

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 625 307**

51 Int. Cl.:

C08F 290/06 (2006.01)

C08F 290/14 (2006.01)

B32B 27/08 (2006.01)

B44C 1/22 (2006.01)

G09F 3/02 (2006.01)

C09D 151/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2012** **E 12178189 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.02.2017** **EP 2557098**

54 Título: **Lámina rotulable por láser estable frente a la temperatura**

30 Prioridad:

12.08.2011 DE 102011080883

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

19.07.2017

73 Titular/es:

TESA SE (100.0%)
Hugo-Kirchberg-Strasse 1
22848 Norderstedt, DE

72 Inventor/es:

SIEBERT, MICHAEL;
ELLINGER, JAN;
KEITE-TELGENBÜSCHER, KLAUS;
ZÖLLNER, STEPHAN y
PREUSS, PHILIPP

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 625 307 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

Lámina rotulable por láser estable frente a la temperatura

5 La presente invención se refiere a una lámina rotulable por láser que comprende una capa de contraste y una capa de grabado dispuesta por encima de la capa de contraste, así como a etiquetas rotulables por láser fabricadas a partir de la lámina. La presente invención se refiere además a un procedimiento para la fabricación de una lámina rotulable por láser.

10 La caracterización de objetos cobra importancia cada vez más. Así se sustituyen por ejemplo en la industria automovilística etiquetas impresas de manera convencional por etiquetas rotulables por láser. Con ayuda de etiquetas rotulables por láser se colocan informaciones e indicaciones tales como presión del neumático o tipo de combustible sobre distintas piezas de construcción de vehículos. Además de tales indicaciones pueden contener las etiquetas rotulables por láser también información de seguridad tal como números de bastidor y números de
15 identificación de automóviles. Las correspondientes etiquetas permiten en el caso de un robo o accidente una identificación del vehículo y etapas de producción en su fabricación. El uso de características de seguridad especiales tales como hologramas, impresiones UV permanentes (*foot print*) sobre el sustrato, sobre el que estaba pegada la etiqueta, y la selección del material dirigida de las etiquetas rotulables por láser sirven por un lado para dificultar una falsificación del material y por otro lado para indicar intentos de manipulación.

20 Por el estado de la técnica se conocen etiquetas rotulables por láser que pueden rotularse rápidamente, permiten un alto contraste de signos inscritos y garantizan una alta estabilidad frente a la temperatura durante espacios de tiempo breves. El documento DE 81 30 861 U1 divulga etiquetas de múltiples capas que contienen una capa de laca delgada y una capa de laca gruesa y resisten altas temperaturas durante espacios de tiempo breves. Los
25 documentos DE 100 48 665 A1 y DE 101 42 638 A1 describen etiquetas rotulables por láser que resisten igualmente altas temperaturas durante espacios de tiempo breves.

En el caso de influencias de la temperatura que duran mucho más tiempo se produce en el caso de las etiquetas del estado de la técnica sin embargo una contracción ("encogimiento") de una o varias capas. Existe la suposición de
30 que esta contracción se produce mediante una modificación de la extensión superficial de una o varias capas. La contracción de una o varias capas dentro de etiquetas conocidas se manifiesta en un desprendimiento de las etiquetas en la zona de sus bordes. Este desprendimiento representa en el caso de datos sensibles, como los números de bastidor, de por sí un problema de seguridad, dado que podrían separarse completamente las etiquetas posiblemente de manera intacta y sin residuos. Por otro lado, mediante la contracción pueden producirse tensiones
35 dentro de la etiqueta, cuando la conducta de extensión de diversas capas dentro de una etiqueta se comporta de manera distinta con temperatura creciente o los procesos químicos conducen a un encogimiento dentro de una capa. Esto puede producirse por ejemplo mediante procesos de envejecimiento, por ejemplo reacciones de reticulación. En el caso de tales tensiones se produce una formación de grietas dentro de las etiquetas, mediante lo cual por un lado no se consideran suficientemente las exigencias estéticas, por otro lado podría suponerse un
40 intento de manipulación de manera errónea.

Ante el hecho de requerimientos crecientes de la estabilidad frente a la temperatura de las etiquetas rotulables por láser durante espacios de tiempo más largos existe en este sentido una necesidad de láminas mejoradas, que sirvan
45 como material de partida de las correspondientes etiquetas rotulables por láser. Todas las etiquetas y láminas rotulables por láser conocidas por el estado de la técnica satisfacen los requerimientos crecientes de la seguridad frente a la manipulación y la alta estabilidad frente a la temperatura sólo de manera condicionada. En particular a alta temperatura se produce en caso de las etiquetas conocidas una pérdida de la estabilidad dimensional de una o varias capas, que se manifiesta en una contracción o también "encogimiento", así como un despegue de los bordes de las etiquetas asociado a ello, así como una formación de grietas.

