

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 944**

51 Int. Cl.:

C09D 4/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **10172862 .4**

96 Fecha de presentación: **16.08.2010**

97 Número de publicación de la solicitud: **2302005**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **30.03.2011**

54 Título: **Esmaltes pigmentados reticulables por radiación**

30 Prioridad:

25.09.2009 DE 102009045026

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

17.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

17.12.2012

73 Titular/es:

**HENKEL AG & CO. KGAA (100.0%)
Henkelstrasse 67
40589 Düsseldorf, DE**

72 Inventor/es:

**GUILLEUX, ANNABELLE;
TÖNNIESSEN, HOLGER y
DARGE, REG**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 392 944 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

Esmaltes pigmentados reticulables por radiación

5 La invención se refiere a esmaltes (lacas) reticulables por radiación, que contienen colorantes o pigmentos. La invención se refiere además a un recubrimiento multicapa, formado por un soporte impreso, una capa antiadhesiva y una capa de esmalte opaco reticulado por radiación, dicha capa de esmalte es blanda y puede quitarse de la capa antiadhesiva por frote.

10 En el documento EP 0974951 se describe una etiqueta de estructura multicapa para ocultar temporalmente informaciones impresas. Para ello se imprime o incorpora información a un soporte, que está por ejemplo completamente cubierto por una capa adhesiva, sobre dicha capa adhesiva se coloca una lámina (capa). Sobre estas capas se coloca otra capa eliminable por rascado. No se indica una composición apropiada para la capa adhesiva ni para la capa eliminable por rascado.

15 Ya es conocido que las capas eliminables por rascado apropiadas se pueden fabricar con los llamados esmaltes rascables. Estos esmaltes rascables son recubrimientos que llevan disolvente, que contienen por ejemplo pigmentos cubrientes, por ejemplo negro de humo o pigmentos metálicos. Estos pigmentos cumplen la condición de que una capa reticulada del material de recubrimiento sea opaca a la luz y que no pueda atravesarse con la luz procedente de una radiación energética intensa.

20 Las composiciones tienen el inconveniente de que los esmaltes, que contienen disolventes, desprenden disolventes orgánicos eventualmente nocivos para la salud durante la transformación. Además se requiere un tiempo suficiente de secado para eliminar los disolventes. Estas características son un obstáculo para la aplicación rápida en producciones de número elevado de unidades.

25 En el documento WO 2005/104065 se describen etiquetas de seguridad, que llevan una capa protectora y una capa adhesiva. La capa protectora es coloreada y puede arrancarse, la capa adhesiva situada debajo puede fabricarse con adhesivos acrílicos reticulables con radiación UV.

30 En WO 2006/015659 se describen ligantes reticulables por radiación, que además del ligante contienen pigmentos nanométricos. Se describen también en especial composiciones, que requieren más de un mecanismo de reticulación. Como adherentes se describen además compuestos silano. Estos recubrimientos son fáciles de aplicar y no llevan disolventes, pero tienen el inconveniente de que no aportan una cobertura opaca a la vista de la superficie situada debajo de ellos. Si se incorporan pigmentos metálicos a dichos ligantes, entonces esto provoca reacciones catalíticas entre los componentes del ligante, con lo cual disminuye la estabilidad al almacenaje y no se consigue una buena aplicación y posterior reticulación.

40 En WO 20071018421 se describen membranas multicapa, cuyas capas individuales se fabrican por reticulación por radiación de composiciones líquidas provistas de fotoiniciadores. La capa superior y la inferior o incluso la totalidad de la membrana deberán estar con preferencia libres de partículas.

45 En WO 2003/054030 se describen recubrimientos reticulables por radiación, que contienen copolímeros especiales. Se reivindican como copolímeros los copolímeros de alcohol polivinílico y polivinilamida.

50 En WO 2003/046068 se describe un procedimiento para reticular polímeros orgánicos. Se añaden para ello reticulantes especiales. No se describen ligantes pigmentados opacos a la radiación óptica, que al mismo tiempo puedan reticularse por radiación.

55 En US 6376160 se describe un elemento fotográfico, que contiene un material soporte, que se recubre con una capa que lleva un halogenuro de plata y sobre esta capa se deposita una capa cubriente que contiene agua y partículas de látex.

La capa cubriente puede reticularse por radiación, pero no contiene pigmentos, sobre todo no contiene pigmentos cubrientes.

60 En US 6352805 se describe también un elemento fotográfico, formado por un material soporte y una capa generadora de imágenes, provista de una capa cubriente. Esta consta de una dispersión acuosa, que contiene componentes fotopolimerizables. No se describen pigmentos especiales que puedan generar un recubrimiento cubriente (opaco). Estas capas cubrientes se contraponen a la solución propuesta de proporcionar una capa de imágenes con una capa de recubrimiento sobrepuesta, porque entonces la capa de las imágenes ya no sería reconocible.

65 En el documento EP 1193551 se describe un procedimiento para generar un elemento gráfico, sobre dicho elemento gráfico se deposita una capa protectora. La capa protectora deberá estar reticulada entre otras cosas por radiación. En D6 no se describe un recubrimiento pigmentado, porque se pretende obtener una capa protectora para una capa de imágenes.

