anti-grafiti ETFE de superficie y la película de soporte de decoración de polímero poliacrílico sirve para asegurar la estabilidad de la película ETFE. No debe amarillear cuando se expone al exterior, ya que es la primera en recibir la luz después de la película ETFE que es transparente a los UV. Su amarilleamiento conllevaría una modificación del color del complejo y por lo tanto una degradación visual del producto. Debe también adherirse suficientemente sobre la cara de la película de ETFE y sobre la película acrílica para impedir cualquier deslaminación del complejo. Se ha utilizado un adhesivo acrílico en fase disolvente proporcionado por la compañía Cytex bajo el nombre de GMS depositado a razón de 24 g/m² de masa de superficie sobre la película acrílica y cuya fuerza de adhesión sobre cristal es de 23 N/pulgada, es decir aproximadamente 900 N/m.

30 La segunda capa de adhesivo situada debajo de la película de soporte de decoración de polímero acrílico sirve para que el complejo o película autoadhesiva anti-grafiti se adhieran sobre el soporte. Es importante que su fuerza de adhesión sea importante tanto sobre el soporte como sobre la película acrílica con el fin de que la tensión impuesta a la película durante su colocación sobre una superficie curva no provoque su desprendimiento. Se ha elegido también un adhesivo acrílico en fase disolvente sensible a la presión proporcionado por la compañía Cytec bajo el nombre de GMS depositado a razón de 26 g/m² de masa de superficie sobre la película acrílica y cuya fuerza de adhesión sobre cristal es de 25 N/pulgada, es decir aproximadamente 1000 N/m.

35 La fuerza de resistencia de la película de protección de ETFE, a un alargamiento del 20%, es de 335 N/m.

40 La fuerza de resistencia de la película de polímero acrílico a un alargamiento del 20% es de 441 N/m. Es ajustando la relación entre polímero flexible y polímero rígido como se ajusta la flexibilidad de la película acrílica.

La fuerza de resistencia de la película autoadhesiva anti-grafiti obtenida a un alargamiento del 20% es de 874 N/m y su elongación a la rotura, superior al 100%, en particular del 140%, demuestra su aptitud para seguir el contorno de un objeto tridimensional.

45 La capacidad del producto para respetar las normas NF 31-112, NF P 92-101 y NF F 16-101 se ha analizado por laboratorios certificados, el producto se clasifica G0, M1 y F4 cuando se coloca sobre una placa de aluminio. La conformabilidad de la película y su aptitud para seguir el contorno de una superficie tridimensional se evidencian por la colocación del producto a temperatura ambiente sobre un elemento curvado de puerta de tren y sobre una carrocería de automóvil.

El comportamiento de la película se caracteriza por los valores siguientes:

- 5 - el índice de toxicidad convencional de los humos (ITC) es de 194, la densidad óptica específica máxima (Dm) es de 41 y el valor de oscurecimiento debido al humo durante los 4 primeros minutos del ensayo es de 106. El índice de humo es entonces de $IF = 41/100 + 106/30 + 194/2$, es decir $IF = 101$, es decir una clasificación F4.
- 10 - el producto no se inflama durante su exposición a las radiaciones, se clasifica M1.
- las diferencias colorimétricas medias (delta E) dadas en el espacio CIE 1976 (L*, a*, b*) después de la aplicación y de la limpieza de los grafitis con un producto no etiquetado según la norma NF F 31-112, son todos inferiores o iguales a 1. El producto se clasifica por lo tanto G1.

15 **Ejemplo 2**

Se realiza una película acrílica de color blanco a partir de una mezcla de dos emulsiones acuosas acrílicas de grados de rigidez diferentes Neocryl® A-1120 y Neocryl® A-2091. La composición líquida de la emulsión formulada según la tabla 2 siguiente se deposita sobre papel de transferencia Sappi Ultracast Universal Patent con la ayuda de un raspador con el fin de alcanzar una masa de superficie final de la película acrílica de 213 g/m² para un grosor de 150 µm después del secado. La película se seca en un horno a una temperatura superior a 100°C.