50 La presente invención se basa en este sentido en el objetivo de facilitar láminas rotulables por láser mejoradas, que eviten los problemas del estado de la técnica y sirvan como material de partida para la fabricación de etiquetas rotulables por láser de dimensión estable. Al mismo tiempo debe conservarse o mejorarse en lo posible la estabilidad química en comparación con etiquetas del estado de la técnica. Por estabilidad química ha de entenderse en este sentido por ejemplo la estabilidad frente a hidrocarburos tales como combustibles para vehículos y disolventes, que posiblemente pueden entrar en contacto con las etiquetas.

La presente invención resuelve este problema mediante el uso de una capa de contraste a base de una composición de laca de acrilato curada. La composición de laca de acrilato curada de las láminas rotulables por láser de acuerdo
60 con la invención se basa en una composición que comprende del 30 % al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A, del 0 % al 20 % en peso de un monómero trifuncional B, del 1 % al 30 % en peso de un monómero difuncional C así como del 2 % al 40 % en peso de un pigmento colorante. En una forma de realización preferente de la presente invención comprende la composición, en la que se basa la composición de laca de acrilato, del 50 % al 60 % en peso, preferentemente del 52 % al 58 % en peso del oligómero trifuncional A, del 5 % al 15 % en peso, preferentemente del 8 % al 12 % en peso del monómero trifuncional B así como del 5 % al 15 % en peso, preferentemente del 8 % al 12 % en peso del monómero difuncional C. La cantidad del pigmento colorante dentro de
65

las composiciones de laca de acrilato de formas de realización preferentes depende del tipo del material usado. En el caso de negro de carbón como pigmento colorante se prefieren por ejemplo del 2 % al 7 % en peso, mientras que en el caso de TiO_2 se usan preferentemente del 15 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 % al 28 % en peso. El oligómero trifuncional A, el monómero trifuncional B y el monómero difuncional C se designan a continuación también como componente A, componente B o componente C. Sorprendentemente se encontró que composiciones que contienen los componentes A, B y C así como el pigmento colorante en la cantidad indicada dan como resultado composiciones de laca de acrilato curadas especialmente estables frente a la temperatura.

La presente invención se refiere a láminas rotulables por láser que comprenden una capa de contraste a base de una composición de laca de acrilato curada y una capa de grabado dispuesta por encima de la capa de contraste, en las que la composición de laca de acrilato curada se basa en una composición que comprende del 30 % al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A, del 0 % al 20 % en peso de un monómero trifuncional B, del 1 % al 30 % en peso de un monómero difuncional C así como del 2 % al 40 % en peso de un pigmento colorante. En una forma de realización preferente de la presente invención comprende la composición, en la que se basa la composición de laca de acrilato, del 50 % al 60 % en peso, preferentemente del 52 % al 58 % en peso del oligómero trifuncional A, del 5 % al 15 % en peso, preferentemente del 8 % al 12 % en peso del monómero trifuncional B así como del 5 % al 15 % en peso, preferentemente del 8 % al 12 % en peso del monómero difuncional C así como del 2 % al 40 % en peso del pigmento colorante. En una forma de realización especialmente preferente de la invención comprende la composición, en la que se basa la composición de laca de acrilato, del 2 % al 7 % en peso de negro de carbón como pigmento colorante. En otra forma de realización igualmente preferente comprende la composición, en la que se basa la composición de laca de acrilato, del 15 % al 40 % en peso, de manera especialmente preferente del 22 % al 28 % en peso de TiO_2 como pigmento colorante.

En el caso de la capa de grabado se trata de una capa dispuesta por encima de la capa de contraste, que puede rotularse con ayuda de un rayo láser individual o con ayuda de varios rayos láser. En este proceso de rotulación se reduce por ablación la capa de grabado en los sitios en los que se dirige un rayo láser con correspondiente energía. Con entrada de energía suficiente se elimina completamente la capa de grabado de manera local, de modo que ésta es permeable a la luz en estos sitios. Es igualmente concebible que la capa de grabado se reduzca por ablación únicamente de manera parcial en algunos sitios, de modo que resulta en estos sitios un aspecto opaco de la capa de grabado. En el caso de la capa de grabado se trata preferentemente de una capa de laca que puede aplicarse por medio de procedimientos de impresión. Ejemplos preferentes de las correspondientes capas de laca de impresión comprenden lacas de impresión a base de lacas de acrilato curables por haz de electrones o curables por UV. En una forma de realización alternativa de la invención, la capa de grabado está constituida por una capa metálica delgada. La capa de grabado presenta preferentemente un espesor de 1 a 30 μm , preferentemente de 1 a 20 μm , de manera especialmente preferente de 1 a 10 μm . Si el espesor de la capa de grabado oscila en este intervalo, es posible la facilitación de una lámina rotulable por láser especialmente estable frente a la temperatura. En comparación con la capa de contraste, que presenta preferentemente un espesor de 20 a 300 μm , preferentemente de 40 a 200 μm , de manera especialmente preferente de 60 a 150 μm , asciende el espesor de la capa de grabado preferentemente por ejemplo al 10 % del espesor de la capa de contraste o inferior.