Es, pues, objeto de la presente invención desarrollar un material de recubrimiento pigmentado, aplicable y reticulable con facilidad, que pueda reticularse químicamente por exposición a la radiación. El material de recubrimiento después de la reticulación deberá proporcionar una capa opaca, no transparente. Esta capa deberá tener una consistencia tal que puede eliminarse por rascado con las uñas o con objetos de dureza similar, dejando al descubierto la capa inferior.

El objeto se alcanza con el desarrollo de un material de recubrimiento pigmentado reticulable, que contiene del 50 al 90 % en peso de monómeros de (met)acrilato y/u oligómeros de (met)acrilato de, del 5 al 25 % en peso de iniciadores y acelerantes, del 3 al 15 % en peso de cargas de relleno y pigmentos elegidos entre negro de humo, grafito, bronce metálicos, óxidos, sulfatos o fosfatos de Me (II), (III) o (IV) y del 0 al 5 % en peso de aditivos, la suma de los componentes debe ser igual a 100 %, caracterizado porque el material de recubrimiento no contiene disolventes orgánicos, pero como acelerante contiene por lo menos una N-vinilalquil-amina o N-vinil-alquilamida y está pigmentado o coloreado de tal manera que una capa reticulada no sea transparente a la luz visible ni a la luz UV.

Otro objeto de la invención consiste en proporcionar un recubrimiento multicapa sobre un sustrato flexible, para ello se incorpora una información visible a un sustrato, esta capa informativa está completamente cubierta por una capa cubriente (opaca) eliminable. Esta capa cubriente debe poder eliminarse por simple rascado, dejando al descubierto la capa informativa. Otro objeto de la invención es un procedimiento para fabricar un recubrimiento multicapa.

El material de recubrimiento de la invención puede reticularse por radiación. La radiación puede ser en este caso cualquier tipo de radiación actínica conocida, por ejemplo radiación electrónica o radiación UV. Los expertos ya conocen estos tipos de radiaciones en sus intervalos de frecuencias idóneos, sus focos de radiación apropiados o sus procedimientos de aplicación adecuados.

El material de recubrimiento debe contener polímeros, oligómeros y/o monómeros, que tengan por lo menos un doble enlace insaturado reactivo reticulable por radiación.

Un componente del material de recubrimiento son los ésteres acrilato o metacrilato mono-, di- o multifuncionales. Semejantes ésteres acrilato o metacrilato abarcan por ejemplo los ésteres del ácido acrílico o metacrílico con polioles o polieteralcoholes aromáticos, alifáticos o cicloalifáticos.

Como ésteres (met)acrilato monofuncionales pueden utilizarse por ejemplo los ésteres del ácido (met)acrílico con alcoholes monovalentes. Son ejemplos de compuestos idóneos los ésteres de ácido (met)acrílico de monoalcoholes de C₁ a C₃₀ aromáticos, cicloalifáticos, alifáticos, lineales o ramificados, o de de los éteralcoholes correspondientes. Son ejemplos de tales compuestos el (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de i-butilo, (met)acrilato de t-butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo; los (met)acrilatos de arilo, por ejemplo (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, mono(met)acrilatos de éteres, polietilenglicoles, polipropilenglicoles o sus mezclas de 5 a 80 átomos de C, por ejemplo metacrilato de tetrahidrofurfurilo, metacrilato de metoxi-(m)etoxietilo, metacrilato de 1-butoxipropilo, metacrilato de ciclohexiloximetilo, metacrilato de benciloximetilo, metacrilato de furfurilo, metacrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-etoxietilo, metacrilato de aliloximetilo, metacrilato de 1-etoxibutilo, metacrilato de 1-etoxietilo, metacrilato de etoximetilo, (met)acrilato del éter metílico del poli(etilenglicol) y (met)acrilato del éter metílico del poli(propilenglicol).

Pueden utilizarse también (met)acrilatos, que tengan además un grupo OH. Son ejemplos de ello el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2- o 3- hidroxipropilo, (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, (met)acrilato de polietilenglicol, (met)acrilato de polipropilenglicol, mono(met)acrilato de glicerina, di(met)acrilato de 1,3-glicerina, (met)acrilato de 3-fenoxi-2-hidroxipropilo o (met)acrilato de 2-, 3-, o 4- hidroxibutilo, 3-hidroxipropil-(met)acrilamida y N-hidroxietil-(met)acrilamida.

Aparte de los (met)acrilatos mencionados pueden formar también parte del material de recubrimiento otros monómeros insaturados, que pueden copolimerizarse con los (met)acrilatos. Pertenecen a ellos entre otros los 1-alquenos, por ejemplo el 1-hexeno, 1-hepteno, los alquenos ramificados, por ejemplo el vinilciclohexano, los compuestos vinílicos, por ejemplo el acetato de vinilo, el estireno, los estirenos sustituidos por un sustituyente alquilo sobre el grupo vinilo, los compuestos heterocíclicos, como la 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, viniloxolano o vinilfuran.