25 Tabla 2: Composición de la película acrílica del ejemplo 2

| Nombre | Proveedor | Tipo | Cantidad (%) |
|------------------------|--------------|--------------------------|--------------|
| Neocryl® A-1120 | DSM Neoresin | Emulsión acrílica | 63,0 |
| Neocryl® A-2091 | DSM Neoresin | Emulsión acrílica | 10,6 |
| Luconyl® NG White 0022 | BASF | Pasta pigmentaria blanca | 15,0 |
| Tinopal® NFW | Ciba | Blanqueante óptico | 2,00 |
| Hostavin® 3070 | Clariant | Sensor de radicales | 2,00 |
| Tinuvin® 400 | Ciba | Absorbente UV | 2,00 |
| Tego Wet®E270 | Evonik | Agente humectante | 1,0 |
| Acrysol® RM 8 | Rohm & Haas | Espesante | 2,0 |
| Byk® 022 | Byk | Anti-espumante | 0,2 |
| Tego Glide® 482 | Evonik | Agente deslizante | 0,2 |
| Dowanol® DPnB | Dow | Codisolvente | 2,0 |
| Total | | | 100,00 |

Se deposita dicha segunda capa adhesiva acrílica sensible a la presión de la compañía Cytex bajo la referencia GMS 3101 de 35 g/m² sobre esta película acrílica en una segunda máquina, después se seca y se lamina con un papel siliconado de 135 g/m². La segunda capa de adhesivo presenta así un grosor de 33 µm después del secado. El papel de recubrimiento utilizado durante la primera etapa se retira para ser reutilizado.

El complejo así obtenido se recubre de nuevo con 25 g/m² de dicha primera capa de adhesivo acrílico de la compañía Cytex bajo la referencia GMS 2835 sobre la cara de la película acrílica liberada del papel de recubrimiento, secado a una temperatura superior a 100°C y después se lamina sobre una cara de la misma película ETFE de 22 g/m² y 13 µm de grosor. La primera capa de adhesivo presenta así un grosor de 27 µm después del secado. La masa de superficie total del complejo es entonces de 295 g/m² para un grosor global de 223 µm fuera del papel siliconado.

| | | | | |
|-----------------------|----------------------|------|--------|-------|
| película anti-grafiti | 22 g/m ² | 7,5% | 13 µm | 5,8% |
| película acrílica | 213 g/m ² | 72% | 130 µm | 58,3% |
| 1er adhesivo | 25 g/m ² | 8,5% | 27 µm | 12,1% |
| 2º adhesivo | 35 g/m ² | 12% | 33 µm | 14,8% |

40 La fuerza de resistencia de la película de protección de ETFE a un alargamiento del 20% es de 335 N/m.

La fuerza de resistencia de la película de polímero a un alargamiento del 20% es de 590 N/m.

45 El producto así obtenido se clasifica G0, M1 y F3 cuando se coloca sobre una placa de aluminio y posee unas propiedades de alargamiento similares a las del producto del ejemplo 1.

Ejemplo 3

Se realiza una película de poliuretano de color azul a partir de una dispersión acuosa de poliuretano vendida por BAYER bajo el nombre de Impranil® DLF. La composición líquida de la dispersión formulada según la tabla 2 siguiente se deposita sobre papel de transferencia Sappi Ultracast Universal Patent con la ayuda de un raspador con el fin de alcanzar una masa de superficie final de la película de poliuretano de 30 g/m² para un grosor de 30 µm después del secado. La película se seca en un horno a una temperatura superior a 100°C. Se deposita dicha segunda capa de adhesivo sensible a la presión de masa de superficie de 24 g/m² sobre esta película de poliuretano en una segunda máquina, después se seca y se lamina con un papel siliconado de 135 g/m². La segunda capa de adhesivo presenta así un grosor de 21 µm. El complejo así obtenido se recubre de nuevo con 24 g/m² del mismo adhesivo acrílico sensible a la presión sobre la cara de la película de poliuretano liberada del papel de recubrimiento, se seca a una temperatura superior a 100°C y después se lamina sobre una cara de la misma película ETFE de 22 g/m² y 13 µm de grosor. La primera capa de adhesivo presenta así un grosor de 21 µm después del secado. Los primer y segundo adhesivos eran idénticos a los de los ejemplos 1 y 2. La masa de superficie total del complejo es entonces de 100 g/m² para un grosor global de 85 µm fuera del papel siliconado.