La capa de contraste de las láminas de acuerdo con la invención comprende una composición de laca de acrilato curada, que se basa en una composición que comprende del 30 % al 80 % en peso, preferentemente del 50 % al 60 % en peso, de manera especialmente preferente del 52 % al 58 % en peso de un oligómero trifuncional A, del 0 % al 20 % en peso, preferentemente del 5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 8 % al 12 % en peso de un monómero trifuncional B, del 1 % al 30 % en peso, preferentemente del 5 % al 15 % en peso, de manera especialmente preferente del 8 % al 12 % en peso de un monómero difuncional C así como del 2 % al 40 % en peso de un pigmento colorante. La capa de contraste de las láminas de acuerdo con la invención puede facilitarse curándose una composición que comprende los componentes A, B y C así como el pigmento colorante. Para ello se reticula la composición por medio de radiación UV, curado por haces de electrones (a continuación ESH) o térmicamente. Preferentemente se realiza la reticulación por medio de ESH.

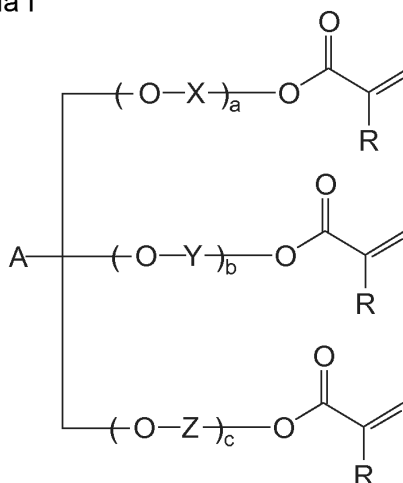
La capa de contraste de las láminas de acuerdo con la invención comprende al menos un pigmento colorante. Los pigmentos colorantes en el sentido de la presente invención comprenden sin limitación todos los pigmentos colorantes que se usan como sustancias colorantes y/o blanqueadores en pinturas y lacas. Ejemplos de pigmentos colorantes son el dióxido de titanio en la modificación de rutilo (" TiO_2 ", por ejemplo tipos de rutilo de la empresa Kronos), hollines de color (por ejemplo tipos Printex de la empresa Evonik) u otros pigmentos colorantes conocidos por experto, tal como se mencionan por ejemplo en el libro de texto de Lacke und Beschichtungen tomo 5 (Hans Kittel y Jürgen Spille, Hirzel Verlag (Stuttgart), 2003). Preferentemente en el caso del pigmento colorante se trata de pigmentos a ser posible estables a la intemperie. Se prefiere especialmente para la capa de contraste dióxido de titanio en la modificación de rutilo. No es esencial para la invención el color del pigmento o de la capa de contraste de por sí, sino el contraste o la diferencia de color que resulta en comparación con la capa de grabado. El pigmento usado de acuerdo con la invención sirve a este respecto para el ajuste del contraste, que se genera tras la rotulación de la lámina, es decir tras la ablación de la capa de grabado por medio de láser, entre la capa de contraste y la capa de grabado.

El oligómero trifuncional A es un oligómero con tres unidades de (met)acrilato insaturadas por molécula, cuyo peso molecular promediado en número M_n (determinado por medio de CPG, calibración con patrón de poliestireno) se encuentra preferentemente entre 1000 y 5000 g/mol, preferentemente entre 1400 y 3600 g/mol, preferentemente entre 1800 y 2200 g/mol, de manera especialmente preferente entre 1900 y 2100 g/mol. Si el peso molecular M_n se encuentra en el intervalo mencionado, tiene esto una influencia positiva sobre la estabilidad frente a la temperatura a largo plazo de la composición de laca de acrilato curada, de modo que pueden obtenerse capas de contraste especialmente estables en dimensión.