Como polioles para obtención de los ésteres (met)acrilato oligómeros multifuncionales (que poseen más de un grupo funcional) puede utilizarse un gran número de polioles. Por ejemplo son indicados los polioles alifáticos de 2 a 30 átomos de C y de 2-4 grupos OH por molécula. Los polioles alifáticos apropiados son por ejemplo el etilenglicol, propanodiol-1,2 ó 1,3, el butanodiol-1,4, butanodiol-1,3, butanodiol-2,3, butenodiol-1,4, pentanodiol-1,5, pentenodiol-1,6, octanodiol-1,8, dodecanodiol y homólogos superiores, los isómeros y las mezclas de tales compuestos. Son también apropiados los alcoholes de número elevado de grupos funcionales, por ejemplo la glicerina, el trimetilolpropano, la pentaeritrita o los alcoholes del azúcar, por ejemplo la sorbita o la glucosa, así como los éteres oligómeros o los productos de reacción con óxido de etileno o de propileno.

5 Como componente polioli para la obtención de los ésteres (met)acrilato oligómeros pueden utilizarse también los productos de reacción de alcoholes polifuncionales de peso molecular bajo con óxidos de alquileo. Los óxidos de alquileo tendrán con preferencia de dos a cuatro átomos de C. Son indicados por ejemplo los productos de reacción del etilenglicol, propilenglicol, los isómeros del butanodiol o del hexanodiol, la glicerina, el trimetiloletano o el trimetilolpropano, la pentaeritrita con el óxido de etileno, óxido de propileno u óxido de butileno o mezclas de los mismos.

10 Son ejemplos de estos ésteres (met)acrilato de número elevado de grupos funcionales el di(met)acrilato de neopentilglicol, di(met)acrilato de 1,8-octanodiol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano, tetra(met)acrilato de pentaeritrita, tetra(met)acrilato de dipentaeritrita, penta(met)acrilato de dipentaeritrita, (met)acrilato de sorbita y de otros alcoholes de azúcar, di(met)acrilato de neopentilglicol modificado con óxido de etileno, di(met)acrilato de neopentilglicol modificado con óxido de propileno, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol modificado con óxido de etileno o modificado con óxido de propileno, di(met)acrilato de polietilenglicol, di(met)acrilato de polipropilenglicol, tri(met)acrilato de pentaeritrita, tetra(met)acrilato de dipentaeritrita o mezclas de los mismos.

20 Los monómeros acrilato trifuncionales y de mayor número de grupos funcionales abarcan por ejemplo al hexa(met)acrilato de dipentaeritrita modificado con caprolactona, el isocianurato de tris[m(et)acriloxietilo], los isocianuratos de tris[m(et)acriloxietilo] modificados con caprolactona o las mezclas de los mismos.

25 Son especialmente indicados los productos de reacción basados en polieterdioles o -trioles o en polialquiliendoles con ésteres (met)acrilato de un peso molecular (M_N) de 200 a 3000 g/mol, con preferencia de 300 a 2000 g/mol, en especial de hasta 1000 g/mol.

30 Otros oligómeros apropiados son los uretano(met)acrilatos. Son los productos de reacción de alcoholes, en especial monoalcoholes, dioles y/o trioles con compuestos di- o tri-isocianato. Para ello se eligen las proporciones ponderales de modo que se obtengan prepolímeros provistos de grupos funcionales NCO en posición terminal. Los prepolímeros deben ser en especial lineales, es decir, deben obtener a partir de monoalcoholes o dioles y diisocianatos. Es también posible utilizar una pequeña cantidad adicional de polioles trifuncionales o isocianatos. Estos prepolímeros de poliuretano (PU) pueden hacerse reaccionar seguidamente con compuestos (met)acrilato provistos de grupos OH reactivos para generar los PU-(met)acrilatos.

35 Pueden utilizarse los di- o triisocianatos monómeros ya conocidos en el sector de los adhesivos. Son ejemplos de poliisocianatos monómeros apropiados el diisocianato de 1,5-naftileno, diisocianato de 2,2', 2,4- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), el MDI hidrogenado (MDI-H₁₂), diisocianato de xilileno (XDI), diisocianato de tetrametilxilileno (TMXDI), diisocianato de 4,4'-dibencilo, diisocianato de 1,3-fenileno, los isómeros del diisocianato de toluileno (TDI), el 1-metil-2,4-diisocianato-ciclohexano, 1,6-diisocianato-2,2,4-trimetilhexano, el 1,6-diisocianato-2,4,4-trimetilhexano, el 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetilciclohexano (IPDI), el tetrametoxibutano-1,4-diisocianato, hexano-1,6-diisocianato (HDI), dicitclohexilmetanodiisocianato, el ciclohexano-1,4-diisocianato, diisocianato de etileno, diisocianato de trimetilhexametileno, 1,4-diisocianatobutano, 1,12-diisocianatododecano, diisocianato de ácidos grasos dímero.

45 Como polioles para la obtención de los prepolímeros de PU son idóneos por ejemplo los polímeros de peso molecular bajo elegidos entre los poliéster-, polieter-, policarbonato-, poliactal-polioles, que poseen grupos OH terminales, o los alcoholes alifáticos o aromáticos de mono- a trivalentes, que tienen un peso molecular (M_N) comprendido entre 200 y 5000 g/mol (peso molecular numérico, M_N , que puede determinarse por cromatografía GPC).

