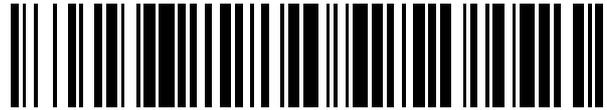


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 750 874**

51 Int. Cl.:

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/30 (2006.01)

G09F 3/00 (2006.01)

G09F 3/10 (2006.01)

C09J 7/24 (2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.08.2017** **E 17188466 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2019** **EP 3450163**

54 Título: **Películas acrílicas frágiles y etiquetas de prevención de falsificación que comprenden las mismas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
27.03.2020

73 Titular/es:

**RÖHM GMBH (100.0%)
Dolivostrasse 17
64293 Darmstadt, DE**

72 Inventor/es:

**SEYOUM, GHIRMAY;
PARUSEL, MARKUS;
BIRTH, DETLEF;
PACHMANN, JÜRGEN;
DICKHAUT, GÜNTHER;
MUSCI, GIROLAMO;
GUÉNANTEN, CLAUDE y
RODRIGUES, HAROLDO**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 750 874 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

Películas acrílicas frágiles y etiquetas de prevención de falsificación que comprenden las mismas

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a películas acrílicas frágiles hechas a partir de poli((met)acrilato de alquilo) modificado por impacto y a etiquetas de prevención de falsificación que comprenden estas películas. Las películas pueden prepararse ventajosamente mediante extrusión y, dependiendo del propósito deseado, pueden diseñarse para ser translúcidas o totalmente no transparente, por ejemplo, blancas. De manera ideal, las películas acrílicas frágiles y las etiquetas de prevención de falsificación que comprenden estas películas no tienen puntos de rotura previstos tales como rajaduras, perforación etc. Por tanto, las etiquetas de prevención de falsificación de la presente invención pueden encontrar uso en documentos, tales como tarjetas con chip o pasaportes, por ejemplo, en etiquetas de prevención de falsificación, viñetas de peaje, para la prevención del robo de productos o como etiquetas de precio. Adicionalmente, a diferencia de otros materiales empleados comúnmente para este propósito, las etiquetas de prevención de falsificación de la presente invención tienen una excelente estabilidad a la intemperie y, en particular, una estabilidad a UV destacada.

20 Técnica anterior

Las etiquetas de prevención de falsificación, también conocidas como etiquetas de seguridad o etiquetas antifalsificación, se conocen en la técnica anterior. Normalmente, su resistencia de unión a un sustrato etiquetado es alta en comparación con la resistencia (resistencia a la flexión o resistencia al rasgado) de la propia etiqueta. Por tanto, de manera ideal, tales etiquetas no pueden pelarse del artículo etiquetado sin destruir la etiqueta.

Las etiquetas de prevención de falsificación que no pueden retirarse sin destruirse se usan en diversas áreas de aplicación tal como el aseguramiento de documentos, tales como de tarjetas con chip, pasaportes, viñetas de peaje, etiquetas para asegurar productos frente al robo, o etiquetas de precio. Una tarjeta con chip de la técnica anterior típica consiste en hasta 12 partes individuales, que se ensamblan y se programan en hasta 30 etapas de proceso independientes. En tales operaciones, la capa de soporte, la capa que tiene una banda magnética, y un laminado independiente se aplican para cada función. Normalmente, se necesitan una o más capas para realizar una protección adecuada frente a la intemperie, protección frente al arañado y protección frente a UV. En una capa posterior, se aplica una capa de seguridad que no puede retirarse sin destruirse para conseguir seguridad antifalsificación. Finalmente, la impresión se encuentra a menudo en una capa externa independiente, dado que las otras capas mencionadas anteriormente son difíciles de imprimir.

Las etiquetas de la técnica anterior aplicadas como viñetas de peaje para su unión adhesiva a lunas de vidrio, comprenden generalmente una capa de soporte opcionalmente imprimible hecha de PET, PVC, PE o BOPP. Es necesaria una segunda capa laminada sobre esta capa usando un adhesivo sensible a la presión en un lado visible, para la estabilización con respecto a la intemperie. Esta segunda capa está compuesta generalmente de policarbonatos, PET o PVC. Dado que las capas de esta clase tienen que poseer una fragilidad limitada, en particular para un procesamiento mejorado, estas etiquetas tienen que estar estructuradas adicionalmente, por medio de incisiones o perforaciones, para garantizar que no puedan retirarse sin destruirse.

También se conocen etiquetas de prevención de falsificación hechas de películas de PVC puro, especialmente en forma de películas blancas. Estas películas tienen una resistencia al rasgado inicial de manera deseable baja. Sin embargo, desgraciadamente las películas de PVC tienen una resistencia relativamente alta a la propagación de la rasgadura. Esto significa que la película de PVC pueden, en ciertas circunstancias, pelarse del sustrato etiquetado por parte de una persona no autorizada solo con un rasgado menor, apenas perceptible.

Dado que las etiquetas de prevención de falsificación son altamente frágiles, su fabricación y manipulación a escala industrial es significativamente más difícil que la fabricación y manipulación de etiquetas autoadhesivas comunes. Por ejemplo, si una película, por ejemplo una película de poli((met)acrilato de alquilo) para su uso en etiquetas de prevención de falsificación se fabrica mediante extrusión, la manipulación y el uso de tal película se vuelven problemáticos, dado que puede fácilmente romperse o rasgarse.