En una forma de realización preferente, el oligómero trifuncional A se selecciona del grupo de los tri(met)acrilatos de poliuretano y tri(met)acrilatos de poliéster, de los que se prefieren especialmente tri(met)acrilatos de poliuretano. La expresión (met)acrilato comprende acrilatos, metacrilatos y mezclas de los mismos. Preferentemente en el caso del oligómero trifuncional A se trata de un tri(met)acrilato de poliuretano, de manera especialmente preferente de un triacrilato de poliuretano. Los tri(met)acrilatos de poliuretano son oligómeros con en cada caso tres grupos (met)acrilatos insaturados por molécula así como varias, es decir al menos dos unidades de uretano. Ejemplos de triacrilatos de poliuretano preferentes son los triacrilatos de uretano alifáticos CN9260D75® y CN9278D80® de la empresa Sartomer, de los que se prefiere especialmente CN9260D75®.

El monómero trifuncional B contiene tres unidades de (met)acrilato insaturadas por molécula y presenta en una forma de realización preferente de la invención un peso molecular de 300 a 1000 g/mol, preferentemente de 350 a 800 g/mol, preferentemente de 350 a 600 g/mol, de manera especialmente preferente de 400 a 450 g/mol. El componente B se selecciona preferentemente del grupo que está constituido por tri(met)acrilatos de glicerol propoxilados y etoxilados y tri(met)acrilatos de trimetilolpropano propoxilados y etoxilados de fórmula general (I) o mezclas de los mismos:

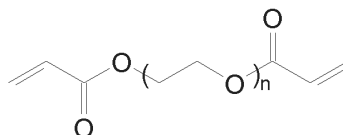
Fórmula I



en la que R representa en la fórmula I hidrógeno o un grupo metilo; A es hidrógeno o un grupo etilo; X, Y y Z en cada caso independientemente entre sí representan una unidad de propileno o etileno; y a, b y c en cada caso independientemente entre sí son un número entero de 1 a 4, preferentemente de 1 a 3, y a+b+c representa un número entre 3 y 12, preferentemente de 3 a 9. En una forma de realización especialmente preferente de la invención son X, Y y Z unidades de propileno. De manera especialmente preferente es el monómero trifuncional un triacrilato de glicerol propoxilado. Si el monómero trifuncional B se selecciona de modo que el peso molecular se encuentre en los intervalos mencionados anteriormente y/o de modo que el monómero B se encuentre en la fórmula I mencionada anteriormente, entonces también el componente B ejerce una influencia positiva sobre la estabilidad frente a la temperatura de la capa de contraste y por consiguiente de la lámina rotulable por láser.

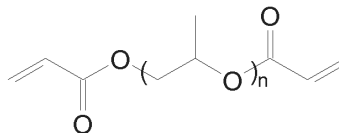
El monómero difuncional C es un monómero con dos unidades de acrilato insaturadas por molécula. El componente C presenta preferentemente un peso molecular de 100 a 1000 g/mol, preferentemente de 180 a 350 g/mol, de manera especialmente preferente de 220 a 280 g/mol y se selecciona preferentemente del grupo de los diacrilatos de etilenglicol de fórmula general (II):

Fórmula II



y de los diacrilatos de propilenglicol de fórmula general (III):

Fórmula III



o mezclas de los mismos, en las que n en las fórmulas II y III representa en cada caso independientemente entre sí un número entero de 1 a 15, preferentemente de 1 a 9, de manera especialmente preferente de 2 a 6 y de manera muy especialmente preferente 3 o 4. En una forma de realización especialmente preferente de la presente invención, el monómero difuncional C es diacrilato de trietilenglicol. Si el monómero difuncional C se selecciona de modo que el peso molecular se encuentre en los intervalos mencionados anteriormente y/o de modo que el monómero C se encuentre en la fórmula II o III mencionada anteriormente, entonces también el componente C ejerce una influencia positiva sobre la estabilidad frente a la temperatura de la capa de contraste y por consiguiente de la lámina rotulable por láser.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención, la capa de contraste se basa en una composición que comprende al menos un triacrilato de poliuretano, preferentemente CN9260D75® o CN9278D80® de la empresa Sartomer como componente A, un triacrilato de glicerol propoxilado de la fórmula I anteriormente citada como componente B, diacrilato de trietilenglicol como componente C así como un pigmento, por ejemplo dióxido de titanio en la modificación de rutilo.