50 Los compuestos monofuncionales para la obtención de los poliuretanos son por ejemplo los alcoholes alifáticos que tienen de 1 a 30 átomos de C, por ejemplo el etanol, propanol, butanol, hexanol, octanol y los homólogos superiores, así como los correspondientes compuestos tio. Pueden utilizarse también los alcoholes aromáticos, por ejemplo los alquilfenoles, como es el nonilfenol. Son también idóneos los polioles alifáticos de número elevado de grupos funcionales, en especial los dioles. Son compuestos apropiados por ejemplo los polioles de 2 a 40 átomos de C, por ejemplo el etilenglicol, propanodiol, butanodiol y homólogos superiores.

60 Los polioles apropiados para la obtención de productos de tipo prepolímeros de PU deben tener en especial un peso molecular inferior a 3000 g/mol. En el caso de los polieterpolioles, el peso molecular deberá situarse entre 200 y 2000 g/mol, en especial entre 400 y 1000 g/mol. En el caso de los poliésterpolioles, el peso molecular deberá situarse con preferencia por debajo de 1500 g/mol. Son especialmente apropiados los polieterpolioles lineales.

La reacción de los polioles con los poliisocianatos puede realizarse por métodos ya conocidos, por ejemplo en presencia de disolventes, pero se trabajará con preferencia sin disolventes.

65 En una transformación posterior, los grupos NCO se hacen reaccionar con compuestos que llevan un grupo funcional, que pueda reaccionar con los isocianatos, y como grupo funcional adicional llevan un doble enlace

reticulable por polimerización iniciada con radicales. Estos compuestos tienen normalmente un peso molecular inferior a 1000 g/mol, en especial inferior a 500 g/mol.

5 Son ejemplos de tales compuestos los ésteres de ácidos carboxílicos $\alpha\beta$ -insaturados con alcoholes alifáticos, en especial de peso molecular bajo, que llevan en el resto alquilo un grupo OH adicional. Los ésteres que llevan los grupos OH en cuestión ya se han descrito previamente.

10 Los expertos ya conocen los oligómeros o polímeros apropiados, que llevan grupos reticulables por radiación, y que son productos comerciales, por ejemplo los suministrados con los nombres de Photomer[®], Laromer[®], Craynor[®], Genomer[®] o Ebecryl[®].

Son preferidas las mezclas de monómeros u oligómeros de (met)acrilato que son líquidos en el intervalo de 15°C a 100°C, con preferencia de 20°C a 80°C.

15 El material de recubrimiento de la invención deberá contener del 50 al 90 % en peso de compuestos (met)acrilato reactivos, en especial del 60 al 85 % en peso (porcentajes referidos al peso total del material de recubrimiento). Para conseguir una viscosidad apropiada puede utilizarse mezclas de compuestos monómeros, (met)acrilatos oligómeros y/o (met)acrilatos polímeros.

20 El material de recubrimiento de la invención puede contener además fotoiniciadores. En especial en el caso de un material de recubrimiento reticulable por radiación UV deberá estar presente como componente necesario un fotoiniciador. Este deberá ser capaz, en especial cuando la radiación tiene una longitud de onda comprendida entre aprox. 215 nm y 480 nm, de iniciar una polimerización por radicales de los dobles enlaces insaturados olefínicos. En el contexto de la presente invención son apropiados en principio todos los fotoiniciadores comerciales.

25 Pueden utilizarse por ejemplo todas las sustancias fragmentadoras Norrish de tipo I y Norrish de tipo II. Los expertos ya conocen estos iniciadores que en algunos casos son productos comerciales que se suministran por ejemplo Irgacure[®], Darocure[®], Speedcure[®]. Son también apropiados por ejemplo la benzofenona, tioxantona, el óxido de la 2,4,6-trimetilbencenodifenilfosfina y los derivados correspondientes de los compuestos mencionados. Los iniciadores pueden utilizarse a título individual o en forma de mezclas. La cantidad de los iniciadores se situará entre el 0,5 y el 30 10 % en peso de, en especial entre 0,5 y el 5 % en peso.

Puede utilizarse también como acelerante por lo menos un compuesto básico, que contenga además dobles enlaces reactivos. Tales son los compuestos, que contienen grupos amino básicos y un grupo vinilo unido al átomo de N, por 35 ejemplo las N-vinil-alquilaminas o N-vinil-alquilamidas. El grupo alquilo puede tener de 1 a 12 átomos de C y puede ser lineal, ramificado, cíclico o aromático. Son en especial dialquilaminas, con preferencia con dos sustituyentes alquilo iguales, pero son también apropiadas las aminas cíclicas. Como grupos ácido carboxílico son apropiados los ácidos carboxílicos monobásicos de 2 a 12 átomos de C, por ejemplo los ácidos carboxílicos lineales o ramificados, cíclicos o aromáticos. Son indicadas en especial las amidas cíclicas. Son ejemplos de semejantes compuestos la N-40 vinil-propilamina, N-vinil-butilamina, N-vinil-hexilamina, N-vinil-isooctilamina, N-vinil-ciclohexilamina, N-vinil-dietilamina, N-vinil-dipropilamina, N-vinil-dibutilamina, N-vinil-metilciclohexilamina, N-vinilmetilbencilamina, N-vinil-piperidina, N-vinil-pirrolidina, N-vinil-acetamida, N-vinilpropanocarboxamida, N-vinil-butanocarboxamida, N-vinil-hexanocarboxamida, N-vinilpirrolidona, N-vinil-caprolactona, N-vinil-benzamida, N-vinil-N-metil-acetamida, N-vinil-N-etil-acetamida, N-vinil-N-metil-butanocarboxamida, N-vinil-N-etil-butanocarboxamida o N-vinil-N-metil-hexano-45 carboxamida. Es posible además que estos compuestos se inserten en la estructura reticulada durante la polimerización. Pueden utilizarse también compuestos que contengan más de un grupo N-vinilo.