Para superar este problema, el documento US 6.280.835 sugiere preparar películas acrílicas frágiles recubriendo una lámina de poli(tereftalato de etileno) usada como soporte con una mezcla líquida que se obtiene disolviendo una resina acrílica termoplástica en un disolvente adecuado y mezclándolo con una carga inorgánica. Por tanto, se evita la etapa de extrusión y la película de poli(tereftalato de etileno) proporciona el material de múltiples capas resultante con una estabilidad mecánica adecuada. Adicionalmente, los residuos de disolvente en la película resultante actúan como plastificantes, convirtiendo de ese modo la película en más flexible.

Un problema técnico adicional resulta del hecho que las etiquetas se fabrican normalmente a partir de un suministro de etiqueta que comprende una capa vista (cara de impresión), una capa de adhesivo, por ejemplo un adhesivo sensible a la presión (PSA), adherida a la capa vista, opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible y una

capa de soporte adherida de manera retirable a la capa adhesiva o a la capa de recubrimiento desprendible. El suministro de etiqueta se proporciona generalmente en forma de un rollo. Las etiquetas individuales se producen habitualmente mediante el troquelado (corte suave) de la capa vista y la capa de PSA, y retirando entonces la matriz residual circundante, dejando las etiquetas individuales adheridas al revestimiento desprendible. Dado que el material de la capa vista es altamente frágil, la retirada de la matriz residual se vuelve altamente problemática dado que puede fácilmente romperse o rasgarse.

Los procesos de fabricación típicos para etiquetas se ejecutan a velocidades de al menos 25 m/min o incluso superiores. A medida que aumenta la velocidad, el proceso se vuelve menos estable y aumenta el riesgo de que la matriz residual se rompa o se rasgue tras la retirada. Sin embargo, ralentizar el proceso o aumentar la anchura de alma de la matriz residual para permitir una mejor retirada de la matriz residual daría como resultado una desventaja de coste significativa, pérdida de eficiencia y puede ser frecuentemente ineficaz.

El documento WO 2016/156137 A1 describe etiquetas de prevención de falsificación que tienen una alta transparencia y que comprenden películas de poli(met)acrilato. Estas etiquetas tienen una buena estabilidad a la intemperie y son adecuadas para su uso en documentos tales como pasaportes, etiquetas de prevención de falsificación, viñetas de peaje, etiquetas de precio, etc. Los inventores notifican que las películas de poli(met)acrilato tienen el mejor rendimiento cuando comprenden no más del 10% en peso de un modificador del impacto. Desgraciadamente, nuestros estudios posteriores mostraron que en algunos casos, en particular en presencia de una cantidad considerable de cargas inorgánicas, un contenido tan bajo de modificadores del impacto puede volverse problemático durante la fabricación de la etiquetas, si el proceso para la fabricación de tales etiquetas implica una etapa de corte suave (troquelado). En estas circunstancias, la matriz residual puede en ocasiones romperse o rasgarse tras la retirada si el proceso se ejecuta a una velocidad alta.

En principio, los problemas asociados con la rotura o el rasgado de la matriz residual pueden mitigarse al menos parcialmente aumentando las distancias entre etiquetas individuales, es decir la anchura de alma de la matriz residual. Sin embargo, esto aumentaría inevitablemente la cantidad de residuo generado durante la fabricación de etiquetas y disminuiría la eficiencia del proceso. Por tanto, tal enfoque no sería factible dese los puntos de vista económico y medioambiental.

Problema

A la luz de la técnica anterior, el problema abordado por la presente invención era proporcionar una película frágil que pueda emplearse ventajosamente para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación a escala industrial. En particular, tal película debe ser adecuada para un proceso rentable en el que las etiquetas individuales se produzcan mediante el corte suave de la capa vista y la capa de PSA y posteriormente se retire la matriz residual circundante, dejando las etiquetas individuales adheridas a la capa de soporte.

Más particularmente, el problema abordado por la presente invención era proporcionar una película frágil para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación que posean una baja resistencia inicial al rasgado, una baja resistencia a la propagación de la rasgadura y un trayecto de rasgado corto para facilitar una rotura completa de la película durante un intento de retirarla de manera no autorizada, pero pueda producirse y procesarse sin rasgado.

En su aspecto adicional, la presente invención abordó el problema de proporcionar etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas que puedan fabricarse de una manera altamente eficiente, sean imprimibles y adecuadas para un uso exterior a largo plazo.

Finalmente, la presente invención abordó el problema de desarrollar un proceso seguro y rentable para la fabricación de la película frágil descrita anteriormente y de las etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas que comprenden la misma.

Solución

La presente invención se define en las reivindicaciones independientes. Realizaciones preferidas de la invención se exponen en las reivindicaciones dependientes.

La presente invención se basa en un hallazgo sorprendente de que el comportamiento de una película acrílica frágil durante un proceso de troquelado (corte suave), seguido por la separación de la matriz residual, depende enormemente de la relación entre la cantidad de modificador del impacto y la cantidad de la carga inorgánica en la película. En particular, los inventores han encontrado sorprendentemente que las películas de poli((met)acrilato de alquilo), en las que el contenido de uno o varios modificadores del impacto n_{im} , expresado en % en peso basado en el peso total de la película, se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5 * n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

siendo n_i el contenido de una o varias cargas inorgánicas, expresado en % en peso basado en el peso total de la película,

son particularmente adecuadas para el procesamiento mediante un proceso de corte suave. Por tanto, pueden fabricarse ventajosamente etiquetas de prevención de falsificación que comprenden la película de la presente invención tras emplear una etapa en la que se producen etiquetas individuales mediante corte suave, y posteriormente se retira la matriz residual circundante, dejando las etiquetas individuales adheridas al revestimiento desprendible. No tiene lugar una rotura no deseada de la matriz residual, incluso a velocidades de ejecución de al menos 25 m/min o incluso superiores.