En otra forma de realización de la invención, la lámina rotulable por láser de acuerdo con la invención presenta una capa de masa adhesiva, preferentemente una capa de masa adhesiva sensible a la presión, por debajo de la capa de contraste. Esto permite una confección simplificada de la lámina por ejemplo en procesos de corte o punzonado en etiquetas, que son igualmente objeto de la presente invención. Si la lámina rotulable por láser de acuerdo con la invención presenta una capa de masa adhesiva, entonces mediante una etapa de punzonado o corte pueden obtenerse etiquetas que pueden aplicarse ya como tales directamente sobre distintos sustratos, sin que deban experimentar en forma confeccionada otra etapa de revestimiento. Como masas adhesivas sensibles a la presión se tienen en cuenta todas las masas adhesivas típicas que presentan una alta fuerza adhesiva y una alta adhesividad, en particular masas adhesivas de acrilato, por ejemplo masas adhesivas de acrilato modificadas con resina, masas adhesivas de caucho natural y masas adhesivas de caucho sintético.

Las láminas rotulables por láser de acuerdo con la invención pueden fabricarse de diferentes maneras. En una forma de realización preferente, la presente invención se refiere sin embargo a procedimientos para la fabricación de etiquetas rotulables por láser que comprenden las siguientes etapas:

- i) facilitar una lámina de soporte;
- ii) aplicar la capa de grabado sobre la lámina de soporte;
- iii) aplicar una composición de laca de acrilato que comprende los componentes A, opcionalmente B, C así como el pigmento colorante sobre la capa de grabado;
- iv) curar la composición de laca de acrilato para obtener la capa de contraste;
- v) opcionalmente aplicar una masa adhesiva sobre la capa de contraste así como cubrir la masa adhesiva con un papel separador o revestimiento antiadhesivo similar;
- vi) y retirar la lámina de soporte.

En este procedimiento pueden usarse como lámina de soporte, que puede designarse también como revestimiento de proceso, láminas convencionales a base de distintos materiales como poli(tereftalato de etileno) (PET). La aplicación de tanto la capa de grabado sobre la lámina de soporte como también de la composición de laca de acrilato sobre la capa de grabado puede realizarse por medio de procedimientos de impresión y revestimiento convencionales. En una forma de realización preferente de la invención se aplica la composición de laca de acrilato por medio de rasqueta tipo coma.

Sorprendentemente se encontró que láminas rotulables por láser, que pueden fabricarse según el procedimiento descrito y comprenden una capa de contraste a base de la composición de laca de acrilato descrita, presentan una elevada estabilidad frente a la temperatura a largo plazo en comparación con láminas y etiquetas conocidas del estado de la técnica. Esta elevada estabilidad frente a la temperatura a largo plazo se manifiesta en una supresión del despegue de bordes de las láminas y etiquetas, que se aplicaron por medio de la masa adhesiva sobre un sustrato, así como en una reducción de la tendencia a la formación de grietas con acción de la temperatura que

persiste durante mucho tiempo en el estado pegado sobre el sustrato. Sorprendentemente, las láminas y etiquetas de acuerdo con la invención con estabilidad frente a la temperatura mejorada muestran una protección frente a la manipulación adicionalmente excelente, dado que éstas se rompen a pesar de su estabilidad frente a la temperatura en el caso de un intento de manipulación en la zona de la capa de contraste, por ejemplo durante un intento de desprendimiento en el estado pegado de un sustrato. Esta fractura se manifiesta hacia fuera de manera visible en forma de una formación de grietas claramente reconocible. Como resultado, las etiquetas de acuerdo con la invención indican intentos de manipulación únicamente cuando han tenido lugar también los correspondientes intentos.

A continuación se explica en más detalle la invención por medio de un ejemplo. Siempre que no se indique lo contrario, son todas las indicaciones de cantidad en los siguientes ejemplos partes en peso con respecto a la composición total.

Preparación de las muestras

Para la preparación de las muestras de láminas rotulables por láser se imprimió en los siguientes ejemplos 1 a 4 en primer lugar una lámina de poliéster de 50 µm de espesor como lámina de soporte en un mecanismo de impresión flexográfica UV de la empresa SMB con una velocidad en la trayectoria de 15 m/min con Flexocure Gemini (negro) de la empresa Flint para la fabricación de una capa de grabado, de modo que la altura de impresión ascendía a entre 2 y 4 µm. A continuación se curó por UV el revestimiento así obtenido para la fabricación de la capa de grabado usando un tubo radiador de Hg del tipo E 70-2 (4)x1 BLK-2-SLC de la empresa IST Metz GmbH. La potencia del radiador del tubo radiador ascendía a 80 W/cm.