Los acelerantes básicos necesarios según la invención pueden estar presentes a título individual o en forma de 50 mezclas. La cantidad de los mismos se situará entre el 0,1 y el 10 %, en especial entre el 0,2 y el 5 % en peso. Es preferido que las sustancias básicas estén presentes solamente en forma de grupos amino terciario o amido. En una forma de ejecución se emplean aquellas sustancias básicas que solamente presentan una migración reducida dentro del adhesivo. Esto puede conseguir por ejemplo con aminas polímeras o con su incorporación durante la polimerización por radicales.

55 El material de recubrimiento de la invención deberá contener pigmentos cubrientes (opacos). Tales son los pigmentos, que cuando están presentes en una concentración elevada y cuando la capa tiene un grosor adecuado, tienen un poder cubriente suficiente. Un poder cubriente suficiente indica en el sentido de esta invención que el recubrimiento en estado reticulado es opaco a la luz visible. El material de recubrimiento de la invención no deberá ser transparente en especial cuando se emplea una luz de energía elevada, por ejemplo la luz UV. La imagen 60 impresa sobre la superficie del sustrato no deberá ser reconocible a través del recubrimiento aplicado según la invención, tampoco en el caso de aplicarse una luz lateral, una luz desde la cara opuesta ni por otros métodos de iluminación física.

65 Los pigmentos apropiados según la invención son preferencia los pigmentos laminares. Tales son por ejemplo las arcillas, por ejemplo los óxidos de aluminio, los silicatos laminares, por ejemplo la bentonita, la montmorillonita, la

- 5 mica, la vermiculita o sus mezclas; los filosilicatos, por ejemplo el silicato de magnesio o el silicato de aluminio; el grafito. Son apropiados en especial los pigmentos de efecto metálico en forma de plaquitas, p.ej. los bronce metálicos de aluminio, cobre u otros metales. Pueden ser pigmentos de efecto cubriente, p.ej. los pigmentos metálicos recubiertos con óxidos metálicos, p.ej. el aluminio recubierto con dióxido de titanio, recubierto con óxido de hierro o recubierto con una mezcla de óxidos, o la mica recubierta. Tales pigmentos son productos comerciales. Pueden utilizarse a título individual o en forma de mezclas, o pueden utilizarse junto con porciones de pigmentos coloreados orgánicos o inorgánicos.
- 10 El material de recubrimiento de la invención puede contener además los pigmentos y cargas de relleno habituales. Tales son por ejemplo los óxidos, fosfatos, sulfatos o carbonatos de aluminio, silicio, circonio, titanio, cinc, hierro, manganeso o de metales alcalino(térreos). Son ejemplos de ello el carbonato cálcico, el dióxido de titanio, el óxido de cinc, el óxido de hierro, el óxido de magnesio, el óxido de aluminio, el sulfato de bario y el dióxido de silicio.
- 15 La cantidad de pigmentos cubrientes deberá situarse entre el 0,5 y el 30 % en peso, en especial entre el 3 y el 15 % en peso. Con la elección y la composición de los pigmentos es posible aplicar una capa cubriente (opaca), que tiene determinadas propiedades ópticas. Por un lado puede tener propiedades reflectantes, puede ser coloreada, puede tener propiedades interferentes. Sin embargo, el material de recubrimiento deberá aplicarse en cada caso de manera que se obtenga un recubrimiento cubriente (opaco).
- 20 El material de recubrimiento de la invención puede contener además los aditivos convencionales. Son ejemplos de semejantes aditivos los agentes tixotrópicos, los nivelantes, los antiespumantes, los estabilizantes, los adherentes o incluso los plastificantes. El material de revestimiento no deberá contener en especial ningún disolvente, es decir, el contenido de disolventes deberá ser el resultante de las impurezas aportadas por las materias primas empleadas.
- 25 Los expertos ya conocen los nivelantes. Son por ejemplo polímeros acrílicos modificados o polisiloxanos modificados. Los expertos conocen también los antiespumantes. En este caso son compuestos basados en especial en polisiloxanos o en poliéteres. Como plastificantes pueden utilizarse los plastificantes ya conocidos, en el supuesto de que sean compatibles con los demás componentes del material de recubrimiento. Pueden ser por ejemplo ésteres, aceites minerales, oligómeros de polibuteno, poliisopreno, polibutadieno, hidrocarburos parafínicos o polipropileno/polibuteno-glicoles. La cantidad de los aditivos y auxiliares deberá situarse entre el 0 y el 15 %, pero en especial será inferior al 5 %.
- 30 El material de recubrimiento de la invención es líquido a temperatura ambiente. A una temperatura entre 15 y 40°C, la viscosidad deberá situarse entre 200 y 5.000 mPas, en especial entre 300 y 2.000 mPas (medida en el viscosímetro Brookfield, norma EN ISO 2555).
- 35 El material de recubrimiento de la invención tendrá una viscosidad tal que pueda aplicarse con las máquinas normales de imprenta.
- 40 Inmediatamente después de la aplicación del material de recubrimiento, este se reticula con radiación actínica. Esta radiación puede ser radiación electrónica, pero con preferencia radiación UV, en especial radiación UV-C. En tal caso la longitud de onda puede situarse entre 210 y 480 nm, en especial hasta 420 nm. La longitud de onda puede adaptarse al adhesivo y al iniciador empleado. La exposición a la radiación puede ser continua o puede aplicarse también una radiación de tipo flash. El tiempo de exposición puede situarse entre 0,01 s y 10 s. Los expertos ya conocen los aparatos y los parámetros del procedimiento de reticulación del material de recubrimiento activo a la luz UV y pueden elegirse para que sean adecuados. Los materiales de recubrimiento de la invención pueden someterse a una reticulación por radiación, a pesar de estar pigmentados. El acelerante y los iniciadores deben dosificarse en una cantidad suficiente para asegurar que la reticulación de la cara inferior de la capa aplicada.
- 45 El material de recubrimiento de la invención puede aplicarse con un grosor de capa de 20 a 500 µm, en especial de 30 a 300 µm, en especial en un grosor superior a 100 µm. Inmediatamente después de la reticulación por radiación se termina de reticular el recubrimiento y el sustrato puede someterse al procesado posterior. Si una capa no es suficientemente cubriente (opaca), entonces es posible aplicar varias capas sucesivas del material de revestimiento y reticularlas. Es preferible que esta capa sea la capa más exterior de la serie de varias capas. Para el almacenaje es también necesario que la capa no tenga propiedades adhesivas y que después de la reticulación tenga una superficie no pegajosa.
- 50 Otro objeto de la invención es un procedimiento para producir un revestimiento multicapa, formado por un material soporte, una capa de información, una capa adhesiva y un recubrimiento opaco, dicho recubrimiento opaco puede eliminarse por frote (rascado), dejando al descubierto la capa separadora subyacente. Como material soporte son adecuados los sustratos conocidos, estos pueden ser rígidos, firmes o flexibles. Los ejemplos de los sustratos a utilizar son el metal, vidrio, papel, cartón y plástico. Son preferidos los sustratos flexibles, por ejemplo de papel, láminas de plástico, láminas metálicas o materiales mixtos (compuestos). Son idóneos en especial los termoplásticos, por ejemplo el polietileno, polipropileno, poliestireno, poliamida, poli(cloruro de vinilo), poliéster, celofán y otros polímeros naturales.
- 55
- 60
- 65