En la presente solicitud, el contenido de uno o varios modificadores del impacto n_{im} es el contenido de modificadores del impacto puros. En el caso de varios modificadores del impacto particulados n_{im} es el contenido de partículas de modificadores del impacto puros. Por tanto, si los modificadores del impacto correspondientes son partículas de caucho, n_{im} es el contenido de las partículas de caucho en la película de poli((met)acrilato de alquilo). Si los modificadores del impacto correspondientes son partículas de núcleo-envuelta o núcleo-envuelta-envuelta, n_{im} es el contenido de las partículas enteras en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

Por tanto, un aspecto de la presente invención se refiere a una etiqueta de prevención de falsificación que comprende una película de poli((met)acrilato de alquilo), en la que la película de poli((met)acrilato de alquilo) comprende:

desde el 30,0% en peso hasta el 92,5% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);

desde el 2,5% en peso hasta el 40,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;

desde el 5,0% en peso hasta el 40,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y los modificadores del impacto es de desde el 60,0% en peso hasta el 95,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5 \cdot n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso de la película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se especificó anteriormente en una etiqueta de prevención de falsificación.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación una etiqueta de prevención de falsificación usando la película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se especificó anteriormente.

Todavía, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una etiqueta de prevención de falsificación que comprende la película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se especificó anteriormente.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un laminado 4 para la fabricación de una etiqueta de prevención de falsificación, comprendiendo el laminado al menos las siguientes capas:

- una capa que consiste en una película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida 6 tal como se especificó anteriormente, y
- una capa de revestimiento 5 que tiene preferiblemente una resistencia al rasgado inicial, medida según la norma ASTM D1004-13, de desde 50 N hasta 500 N.

En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere al uso del laminado anterior para la fabricación de una etiqueta de prevención de falsificación.

Todavía, en un aspecto adicional, la presente invención se refiere a una etiqueta de prevención de falsificación, caracterizada porque la etiqueta de prevención de falsificación comprende al menos las siguientes capas en el orden establecido:

- 5 a) una capa 6 que consiste en una película de poli((met)acrilato de alquilo);
 b) una capa adhesiva 7;
 c) opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible 8, y
10 d) una capa de soporte 9;

en la que la etiqueta de prevención de falsificación tiene un grosor de entre 50 µm y 300 µm.

15 En aún un aspecto adicional, la presente invención se refiere a un proceso para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación tal como se especificó anteriormente, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

- 20 i) extrusión de una película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se definió anteriormente en una extrusora, obteniéndose la película de poli((met)acrilato de alquilo); y
ii) unir una capa de revestimiento a la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la etapa i) aguas abajo de la extrusora, obteniéndose un laminado;
25 iii) unir una capa adhesiva, opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible y una capa de soporte sobre el laminado de la etapa ii), obteniéndose un suministro de etiqueta;
iv) realizar un corte suave del suministro de etiqueta obtenido en la etapa iii) y retirar la matriz residual resultante, obteniéndose una pluralidad de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas individuales en una capa
30 de soporte.

Finalmente, la invención se refiere al uso de las etiquetas de prevención de falsificación para la fabricación de tarjetas con chip, documentos, etiquetas de prevención de falsificación, otras etiquetas o etiquetas de precio.

35 Breve descripción de los dibujos

- Fig. 1 representación esquemática de un suministro de etiqueta sin fin 1 tras un proceso de corte suave. En una etapa de proceso posterior, la matriz residual 3 se retira de la capa de soporte dejando de ese modo una pluralidad de etiquetas individuales de prevención de falsificación 2 unidas a la capa de soporte.
40 Fig. 2 vista lateral de un laminado 4 para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación que comprenden la capa de revestimiento 5 y la capa que consiste en la película de poli((met)acrilato de alquilo) 6.
45 Fig. 3 vista lateral de una etiqueta de prevención de falsificación 2 que comprende al menos las siguientes capas:
a) una capa que consiste en la película de poli((met)acrilato de alquilo) 6;
b) una capa adhesiva 7;
50 c) opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible 8, y
d) una capa de soporte 9.

55 Descripción detallada

La película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención tiene la siguiente composición:

- 60 desde el 30,0% en peso hasta el 92,5% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);
desde el 2,5% en peso hasta el 40,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;
desde el 5,0% en peso hasta el 40,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;
65 desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

5 en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto es de desde el 60,0% en peso hasta el 95,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5 * n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

10

$$\text{preferiblemente } 0,55 * n_f \leq n_{im} \leq 0,9 * n_f$$

$$\text{más preferiblemente } 0,6 * n_f \leq n_{im} \leq 0,8 * n_f$$

15 siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

Como apreciará fácilmente un experto en la técnica, las cantidades de

20

- un poli((met)acrilato de alquilo);
- uno o varios modificadores del impacto;
- una o varias cargas inorgánicas;
- uno o varios absorbedores de UV; y
- uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo)

25

30 suman hasta el 100% en peso en total.