Para la fabricación de la capa de contraste se añadieron conjuntamente las materias primas indicadas en los ejemplos en un Dispermat (Dissolver CN10 de la empresa VMA Getzmann) con recipiente de dispersión enfriado con agua (volumen 1 l) y un disco agitador de 60 mm y se homogeneizaron a una temperatura de 40 °C durante 20 minutos a 8000 r/min. La composición así obtenida se aplicó por medio de rasqueta en un espesor de capa de 100 µm sobre la capa de grabado y se reticuló mediante curado por haz de electrones a 80 kGy y 240 kV, para producir la capa de contraste.

El material compuesto así obtenido de lámina de soporte / capa de grabado / capa de contraste se aplicó sobre una masa adhesiva sensible a la presión de acrilato de 40 µm de espesor, dotada por un lado de un revestimiento antiadhesivo, antes de que se retirara la lámina de soporte de poliéster. Como masa adhesiva sensible a la presión se usó una masa adhesiva de acrilato modificada con resina, que estaba constituida en el 80 % en peso por un copolímero de acrilato y en el 20 % en peso por resina de terpeno-fenol. El copolímero se obtuvo mediante polimerización del 47,5 % en peso de acrilato de n-butilo, el 47,5 % en peso de acrilato de 2-etilhexilo, el 2 % en peso de metacrilato de glicidilo y el 1 % en peso de ácido acrílico.

La lámina así obtenida se rotuló por medio de procedimiento por láser usando un láser de cuerpo sólido de Nd:YAG 50D de la empresa Rofin con un trazo de prueba y un código de barras e igualmente usando este láser se cortó en etiquetas de 3 x 8 cm de tamaño.

Procedimientos de prueba

Para la determinación de la estabilidad frente a la temperatura y de la seguridad frente a la manipulación se sometieron a estudio en cada caso cinco etiquetas de las muestras obtenidas de acuerdo con los ejemplos 1 a 4. Para ello se procesó tal como sigue.

Estabilidad frente a la temperatura:

La etiqueta de láser se adhiere sin burbujas sobre una placa de acero de 1 mm de espesor y lacada de manera que cubre toda la superficie con una laca de acrilato (*clear coat*) a base de disolvente de la empresa Kansai Paint (KINO 1210TW-2). Tras un tiempo de espera de aproximadamente 24 horas a temperatura ambiente se almacena la muestra durante un periodo de 2300 h a 150 °C.

La muestra se somete a estudio al final del tiempo de almacenamiento para determinar el desprendimiento de bordes (el desprendimiento de los bordes de la etiqueta de la base en mm - medido por el canto de la etiqueta) y para determinar el número de grietas en la etiqueta. Además se mide el encogimiento de las muestras (en % de la superficie de adhesión original).

Los resultados se indican como valor medio de cinco muestras y se clasifican en una escala de 1 a 6. A este respecto significa un valor de

1 que el desprendimiento de los bordes asciende a menos de 0,1 mm y el encogimiento a menos del 0,5 %; además no son visibles grietas;

2 que el desprendimiento de los bordes asciende a menos de 0,5 mm y el encogimiento a menos del 2 %; además no son visibles grietas; el desprendimiento de los bordes, el encogimiento y/o la formación de grietas están sin embargo muy marcados de modo que un valor de “1” no se consiguió;

5 3 que el desprendimiento de los bordes asciende a menos de 2,0 mm y el encogimiento a menos del 5 %; además son visibles como máximo 2 grietas; el desprendimiento de los bordes, el encogimiento y/o la formación de grietas están sin embargo muy marcados de modo que un valor de “2” no se consiguió;

10 4 que el desprendimiento de los bordes asciende a menos de 5,0 mm y el encogimiento a menos del 10 %; además son visibles como máximo 5 grietas; el desprendimiento de los bordes, el encogimiento y/o la formación de grietas están sin embargo muy marcados de modo que un valor de “3” no se consiguió;

15 5 que se desprende la etiqueta completamente de la base (“desprendimiento de los bordes completo”) y el encogimiento asciende al 10 % o más; además son visibles hasta 10 grietas;

6 que se desprende la etiqueta completamente de la base (“desprendimiento de los bordes completo”) y el encogimiento asciende al 10 % o más; además son visibles más de 10 grietas.