La forma del sustrato puede variar dentro de amplios límites. Puede ser por ejemplo un material de envasado, etiqueta, material de embalaje, objetos impresos, etc. El sustrato puede contener la información por ejemplo en la cara de la superficie. Esta información puede ser una imagen, letras, código numérico, logotipo. Esta información puede estar impresa, pero también es posible que tenga un cierto relieve (grabado). Pero tiene que asegurarse que la información no sea reconocible desde la cara opuesta del sustrato.

Como material soporte son idóneos en especial los materiales flexibles. Los materiales deben tener un grosor que no se destruya durante el raspado mecánico. Las capas del sustrato son a menudo finas y flexibles, por ejemplo de un grosor comprendido entre 10 y 250 μm . Sobre este soporte se aplica o deposita una capa informativa, por ejemplo en forma de letras, trazos de escritura, números, logotipos, dibujos, figuras o similares. Pero es preferido que esta capa informativa pueda aplicarse por un proceso de impresión, pero eventualmente es también posible que dicha información se aplique por grabado (estampación). La forma preferida de ejecución de la capa informativa impresa se fija seguidamente, es decir, se seca o se somete a reticulación química. Sobre esta capa informativa se aplica posteriormente una capa de separación.

Esta capa de separación ocupa normalmente la totalidad de la superficie de la figura impresa. Es especialmente conveniente dotar de esta capa de separación la totalidad de una parte delimitada, además de las informaciones. Esta parte tendrá en especial una forma neutra, de modo que no dé ningún tipo de indicio sobre las informaciones ocultas. Esta capa de separación puede ser un recubrimiento antiadhesivo transparente o traslúcido, por ejemplo un barniz (laca) transparente. Para poder asegurar un procedimiento de aplicación rápida son especialmente preferidos los revestimientos de laca transparente con disolventes o sin disolventes. Otra composición posible para la capa de separación con los revestimientos acrílicos acuosos. Estos pueden aplicarse con rapidez por el procedimiento de impresión. Un buen efecto antiadhesivo puede lograrse a través de la composición de monómeros. Esta capa de esmalte debe anclarse bien sobre el sustrato después de la reticulación o secado, pero deberá tener propiedades antiadhesivas en la superficie libre. Esto puede conseguirse por ejemplo empleando aditivos que dificulten el anclaje de las capas posteriores. Los expertos ya conocen este tipo de aditivos. Son por ejemplo sustancias que contienen silicona, compuestos orgánicos policlorados o fluorados, ceras o aceites no polares. Antes de aplicar recubrimientos posteriores, esta laca transparente se convierte en una capa reticulada. La capa antiadhesiva es transparente u opaca, es decir, puede dejar pasar la luz visible, de modo que pueda reconocerse la información alojada debajo. Los expertos ya conocen estos revestimientos y sus múltiples formas de presentación.