Además, los inventores han encontrado que el equilibrio entre la idoneidad para un proceso de fabricación que emplea una etapa de corte suave, seguido de una eliminación de matriz residual posterior, por un lado, y la capacidad de resistir a un intento no autorizado de pelar la etiqueta de prevención de falsificación del sustrato previsto, por otro lado, es particularmente ventajoso cuando la película de poli((met)acrilato de alquilo) comprende:

35

desde el 30,0% en peso hasta el 85,0% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);

desde el 5,0% en peso hasta el 35,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;

40

desde el 10,0% en peso hasta el 35,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

45

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto es de desde el 65,0% en peso hasta el 90,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

50

$$0,5 * n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

55

$$\text{preferiblemente } 0,55 * n_f \leq n_{im} \leq 0,9 * n_f$$

$$\text{más preferiblemente } 0,6 * n_f \leq n_{im} \leq 0,8 * n_f$$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

60

Además, las propiedades de la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención pueden incluso mejorarse adicionalmente si la película de poli((met)acrilato de alquilo) comprende:

65 desde el 30,0% en peso hasta el 77,5% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);

desde el 7,5% en peso hasta el 30,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;

desde el 15,0% en peso hasta el 30,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto es de desde el 70,0% en peso hasta el 85,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5 * n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

preferiblemente $0,55 * n_f \leq n_{im} \leq 0,9 * n_f$

más preferiblemente $0,6 * n_f \leq n_{im} \leq 0,8 * n_f$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

En aún una realización incluso más preferida, la película de poli((met)acrilato de alquilo) puede comprender:

desde el 30,0% en peso hasta el 70,0% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);

desde el 10,0% en peso hasta el 25,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;

desde el 20,0% en peso hasta el 25,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto es de desde el 75,0% en peso hasta el 80,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5 * n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

preferiblemente $0,55 * n_f \leq n_{im} \leq 0,9 * n_f$

más preferiblemente $0,6 * n_f \leq n_{im} \leq 0,8 * n_f$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

Película de poli((met)acrilato de alquilo)

Normalmente, la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención consiste en una única capa, es decir es una película monocapa. Tales películas pueden fabricarse mediante métodos conocidos por un experto en la técnica, tal como recubrimiento por disolución, colado o extrusión, siendo la extrusión particularmente preferible en términos de alta productividad y propiedades ventajosas de la película resultante. Sorprendentemente, a pesar de que la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención es altamente frágil, la película puede fabricarse convenientemente mediante extrusión y, por ejemplo, almacenarse posteriormente para su envío a un cliente o usarse inmediatamente para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación.

Para servir para el propósito deseado de una manera óptima, la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención tiene preferiblemente una resistencia al rasgado inicial de desde 0,1 N hasta 30,0 N, preferiblemente desde 1,0 N hasta 15,0 N. Aunque la película que tiene una resistencia al rasgado inicial menor de

0,1 N todavía sería adecuada para su uso según la presente invención, sería necesario prestar gran atención durante su fabricación y manipulación, dado que la película puede rasgarse fácilmente.

Por otro lado, aunque la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención que tiene una resistencia al rasgado inicial de más de 30,0 N es altamente adecuada para el proceso de fabricación de etiquetas de prevención de falsificación, el uso de etiquetas de prevención de falsificación con una fragilidad tan baja podría conllevar un riesgo aumentado de que tal etiqueta pueda retirarse usando una cuchilla afilada delgada (por ejemplo, una cuchilla de afeitarse) del sustrato etiquetado originalmente y posteriormente volver a unirse sobre un sustrato diferente. Por tanto, desde el punto de vista de tener un buen equilibrio entre la propiedad para manipulación y fragilidad, la resistencia al rasgado inicial está preferiblemente en el intervalo de desde 1,0 N hasta 15,0 N. La resistencia al rasgado inicial de la película de poli((met)acrilato de alquilo) puede medirse mediante un método común conocido por un experto en la técnica tal como el método descrito en la norma ASTM D1004-13 y se mide normalmente en la dirección de extrusión.

Además, para garantizar un equilibrio óptimo entre la procesabilidad de la película de poli((met)acrilato de alquilo) y la capacidad de las etiquetas de prevención de falsificación finales de resistir intentos de retirada no autorizados, es preferible que la película de poli((met)acrilato de alquilo) tenga un alargamiento de rotura que oscile entre el 0,5% y el 15%, prefiriéndose particularmente un alargamiento de rotura que oscile entre el 1,0% y el 5,0%. Si el alargamiento de rotura es menor del 0,5%, la flexibilidad es excesivamente pequeña, la manipulación de la película se vuelve difícil y debe tenerse gran cuidado durante la fabricación para evitar dañar la película. En estas circunstancias, puede ser necesario ejecutar el proceso de fabricación a una velocidad menor. Por otro lado, cuando el alargamiento de rotura supera el 15,0%, la fragilidad de la película tiende a disminuir. Por tanto, durante un intento por retirar la etiqueta de prevención de falsificación con una cuchilla afilada delgada una deformación mecánica menor de la película (es decir de menos del 15%) puede no conducir necesariamente a su rotura completa. Esto aumenta el riesgo de que un individuo experto en la técnica y con experiencia usando una herramienta suficientemente delgada y afilada pueda tener éxito retirando la etiqueta de prevención de falsificación del sustrato original (por ejemplo, un pasaporte) con el fin de volver a unirlo a un objeto diferente. El alargamiento de rotura de la película de poli((met)acrilato de alquilo) puede medirse mediante un método común conocido por un experto en la técnica tal como el descrito en la norma ASTM D1004-13.