| | | | | |
|--------------------------|---------------------|-----|-------|-------|
| película anti-grafiti | 22 g/m ² | 22% | 13 µm | 15,3% |
| película de poliuretano | 30 g/m ² | 30% | 30 µm | 35,3% |
| 1 ^{er} adhesivo | 24 g/m ² | 24% | 21 µm | 24,7% |
| 2 ^o adhesivo | 24 g/m ² | 24% | 21 µm | 24,7% |

La fuerza de resistencia de la película de protección de ETFE a un alargamiento del 20% es de 8,5 N/pulgada, es decir 335 N/m. La fuerza de resistencia de la película de polímero poliuretano a un alargamiento del 20% es de 13 N/pulgada, es decir 512 N/m. El producto así obtenido se clasifica G1, M1 y F3 cuando se pega sobre una placa de aluminio y posee unas propiedades de alargamiento similares a las del ejemplo 1, a saber una fuerza de resistencia a un alargamiento del 20% de 23 N/pulgada, es decir 906 N/m, y un alargamiento a la rotura del 170%.

El complejo obtenido no se inflama durante el ensayo por radiación realizado según la norma NF P 92-501 y se clasifica por lo tanto de M1.

Su índice de toxicidad convencional de los humos (ITC) es de 145, su densidad óptica específica máxima (Dm) es de 72 y el valor de oscurecimiento debido al humo durante los 4 primeros minutos del ensayo es de 96. El índice de humo es entonces de $IF = 72/100 + 96/30 + 145/2$, es decir $IF = 77$, es decir una clasificación F3.

Las diferencias colorimétricas medias (delta E) dadas en el espacio CIE 1976 (L*, a*, b*) después de la aplicación y de la limpieza de los grafitis con un producto no etiquetado según la norma NF F 31-112, son todos inferiores o iguales a 1. El producto se clasifica por lo tanto de G1.

Tabla 3: Composición de la formulación de película de poliuretano del ejemplo 3.

| Nombre | Proveedor | Tipo | Cantidad (%) |
|------------------------|-------------|------------------------|--------------|
| Impranil DLF | BAYER | Emulsión acrílica | 75,8 |
| Pasta pigmentaria azul | PDM | Pasta pigmentaria azul | 15,0 |
| Tinopal® NFW | Ciba | Blanqueante óptico | 2,00 |
| Hostavin® 3070 | Clariant | Sensor de radicales | 2,00 |
| Tinuvin® 400 | Ciba | Absorbente UV | 2,00 |
| Tego Wet® 270 | Evonik | Agente humectante | 1,0 |
| Acrysol® RM8 | Rohm & Haas | Espesante | 2,0 |
| Byk®022 | Byk | Anti-espumante | 0,2 |
| Total | | | 100,00 |