Sobre esta capa de separación se coloca un material de recubrimiento pigmentado, líquido, reticulable por radiación, según la invención, como capa exterior adicional. Según la invención puede ser necesario que la capa cubriente (opaca) tape por completo la capa informativa y la capa de separación. Esta capa tiene que ser cubriente (opaca). Eventualmente es posible aplicar sucesivamente varios recubrimientos iguales y reticularlos con radiación actínica.

Estos materiales de recubrimiento diversos han de tener en especial una viscosidad que permita aplicarlos en una máquina de imprenta. Si la capa informativa tiene una estructura grabada, entonces es necesario que la capa de separación después de la reticulación tenga un grosor tal que la capa informativa quede tapada de modo homogéneo y la información no sea reconocible desde la superficie por su estructura.

El procedimiento de trabajo de la invención debe permitir la sucesión rápida de los distintos pasos del proceso. Por ello es preferido que la capa informativa pueda aplicarse por impresión. Es también preferido que la capa de separación pueda aplicarse con una máquina de imprimir. La posterior reticulación de los dos recubrimientos puede realizarse por separado o con preferencia de modo simultáneo por exposición a la radiación actínica. Pero también es posible secar y/o reticular la capa de separación por calor, por ejemplo con aire caliente o por radiación IR. Después de secar y/o reticular la capa de separación se aplica según el procedimiento el material de recubrimiento de la invención. Esto puede realizarse en forma de aplicación de una monocapa y posterior reticulación, pero también es posible aplicar esta capa en varios pasos de aportación. Los expertos pueden llevar a la práctica los procesos de impresión por métodos ya conocidos, p.ej. con cilindros tramados, cilindros lisos, clichés de flexografía o por serigrafía. Son especialmente indicados los cilindros tramados o la aplicación con clichés de flexografía. Para ello se tiene que asegurar que el material de recubrimiento tenga la viscosidad adecuada.

Otro objeto de la invención es un revestimiento multicapa sobre un material soporte. Para ello se aplica sobre un soporte firme o flexible una información visible, que se cubre por completo con una capa transparente de separación, después de lo cual se coloca como capa más externa un revestimiento del material de recubrimiento de la invención. Para ello es necesario que la capa cubriente (opaca) más externa cubra por completo a la capa subyacente. La capa exterior es tan blanda o como capa es tan cohesiva que por frote (rascado) con las uñas pueda eliminarse y separarse del soporte. La capa de separación y la capa cubriente deben ser tan elásticas que, en especial para el caso en el que el material soporte sea flexible, no se rompan de modo frágil de la superficie, sino que puedan deformarse junto con el sustrato. La capa cubriente (opaca) exterior no es adhesiva. Estos materiales de soporte y su recubrimiento pueden apilarse, sin que se peguen.

Con el procedimiento de la invención es posible producir recubrimientos multicapa que pueden aplicarse con rapidez y sin emisiones de disolventes, que son un inconveniente para el medio ambiente. Con la adecuada elección del material de recubrimiento reticulable por radiación según la invención es posible además reticular el recubrimiento

ES 2 392 944 T3

con radiación UV a pesar de que contiene pigmentos cubrientes (opacos). Los recubrimientos multicapa resultantes contienen una capa informativa, que no es accesible para el observador. Solo después de haber arrancado la capa exterior opaca por rascado (frote) con una ligera presión se consigue dejar al descubierto la capa informativa y leer y reconocer la información que contiene.

Estos recubrimientos son idóneos por ejemplo para actuar como prueba de originalidad de los objetos. Otro sector de aplicación es la utilización para sorteos, en cuyo caso se facilitan al cliente sustratos neutros, cuyo contenido tiene que descubrirse o comprobarse con posterioridad. En tal caso con la eliminación del recubrimiento exterior opaco se asegura que el cliente pueda convencerse de la integridad del objeto o de la información.

Ejemplo 1

pigmento de aluminio (12%) RotoStar UV FP 60-41001 Silver	dispersado en oligómeros y monómeros de acrilato	70,00
triacrilato de trimetilolpropano		10,00
pentaacrilato de dipentaeritrita		3,00
isopropil-9H-tioxanten-9-ona	Fotoiniciador	1,50
óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina	Fotoiniciador	2,00
Esacure 1001M	fotoiniciador	2,00
benzofenona	fotoiniciador	2,00
benzoato de 4-dimetilamino-etilo	acelerante	7,00
humectante basado en polisiloxano (Perenol S58)	Antiespumante	2,00
antiespumante basado en polisiloxano (Perenol E 14)	Antiespumante	0,50

Ejemplo 2

	tipo de componente	porcentaje en peso
pigmento de aluminio RotoStar (12%) UV FP 60-41001 Silver	dispersado en oligómeros y monómeros acrilato	60,00
triacrilato de trimetilolpropano		12,00
pentaacrilato de dipentaeritrita		5,00
TiO ₂	carga de relleno	5,00
Penn Color Black UV 9B1260	colorante	1,00
isopropil-9H-tioxanten-9-ona	fotoiniciador	1,50
óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina	Fotoiniciador	2,00
Esacure 1001M	Fotoiniciador	2,00
benzofenona	fotoiniciador	2,00
benzoato de 4-dimetilamino-etilo	acelerante	1,00
1-vinil-2-pirrolidona	acelerante	6,00
humectante basado en polisiloxano (Perenol S58, por ejemplo)	aditivo	2,00
antiespumante basado en polisiloxano (Perenol E 14, por ejemplo)	Aditivo	0,50

Se imprime un logotipo sobre un sustrato de cartón (300 g/m²), después se seca la tinta de imprenta aprox. a 40°C. Seguidamente se aplica un barniz (laca) transparente (Miracure EC 1770) de base acrílica y se reticula por exposición a la radiación. Grosor de capa aprox. 10 g/m².