En una realización preferida, la resistencia al rasgado inicial de la película de poli((met)acrilato de alquilo) es al menos 10 veces más alta, preferiblemente al menos 50 veces más alta, incluso más preferiblemente al menos 100 veces más alta que la resistencia a la propagación de la rasgadura. Esto es particularmente ventajoso y garantiza que incluso una rotura de película menor que se produzca durante un intento no autorizado para retirar la etiqueta de prevención de falsificación de un sustrato se propague rápidamente por toda la etiqueta y dé como resultado una destrucción de la etiqueta completa. Esto reduce adicionalmente el riesgo de una retirada de etiqueta no autorizada. De manera ideal, la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiene una resistencia a la propagación de la rasgadura de desde 0,01 N hasta 1,0 N, más preferiblemente de desde 0,02 N hasta 0,2 N. La resistencia a la propagación de la rasgadura puede medirse según la norma ASTM D1938-14 y se mide normalmente en la dirección de extrusión.

Hablando en general, las películas de PMMA comerciales usadas como películas de protección frente a la intemperie tienen normalmente un alargamiento de rotura de entre el 50% y el 100%. Para el experto en la técnica es sorprendente que puedan usarse películas que tengan un alargamiento de rotura significativamente menor como etiquetas de prevención de falsificación sin ninguna perforación ni corte. Con poco esfuerzo y complejidad, el experto en la técnica puede fijar el alargamiento de rotura dentro del intervalo según la invención. También hay diversos factores de influencia que, al variarse, permiten al experto en la técnica influir en el alargamiento de rotura en la dirección deseada.

Los principales factores de influencia son las cantidades de modificadores del impacto y cargas. Más particularmente, un aumento en la concentración de los modificadores del impacto aumenta también el alargamiento de rotura, y así cantidades muy pequeñas o la ausencia completa de modificadores del impacto contribuyen a un alargamiento de rotura según la invención.

El grosor de la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención está preferiblemente en el intervalo de 15 μm a 120 μm . Cuando el grosor es menor de 15 μm , debe tenerse un gran cuidado durante la fabricación y manipulación de la película para evitar su rotura. Por otro lado, cuando el grosor de película supera los 120 μm , su estabilidad mecánica es bastante alta y esto, de nuevo, aumenta el riesgo de que la película no se rompa durante un intento de una retirada de etiqueta no autorizada. Adicionalmente, un alto grosor de película dará como resultado un alto grosor de la etiqueta de prevención de falsificación que comprende la misma, lo que puede resultar desventajoso por motivos estéticos u otros. Desde el punto de vista de tener un buen equilibrio entre la manipulación y la lisura, el grosor de la película de poli((met)acrilato de alquilo) está preferiblemente en el intervalo de 30 μm a 90 μm , prefiriéndose incluso más un intervalo de 40 μm a 75 μm .

Poli((met)acrilatos de alquilo)

Tal como ya se ha mencionado anteriormente, la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención comprende desde el 30,0% en peso hasta el 92,5% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo), basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo).

Los poli((met)acrilatos de alquilo) se obtienen habitualmente mediante polimerización de radicales libres de mezclas que comprenden normalmente un (met)acrilato de alquilo, normalmente metacrilato de metilo (a), y al menos un (met)acrilato adicional (b). Estas mezclas comprenden generalmente al menos el 50% en peso, preferiblemente al menos el 60% en peso, de manera particularmente preferible al menos el 80% en peso e incluso más preferiblemente al menos el 90% en peso, basado en el peso de los monómeros, de metacrilato de metilo (a). La cantidad de metacrilato de metilo (a) usada generalmente es de desde el 50,0% en peso hasta el 99,9% en peso, preferiblemente desde el 80,0% en peso hasta el 99,0% en peso y de manera particularmente preferible desde el 90,0% en peso hasta el 99,0% en peso, basado en el peso de monómeros.

Estas mezclas para la producción de poli((met)acrilatos de alquilo) también pueden comprender otros (met)acrilatos (b) copolimerizables con metacrilato de metilo (a). El término "(met)acrilato" tal como se usa en el presente documento pretende abarcar metacrilatos, acrilatos y mezclas de los mismos. Los (met)acrilatos pueden derivarse de alcoholes saturados, por ejemplo, acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de pentilo y (met)acrilato de 2-etilhexilo; o de alcoholes insaturados, por ejemplo, (met)acrilato de oleílo, (met)acrilato de 2-propinilo, (met)acrilato de alilo, (met)acrilato de vinilo; y también (met)acrilatos de arilo, tales como (met)acrilato de bencilo o (met)acrilato de fenilo, (met)acrilatos de cicloalquilo, tales como (met)acrilato de 3-vinilciclohexilo, (met)acrilato de bornilo; (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3,4-dihidroxibutilo, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxi propilo; di(met)acrilatos de glicol, tales como (met)acrilato de 1,4-butanodiol, (met)acrilatos de éter-alcoholes, por ejemplo, (met)acrilato de tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de viniloxietoxietilo; amidas y nitrilos de ácido (met)acrílico, por ejemplo, *N*-(3-dimetilaminopropil)(met)acrilamida, *N*-(dietilfosfono)-(met)acrilamida, 1-metacriloilamido-2-metil-2-propanol; metacrilatos que contienen azufre, tales como (met)acrilato de etilsulfonietilo, (met)acrilato de 4-tiocianatobutilo, (met)acrilato de etilsulfonietilo, (met)acrilato de tiocianatometilo, (met)acrilato de metilsulfonilmetilo, sulfuro de bis((met)acriloiloxietilo); (met)acrilatos polifuncionales, tal como tri(met)acrilato de trimetiloilpropano.