Ejemplo 4: Protección de objeto

1. La protección de un objeto cuya superficie es plana se representa en las figuras 2-1 a 2-6. Una película autoadhesiva anti-grafiti se deposita sobre una superficie 14. En primer lugar (figuras 2-1), una parte del forro 3 se retira de la película autoadhesiva 1 en una banda de algunos centímetros. La parte de forro así liberada se pliega después por toda su anchura (figura 2-2) con el fin de dejar sólo dicha banda de película al descubierto. Esta banda se deposita (figura 2-3) sobre la superficie a proteger 14 ejerciendo una presión sobre la cara externa de la película autoadhesiva a pegar, de manera que el adhesivo se adhiera completamente sobre dicha superficie. El forro 3 se retira después progresivamente tirando sobre la parte de forro desplegada, estando ésta dispuesta entre la película y la superficie del objeto todavía no protegida. Después, se aplica la parte de película autoadhesiva así liberada del forro contra la superficie a proteger, como se explica a continuación. Se ejerce una presión sobre la película autoadhesiva a pegar

pegándola contra la superficie a proteger con un raspador 16 y desplazando el raspador por encima de la película, por su cara externa, desde la parte pegada hacia la parte todavía no pegada de la película, con el fin de sacar el aire para evitar la formación de burbujas de aire entre la película y la superficie a proteger (figuras 2-5 y 2-6).

5

2. La protección de un objeto 15 de superficie curvada especialmente compleja se representa en las figuras 3-1 a 3-6. El objeto 15 en cuestión es una carrocería de un vehículo rodante. La película autoadhesiva 1 y su forro 3 se depositan sobre el objeto a proteger con el fin de adoptar sus dimensiones exactas (figura 3-1). Se recorta toscamente, se retira progresivamente de su forro y se aplica sobre el objeto 15 de la misma manera que la descrita en la figura 2-5 pegando una banda de algunos centímetros de película autoadhesiva (figura 3-2). El recubrimiento de las superficies ligeramente curvas se obtiene tirando sobre el extremo libre de la película autoadhesiva complejada con el forro, después de retirar una parte del forro, soportando la parte ya pegada el conjunto de la película en el otro extremo (figura 3-3). Cuando una parte de la película está perfectamente colocada, se ejerce una presión sobre la película para asegurar su adhesión sobre la superficie curva (figura 3-4), llegado el caso tirando simultáneamente el extremo libre de la película complejada con el forro, el uso de un raspador de plástico blando 16 facilita esta operación (figura 3-4 y 3-5). Finalmente, cuando toda la superficie de dicho objeto está recubierta, la película se recorta de manera más precisa (figura 3-6).

10

15

REIVINDICACIONES

1. Película autoadhesiva multicapa de protección anti-grafiti que comprende un complejo multicapa (1) que consiste en:

- una capa de protección anti-grafiti en superficie constituida por una película de polímero fluorado transparente (2), y
- una primera capa de adhesivo de polímero no halogenado transparente (3), y
- una película de soporte de decoración constituida por un polímero no halogenado (4), y
- una segunda capa de adhesivo sensible a la presión de polímero no halogenado (5),

presentando dicho complejo multicapa unas propiedades que lo hacen apto para ser estirable manualmente a temperatura ambiente de 0 a 35°C, preferentemente de 15 a 25°C, para ser aplicado sobre un soporte de superficie tridimensional, unas propiedades de alargamiento tales que la fuerza de tracción de dicho complejo multicapa, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 2000 N/m, siendo el alargamiento y la fuerza de tracción medidos según las normas NF EN 1940 y 1941.

2. Película autoadhesiva multicapa según la reivindicación 1, caracterizada por que dicho complejo multicapa presenta un grosor de 50 a 500 µm y un alargamiento a la rotura superior al 100% con una resistencia a la tracción inferior a 6000 N/m, siendo el alargamiento y la fuerza de tracción medidos según las normas NF EN 1940 y 1941.

3. Película autoadhesiva multicapa según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que dicho complejo multicapa presenta unas propiedades de resistencia al fuego y de toxicidad reducida en la combustión, tales que dicha película está clasificada por lo menos M1 según la norma francesa de reacción al fuego NF P 92-501 y por lo menos F4, preferentemente por lo menos F3, según la norma francesa de toxicidad de los humos NF F 16-101 y los procedimientos NF X 70-100 y NF X 10-702, y unas propiedades de protección anti-grafiti clasificadas por lo menos G1, preferentemente G0, según la norma francesa NF F 31-112.

4. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que dicho complejo multicapa comprende:

- menos del 30% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado anti-grafiti, y
- más del 70% en peso o en grosor de dicho polímero no halogenado, a título de película de soporte de decoración, y dichas primera y segunda capas de adhesivo.

5. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que dicha película de soporte de decoración de polímero no halogenado es una película obtenida por recubrimiento, siendo dicho polímero no halogenado seleccionado de entre un poliuretano o un polímero o copolímero que comprende por lo menos unos monómeros vinílicos seleccionados de entre los monómeros vinilo, acetato de vinilo y acrilato.

6. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho polímero no halogenado de la película de soporte de decoración (4) es un polímero acrílico.

7. Película autoadhesiva multicapa según la reivindicación 6, caracterizada por que dicho complejo multicapa presenta:

- del 1 al 15% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado, y
- del 50 al 75% en peso o en grosor de dicha película de polímero acrílico, y
- del 10 al 30% en peso o en grosor de dichas primera y segunda capas de adhesivo.

8. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que dicho polímero no halogenado de película de soporte de decoración es un poliuretano (4).

9. Película autoadhesiva multicapa según la reivindicación 8, caracterizada por que dicho complejo multicapa presenta:

- del 10 al 30% en peso o en grosor de dicha película de polímero fluorado, y
- del 20 al 50% en peso o en grosor de dicha película de polímero poliuretano, y
- del 20 al 60% en peso o en grosor de dichas primera y segunda capas de adhesivo.

10. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que la película de

ES 2 685 504 T3

capa de protección anti-grafiti y la película de soporte de decoración presentan unas fuerzas de tracción y alargamiento siguientes, medidas según las normas NF EN 1940 y 1941

- 5 - la fuerza de tracción de dicha película de polímero fluorado anti-grafiti, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 1000 N/m, preferentemente inferior o igual a 800 N/m, y
 - la fuerza de tracción de dicha película de polímero no halogenado del soporte de decoración, para obtener un alargamiento del 20%, es inferior o igual a 1500 N/m, preferentemente inferior o igual a 1000 N/m, y más preferentemente un alargamiento a la rotura superior al 100%.
- 10 11. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que dichas capas de adhesivo están constituidas por adhesivo de tipo poliacrílico.
- 15 12. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizada por que dicho polímero fluorado anti-grafiti se selecciona de entre el poli(fluoruro de vinilo) (PVF), el poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), el polietileno tetrafluoroetileno (ETFE), el polietileno propileno fluorado (FEP), un copolímero perfluoroalcoxi (PFA) y el policlorotrifluoroetileno (ETCFE).
- 20 13. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 12, caracterizada por que dicha primera capa de adhesivo presenta un gramaje inferior o igual a 40 g/m² con una fuerza de adhesión sobre cristal superior a 500 N/m, y dicha segunda capa de adhesivo presenta un gramaje inferior o igual a 50 g/m² con una fuerza de adhesión sobre cristal inferior a 2000 N/m, siendo dichas fuerzas de adhesión medidas según la norma ASTM D-1000-78.
- 25 14. Película autoadhesiva multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 13, caracterizada por que se aplica dicha segunda capa de adhesivo sobre un forro (6) de protección temporal, que comprende una capa de papel o película de polímero revestida con una capa anti-adhesiva, siendo preferentemente dicho forro una hoja de papel revestida con una capa de silicona.
- 30 15. Utilización de una película autoadhesiva según una de las reivindicaciones 1 a 14 para una aplicación sobre una superficie tridimensional de un objeto, preferentemente destinado a ser expuesto en el exterior, más preferentemente un vehículo ferroviario.