Seguridad frente a la manipulación:

20 En la prueba para determinar la seguridad frente a la manipulación (“*tamper evidence*”) se somete a estudio la fragilidad de la muestra tras la adhesión libre de burbujas sobre una placa de acero de 1 mm de espesor y lacada de manera que cubre toda la superficie con un *clear coat* de la empresa Kansai Paint (KNIO1210TW-2). Para ello se intenta retirar de la base la muestra tras un tiempo de espera de 24 horas después de la adhesión libre de burbujas sobre la placa de acero. La seguridad frente a la manipulación del material de etiqueta de láser se clasifica en cuatro niveles de valoración (“1” a “4”). Se comprueba con qué medios auxiliares puede desprenderse de la base la etiqueta de seguridad sin destrucción. Como “destrucción” se designan en este contexto una rotura de la etiqueta y una formación de grietas dentro de la capa de contraste. A este respecto significa un valor de

30 4 que la etiqueta puede desprenderse sin destrucción con la mano sin medio auxiliar adicional; la seguridad frente a la manipulación es en este sentido insuficiente;

35 3 que la etiqueta no puede desprenderse sin destrucción con la mano sin embargo con ayuda una cuchilla metálica afilada; la seguridad frente a la manipulación es en este sentido igualmente insuficiente;

40 2 que la etiqueta no puede desprenderse sin destrucción tampoco con ayuda de una cuchilla metálica afilada como único medio auxiliar adicional; un desprendimiento sin destrucción se logra sin embargo usando isopropanol como disolvente en combinación con una cuchilla metálica afilada; la seguridad frente a la manipulación se clasifica como suficiente;

1 que la etiqueta no puede desprenderse sin destrucción tampoco usando isopropanol como disolvente en combinación con una cuchilla metálica afilada; en este caso se clasifica la seguridad frente a la manipulación como buena.

45 Ejemplo 1

60 partes de	Ebecryl 284®	acrilato de uretano difuncional (oligómero) de la empresa Cytec (contiene aprox. 12 % de HDDA), M _n 1200 g/mol
4 partes de	Laromer HDDA®	acrilato difuncional (diluyente reactivo) de la empresa BASF
11 partes de	SR272®	diacrilato de hexanodiol, M _n 226 g/mol
25 partes de	Kronos 2160®	diacrilato de trietilenglicol, M _n 258 g/mol
		dióxido de titanio

Ejemplo 2

56 partes de	Genomer G4312®	acrilato de uretano trifuncional (oligómero) de la empresa Rahn, M _n 1200 g/mol
10 partes de	SR 350®	metacrilato trifuncional (diluyente reactivo), de la empresa Sartomer
8 partes de	SR 306®	trimetacrilato de trimetilolpropano, M _n 338 g/mol
25 partes de	Kronos 2160®	diacrilato de tripropilenglicol, M _n 300 g/mol
		dióxido de titanio

Ejemplo 3

70 partes de	PEA 03-849®	acrilato de poliéster trifuncional (oligómero) de la empresa Rahn, M_n 1700 g/mol
5 partes de	SR 272®	acrilato difuncional (diluyente reactivo), de la empresa Sartomer
25 partes de	Kronos 2160®	diacrilato de trietilenglicol, M_n 258 g/mol dióxido de titanio

5 Ejemplo 4

55 partes de	CN 9260®	acrilato de uretano trifuncional (oligómero) de la empresa Sartomer, M_n 2000 g/mol
10 partes de	SR9020®	acrilato trifuncional (diluyente reactivo) de la empresa Sartomer
10 partes de	SR 272®	triacrilato de glicerilo propoxilado, M_n 428 g/mol acrilato difuncional (diluyente reactivo), de la empresa Sartomer
25 partes de	Kronos 2160®	diacrilato de trietilenglicol, M_n 258 g/mol dióxido de titanio

Resultados

10

Procedimiento de prueba	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Estabilidad frente a la temperatura	4	2	1	1
Seguridad frente a la manipulación	3	2	2	1

15

En las muestras de acuerdo con la invención (ejemplos 2, 3 y 4) se muestra una excelente estabilidad frente a la temperatura durante espacios de tiempo largos con al mismo tiempo de suficiente a buena seguridad frente a la manipulación. En comparación con esto conduce el uso de un acrilato de uretano difuncional como oligómero a una estabilidad frente a la temperatura claramente empeorada y una seguridad frente a la manipulación no suficiente (ejemplo 1).

20

Las determinaciones del peso molecular de los pesos moleculares promediados en número M_n y de los pesos moleculares promediado en peso M_w se realizaron por medio de cromatografía de permeación en gel (CPG). Como eluyente se usó THF (tetrahidrofurano) con 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se realizó a 25 °C. Como columna previa se usó PSS-SDV, 5 μ , 103 Å, DI 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se usaron las columnas PSS-SDV, 5 μ , 10³ así como 10⁵ y 10⁶ con en cada caso DI 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras ascendía a 4 g/l, la cantidad de flujo 1,0 ml por minuto. Se midió frente a patrón de poliestireno.