La cantidad de los comonómeros (met)acrílicos (b) usados generalmente es de desde el 0,1% en peso hasta el 50,0% en peso, preferiblemente desde el 1,0% en peso hasta el 20,0% en peso y de manera particularmente preferible desde el 1,0% en peso hasta el 10,0% en peso, basado en el peso de monómeros, y los compuestos en este caso pueden usarse individualmente o en forma de una mezcla.

La reacción de polimerización se inicia generalmente mediante iniciadores de radicales libres conocidos. Entre los iniciadores preferidos están, entre otros, los iniciadores azoicos ampliamente conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, AIBN y 1,1-azobisciclohexanocarbonitrilo, y peroxicompuestos, tales como peróxido de metiletilcetona, peróxido de acetilacetona, peróxido de dilaurilo, 2-etilperhexanoato de terc-butilo, peróxido de cetona, peróxido de metilisobutilcetona, peróxido de ciclohexanona, peróxido de dibenzoílo, peroxibenzoato de terc-butilo, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, 2,5-bis(2-etilhexanoilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2-etilperoxihexanoato de terc-butilo, 3,5,5-trimetilperoxihexanoato de terc-butilo, peróxido de dicumilo, 1,1-bis(terc-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-bis(terc-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, hidroperóxido de cumilo, hidroperóxido de terc-butilo, peroxidicarbonato de bis(4-terc-butilciclohexilo), mezclas de dos o más de los compuestos mencionados anteriormente entre sí y mezclas de los compuestos mencionados anteriormente con compuestos que no se han mencionado pero que pueden formar igualmente radicales libres.

Las composiciones que deben polimerizarse pueden comprender no solo el metacrilato de metilo (a) y los (met)acrilatos (b) descritos anteriormente sino también otros monómeros insaturados que son copolimerizables con metacrilato de metilo y con los (met)acrilatos mencionados anteriormente. Entre estos están, entre otros, 1-alquenos, tales como 1-hexeno, 1-hepteno; alquenos ramificados, tales como vinilciclohexano, 3,3-dimetil-1-propeno, 3-metil-1-diisobutileno, 4-metil-1-penteno; acrilonitrilo; ésteres vinílicos, tales como acetato de vinilo; estireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en la cadena lateral, por ejemplo, α -metilestireno y α -etilestireno, estirenos sustituidos que tienen un sustituyente alquilo en el anillo, por ejemplo, viniltolueno y *p*-metilestireno; estirenos halogenados, tales como monocloroestirenos, dicloroestirenos, tribromoestirenos y tetrabromoestirenos; compuestos de vinilo heterocíclicos, tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina, 3-etil-4-vinilpiridina, 2,3-dimetil-5-vinilpiridina, vinilpirimidina, vinilpiperidina, 9-vinilcarbazol, 3-vinilcarbazol, 4-vinilcarbazol, 1-vinilimidazol, 2-metil-1-vinilimidazol, *N*-vinilpirrolidona, 2-vinilpirrolidona, *N*-vinilpirrolidina, 3-vinilpirrolidina, *N*-vinilcaprolactama, *N*-vinilbutirolactama, viniloxolano, vinilfurano, viniltiofeno, viniltiolano, viniltiazoles y viniltiazoles hidrogenados, viniloxazoles y viniloxazoles hidrogenados; vinil éteres e isoprenil éteres; derivados de ácido maleico, tales como anhídrido maleico, anhídrido metilmaleico, maleimida, metilmaleimida; y dienos, tal como divinilbenceno.

La cantidad de estos comonómeros (c) usados generalmente es de desde el 0,0% en peso hasta el 10,0% en peso, preferiblemente desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso y de manera particularmente preferible desde el 0,0%

en peso hasta el 2,0% en peso, basado en el peso de monómeros, y los compuestos en este caso pueden usarse individualmente o en forma de una mezcla.

Se da preferencia adicional a poli((met)acrilatos de alquilo) que pueden obtenerse mediante la polimerización de una composición que tiene, como constituyentes polimerizables:

(a) desde el 50,0% en peso hasta el 99,9% en peso de metacrilato de metilo,

(b) desde el 0,1% en peso hasta el 50,0% en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4,

(c) desde el 0,0% en peso hasta el 10,0% en peso de monómeros copolimerizables con los monómeros (a) y (b).

En aún una realización adicional, se da preferencia a poli((met)acrilatos de alquilo) compuestos por desde el 85,0% en peso hasta el 99,5% en peso de metacrilato de metilo y desde el 0,5% en peso hasta el 15,0% en peso de acrilato de metilo, basándose las cantidades en este caso en el 100% en peso de los constituyentes polimerizables. Copolímeros particularmente ventajosos son aquellos que pueden obtenerse mediante la copolimerización de desde el 90,0% en peso hasta el 99,5% en peso de metacrilato de metilo y desde el 0,5% en peso hasta el 10,0% en peso de acrilato de metilo, basándose las cantidades en el 100% en peso de los constituyentes polimerizables. Por ejemplo, los poli((met)acrilatos de alquilo) pueden comprender el 91,0% en peso de metacrilato de metilo y el 9,0% en peso de acrilato de metilo, el 96,0% en peso de metacrilato de metilo y el 4,0% en peso de acrilato de metilo o el 99,0% en peso de metacrilato de metilo y el 1,0% en peso de acrilato de metilo. Los puntos de reblandecimiento Vicat VSP (norma ISO 306:2013, método B50) de dichos poli((met)acrilatos de alquilo) son normalmente de al menos 90°C, preferiblemente desde 95°C hasta 112°C.