Sobre este recubrimiento se aplica un material de recubrimiento del ejemplo 1 ó 2 y se reticula por exposición a la radiación UV (240 - 420 nm, lámpara de media presión, con bulbo en forma de H). Grosor de capa aprox. 20 g/m². La capa (B1) no está completamente reticulada y cuando se rasca se observa que su parte inferior es blanda todavía. No es posible dejar al descubierto una capa de separación uniforme.

La capa (B2) tiene un brillo plateado y es opaca. Puede eliminarse por rascado con las uñas, dejando al descubierto la capa de separación.

REIVINDICACIONES

1. Material de recubrimiento pigmentado, reticulable por radiación, que contiene
- 5 del 50 al 90 % en peso de monómeros y/u oligómeros de (met)acrilato,
del 5 al 25 % en peso de iniciadores y acelerante,
del 3 al 15 % en peso de cargas de relleno y pigmentos elegidos entre negro de humo, grafito, bronce metálicos,
óxidos, sulfatos o fosfatos de Me (II), (III) o (IV),
10 del 0 al 5 % en peso de aditivos,
la suma de los ingredientes debe ser igual a 100 %,

caracterizado porque el material de recubrimiento no contiene disolventes orgánicos, porque como acelerante
contiene por lo menos una N-vinilalquil-amina o N-vinilalquil-amida y está pigmentado o coloreado de tal manera que
la capa reticulada es opaca (no transparente) a la luz visible y a la luz UV.
- 15 2. Material de recubrimiento reticulable según la reivindicación 1, caracterizado porque contiene como pigmentos los
que se presentan en forma de plaquitas de un tamaño de partícula inferior a 100 µm.
3. Material de recubrimiento reticulable según la reivindicación 2, caracterizado porque la capa de revestimiento
20 reticulada de 20 µm de grosor no es transparente en el intervalo de radiación de la luz (de 300 a 700 nm).
4. Material de recubrimiento reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 3, caracterizado porque contiene
como N-vinilalquil-amina del 0,5 al 20 % en peso de aminas terciarias o amidas vinilaromáticas, en especial N-
vinilaminas cíclicas o N-vinilamidas cíclicas.
- 25 5. Material de recubrimiento reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 4, caracterizado porque un
recubrimiento puede reticularse con radiación UV, en especial de una longitud de onda comprendida entre 100 y 450
nm.
- 30 6. Material de recubrimiento reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 5, caracterizado porque la capa
reticulada puede arrancarse rascando con un objeto que tenga la dureza de las uñas.
7. Material de recubrimiento reticulable según una de las reivindicaciones de 1 a 6, caracterizado porque la
viscosidad se sitúa entre 200 y 5000 mPas (norma EN ISO 2555, temperatura de 15 a 40°C) y puede aplicarse con
35 una máquina de imprimir.
8. Revestimiento multicapa formado por una capa soporte, una imagen impresa con tintas de imprenta reticulables
por radiación UV, una capa antiadhesiva y un recubrimiento opaco formado por un material de recubrimiento
reticulado por radiación según una de las reivindicaciones 1-7.
- 40 9. Revestimiento multicapa según la reivindicación 8, caracterizado porque la capa antiadhesiva está formada por
una laca (barniz) de separación y el material reticulable por radiación del recubrimiento está formado por un material
de recubrimiento reticulado según la reivindicación 1.
- 45 10. Revestimiento multicapa según una de las reivindicaciones 8 ó 9, caracterizado porque el recubrimiento opaco
no es pegajoso.
11. Revestimiento multicapa según una de las reivindicaciones de 8 a 10, caracterizado porque el material de
recubrimiento reticulable por radiación tiene un grosor de capa de 15 a 200 µm, en especial no superior a 100 µm.
- 50 12. Procedimiento para producir un revestimiento multicapa según la reivindicación 8, caracterizado porque sobre
una capa soporte mecánicamente estable se genera una imagen impresa, sobre esta imagen impresa se aplica o
deposita un barniz (laca) de separación, después se aplica un revestimiento de un material de recubrimiento según
una de las reivindicaciones de 1 a 7, para ello cada una de las capas se reticula o se seca antes de aplicar la capa
55 siguiente.
13. Procedimiento para producir un revestimiento multicapa según la reivindicación 12, caracterizado porque por lo
menos la capa exterior se reticula con radiación.
- 60 14. Procedimiento para producir un revestimiento multicapa según una de las reivindicaciones 12 ó 13, caracterizado
porque se emplean tintas de imprenta y/o material de revestimiento sin disolventes.