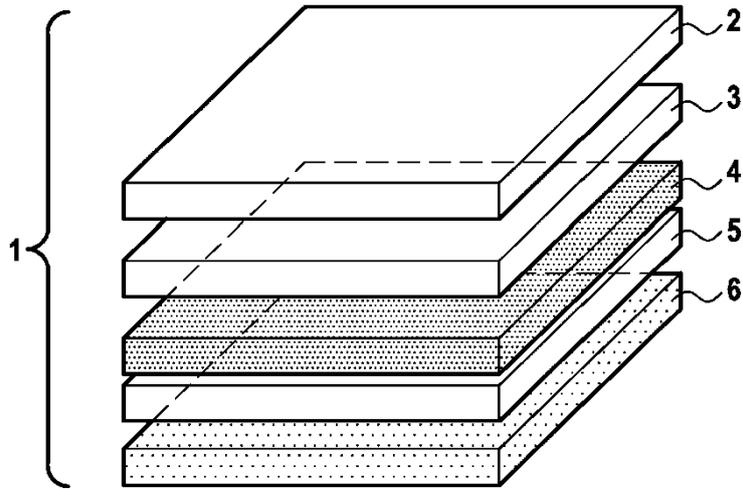


FIG.1

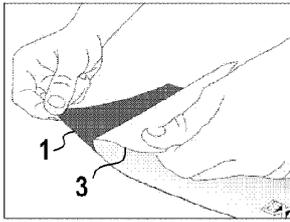


FIG.2-1

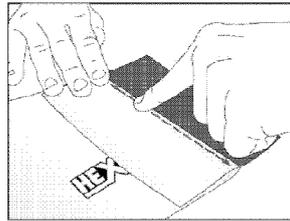


FIG.2-2

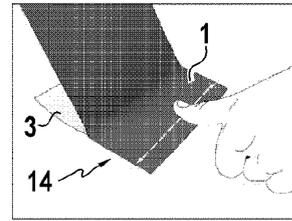


FIG.2-3

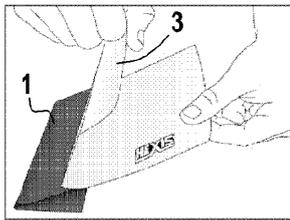


FIG.2-4

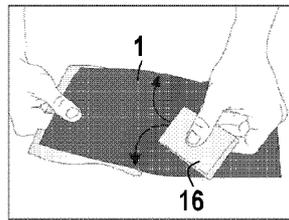


FIG.2-5

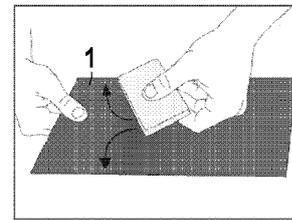


FIG.2-6

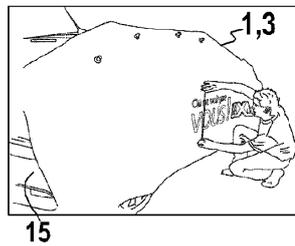


FIG.3-1

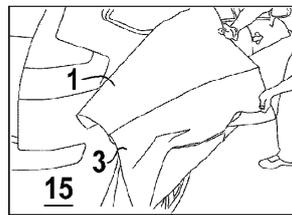


FIG.3-2



FIG.3-3

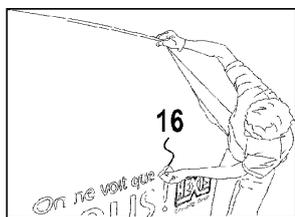


FIG.3-4

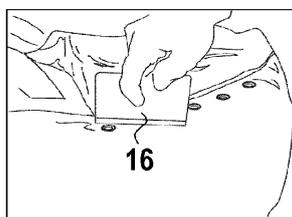


FIG.3-5

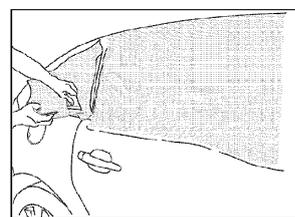


FIG.3-6