La masa molar promedio en peso M_w de los poli((met)acrilatos de alquilo) empleados está habitualmente por encima de 80 000 g/mol, determinada por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC con referencia a PMMA como patrón de calibración, como para todas las determinaciones de M_w en el PMMA de matriz y THF como eluyente), más preferiblemente $\geq 120 000$ g/mol. Para los propósitos de la invención, es posible conseguir películas de propiedades mecánicas incluso mejor equilibradas si la masa molar promedio en peso M_w de poli((met)acrilatos de alquilo) está por encima de 140 000 g/mol.

La masa molar promedio en peso M_w de los poli((met)acrilatos de alquilo) está generalmente en el intervalo de desde 80 000 g/mol hasta 300 000 g/mol. Se obtienen propiedades mecánicas particularmente ventajosas de láminas con poli((met)acrilatos de alquilo) que tienen una masa molar promedio M_w en el intervalo de desde 80 000 g/mol hasta 200 000 g/mol, preferiblemente en el intervalo de desde 100 000 g/mol hasta 180 000 g/mol, más preferiblemente en el intervalo de desde 120 000 g/mol hasta 180 000 g/mol, en cada caso determinada por medio de GPC frente a patrones de calibración de PMMA y THF como eluyente.

En una realización particularmente preferida, el poli((met)acrilato de alquilo) tiene un peso molar promedio M_w de desde 80 000 g/mol hasta 200 000 g/mol y puede obtenerse mediante la polimerización de una composición cuyos constituyentes polimerizables comprenden, basado en el peso de la composición polimerizable:

(a) desde el 80,0% en peso hasta el 99,0% en peso de metacrilato de metilo, y

(b) desde el 1,0% en peso hasta el 20,0% en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4.

Modificadores del impacto

Los modificadores del impacto para su uso en la presente invención *per se* se conocen ampliamente y pueden tener diferentes composiciones químicas y diferentes arquitecturas de polímero. Los modificadores del impacto pueden ser reticulados o termoplásticos. Además, los modificadores del impacto pueden estar en forma particulada, como partículas de núcleo-envuelta o como partículas de núcleo-envuelta-envuelta. Normalmente, los modificadores del impacto particulados tienen un diámetro de partícula promedio de entre 20 nm y 500 nm, preferiblemente entre 50 nm y 450 nm, más preferiblemente entre 100 nm y 400 nm y lo más preferiblemente entre 150 nm y 350 nm. "Particulados" en este contexto significa modificadores del impacto reticulados que tienen generalmente una estructura de núcleo-envuelta o de núcleo-envuelta-envuelta. El diámetro de partícula promedio puede determinarse mediante un método conocido por un experto en la técnica, por ejemplo, mediante espectroscopía de correlación de fotones según la norma DIN ISO 13321:1996.

En el caso más simple, los modificadores del impacto particulados son partículas reticuladas obtenidas por medio de polimerización en emulsión, cuyo diámetro de partícula promedio está en el intervalo de desde 10 nm hasta 150 nm, preferiblemente desde 20 nm hasta 100 nm, en particular desde 30 nm hasta 90 nm. Estos están compuestos generalmente por al menos el 20,0% en peso, preferiblemente desde el 20,0% en peso hasta el 99,0% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de desde el 30,0% en peso hasta el 98,0% en peso de acrilato de butilo, y desde el 0,1% en peso hasta el 2,0% en peso, preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 1,0% en

5 peso de un monómero de reticulación, por ejemplo, un (met)acrilato polifuncional, por ejemplo, metacrilato de alilo y, si es apropiado, otros monómeros, por ejemplo, desde el 0,0% en peso hasta el 10,0% en peso, preferiblemente desde el 0,5% en peso hasta el 5,0% en peso, de metacrilatos de alquilo C₁-C₄, tales como acrilato de etilo o metacrilato de butilo, preferiblemente acrilato de metilo, u otros monómeros polimerizables vinílicamente, por ejemplo, estireno.

10 Los modificadores del impacto preferidos son partículas poliméricas que pueden tener una estructura de núcleo-envuelta de dos o tres capas y se obtienen mediante polimerización en emulsión (véanse, por ejemplo, los documentos EP-A 0 113 924, EP-A 0 522 351, EP-A 0 465 049 y EP-A 0 683 028). La presente invención requiere normalmente un diámetro de partícula promedio adecuado de estos polímeros en emulsión en el intervalo de desde 20 nm hasta 500 nm, preferiblemente entre 50 nm y 450 nm, más preferiblemente entre 150 nm y 400 nm y lo más preferiblemente entre 200 nm y 350 nm.

15 Una estructura de tres capas o de tres fases con un núcleo y dos envueltas puede prepararse tal como sigue. La envuelta (dura) más interna puede, por ejemplo, estar compuesta esencialmente de metacrilato de metilo, de pequeñas proporciones de comonómeros, por ejemplo, etilo acrilato, y de una proporción de agente de reticulación, por ejemplo, metacrilato de alilo. La envuelta (blanda) central puede, por ejemplo, estar compuesta de un copolímero que comprende acrilato de butilo y, si es apropiado, estireno, mientras que la envuelta (dura) más externa es esencialmente igual que el polímero de matriz, produciendo por tanto compatibilidad y buena unión a la matriz.