REIVINDICACIONES

1. Lámina rotulable por láser que comprende

- 5 - una capa de contraste a base de una composición de laca de acrilato curada y
- una capa de grabado dispuesta por encima de la capa de contraste,

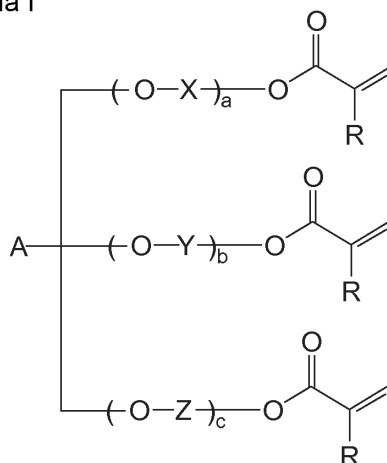
en la que la composición de laca de acrilato curada se basa en una composición que comprende

- 10 ○ del 30 % al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A;
- del 0 % al 20 % en peso de un monómero trifuncional B;
- del 1 % al 30 % en peso de un monómero difuncional C;
- así como del 2 % al 40 % en peso de un pigmento colorante.

15 2. Lámina rotulable por láser de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el oligómero trifuncional A se selecciona del grupo de los tri(met)acrilatos de poliuretano y tri(met)acrilatos de poliéster.

3. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, en la que el monómero trifuncional B se selecciona del grupo que está constituido por tri(met)acrilatos de glicerol propoxilados y etoxilados de fórmula general I o mezclas de los mismos

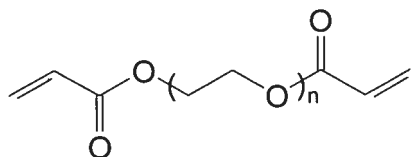
Fórmula I



25 en la que R en la fórmula I representa hidrógeno o metilo; A es hidrógeno o un grupo etilo; X, Y y Z en cada caso independientemente entre sí representan una unidad de propileno o etileno; y a, b y c en cada caso independientemente entre sí son un número entero de 1 a 4, y a+b+c representa un número entre 3 y 12.

30 4. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que el monómero difuncional C se selecciona del grupo de los diacrilatos de etilenglicol de fórmula general (II)

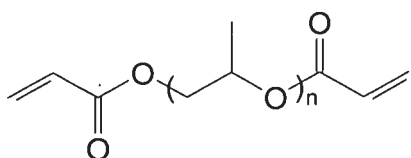
Fórmula II



y de los diacrilatos de propilenglicol de fórmula general (III)

35

Fórmula III



o mezclas de los mismos,
en la que n en las fórmulas (II) y (III) en cada caso independientemente entre sí representa un número entero entre 1 y 15.

- 5 5. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en la que la composición, en la que se basa la composición de laca de acrilato, comprende del 50 % al 60 % en peso del oligómero trifuncional A, del 5 % al 15 % en peso del monómero trifuncional B así como del 5 % al 15 % en peso del monómero difuncional C.
- 10 6. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que por debajo de la capa de contraste está dispuesta una capa de masa adhesiva.
7. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la lámina se encuentra en forma de una etiqueta.
- 15 8. Lámina rotulable por láser de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el oligómero trifuncional A es un oligómero con tres unidades de (met)acrilato insaturadas y un peso molecular promediado en número, M_n , de 1000 a 5000 g/mol; en la que el monómero trifuncional B es un monómero con tres unidades de (met)acrilato insaturadas y un peso molecular de 300 a 1000 g/mol; y en la que el monómero difuncional C es un monómero con dos unidades de acrilato insaturadas por molécula y un peso molecular de 100 a 1000 g/mol.
- 20 9. Procedimiento para la fabricación de una lámina rotulable por láser, que comprende las siguientes etapas:
 - i) facilitar una lámina de soporte;
 - 25 ii) aplicar una capa de grabado sobre la lámina de soporte;
 - iii) aplicar una composición de laca de acrilato sobre la capa de grabado;basándose la composición de laca de acrilato en una composición que comprende del 30 % al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A, del 0 % al 20 % en peso de un monómero trifuncional B; del 1 % al 30 % en peso de un monómero difuncional C; así como del 2 % al 40 % en peso de un pigmento colorante
- 30 iv) curar la composición de laca de acrilato para obtener una capa de contraste;
- v) opcionalmente aplicar una masa adhesiva sobre la capa de contraste así como cubrir la masa adhesiva con un papel separador o revestimiento antiadhesivo;
- vi) y retirar la lámina de soporte.