20 La proporción de poli(acrilato de butilo) en el núcleo o en la envuelta del modificador del impacto de una de núcleo-envuelta de dos o tres capas es decisiva para la acción de modificación del impacto y está preferiblemente en el intervalo de desde el 20,0% en peso hasta el 99,0% en peso, de manera particularmente preferible en el intervalo de desde el 30,0% en peso hasta el 98,0% en peso, incluso más preferiblemente en el intervalo de desde el 40,0% en peso hasta el 97,0% en peso, basado en el peso total del modificador del impacto.

25 Además de modificadores del impacto particulados que comprenden copolímeros de poli(acrilato de butilo), también es posible el uso de modificadores del impacto que comprenden siloxanos. Sin embargo, el uso de tales modificadores es menos ventajoso, porque su presencia en la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiende a ser desventajosa para la imprimibilidad de la película.

30 Los modificadores del impacto termoplásticos tienen un mecanismo de acción diferente al de los modificadores del impacto particulados. Generalmente están mezclados con el material de matriz. En el caso en el que se forman dominios, tal como se produce, por ejemplo, en el caso del uso de copolímeros de bloque, los tamaños preferidos para estos dominios, cuyo tamaño puede determinarse, por ejemplo, mediante microscopía electrónica, corresponden a tamaños preferidos para las partículas de núcleo-envuelta.

35 Hay diversas clases de modificadores del impacto termoplásticos. Un ejemplo de los mismos son TPU alifáticos (poliuretanos termoplásticos), por ejemplo, productos Desmopan® disponibles comercialmente de Covestro AG. Por ejemplo, los TPU Desmopan® WDP 85784A, WDP 85092A, WDP 89085A y WDP 89051D, todos los cuales tienen índices de refracción de entre 1,490 y 1,500, son particularmente adecuados como modificadores del impacto.

40 Una clase adicional de polímeros termoplásticos para su uso de acuerdo con la lámina de la presente invención como modificadores del impacto son los copolímeros de bloque de metacrilato-acrilato, especialmente TPE acrílico, que comprende copolímeros de tribloque de PMMA-poli-(acrilato de *n*-butilo)-PMMA, y que están disponibles comercialmente con el nombre de producto Kurarity® de Kuraray. Los bloques de poli-(acrilato de *n*-butilo) forman nanodominios en la matriz polimérica que tienen un tamaño de entre 10 nm y 20 nm.

45 Además de los modificadores del impacto termoplásticos descritos anteriormente, también es posible el uso de modificadores del impacto termoplásticos que comprenden PVDF. Sin embargo, el uso de tales modificadores es menos ventajoso, debido a que su presencia en la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiende a empeorar la imprimibilidad de la película.

50 Normalmente, el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto (denominado a continuación en el presente documento "poli((met)acrilato de alquilo) modificado por impacto") en la película de poli((met)acrilato de alquilo) es de desde el 60% en peso hasta el 95% en peso, más preferiblemente desde el 65,0% en peso hasta el 90,0% en peso, incluso más preferiblemente desde el 70,0% en peso hasta el 85,0% en peso, aún incluso más preferiblemente desde el 75,0% en peso hasta el 80,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo).

60 Cargas inorgánicas

65 La presencia de la carga inorgánica en la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la presente invención sirve para varios propósitos. Es debido a la presencia de cargas inorgánicas en las cantidades especificadas que la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiene una superficie rugosa con un aspecto no brillante y puede imprimirse fácilmente.

La impresión puede llevarse a cabo sustancialmente mediante cualquier método conocido en la técnica anterior tal como impresión láser, impresión por chorro de tinta, impresión flexográfica, impresión digital o serigrafía.

5 Además, la presencia de las cargas inorgánicas permite convertir la película de poli((met)acrilato de alquilo) para que tenga un color y grado de transparencia deseados. Por ejemplo, la presencia de dióxido de titanio en la película de poli((met)acrilato de alquilo) convertirá la película en blanca y sustancialmente no transparente.

10 Finalmente, tal como ya se ha explicado anteriormente, se encontró sorprendentemente que la cantidad de la carga inorgánica tiene un fuerte efecto sobre el comportamiento de la película durante su manipulación, en particular, el comportamiento de la matriz residual tras la etapa de corte suave durante la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación.

15 Para garantizar una buena manipulación de la película de poli((met)acrilato de alquilo) durante la preparación y su uso adicional en la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación, es de extrema importancia que el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) cumpla la siguiente relación:

$$0,5*n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

20 siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

25 Si el contenido de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) es menor de $0,5*n_f$ la película, en principio, todavía será adecuada para su uso en una etiqueta de prevención de falsificación. Sin embargo, ya no será posible producir una pluralidad de etiquetas individuales de prevención de falsificación unidas lado con lado a la capa de soporte mediante un proceso que implica el corte suave de la capa vista y la capa de PSA, y entonces retirar la matriz residual circundante, dejando la pluralidad de etiquetas individuales adheridas a la capa de soporte (revestimiento desprendible). Es probable que tales intentos den como resultado la rotura de la matriz residual.

30 Por otro lado, si el contenido de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) es mayor que el contenido de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo) n_f la fragilidad de la película será bastante baja. En consecuencia, el riesgo de una retirada no autorizada de la etiqueta de prevención de falsificación del sustrato original aumentará significativamente.

35 Además, para el propósito de conseguir un equilibrio incluso mejor entre la procesabilidad de la película de poli((met)acrilato de alquilo) y la sensibilidad de la etiqueta de prevención de falsificación resultante, es particularmente ventajoso que el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) cumpla la siguiente relación:

$$40 \quad 0,55*n_f \leq n_{im} \leq 0,9*n_f$$

45 siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

50 Además, para el propósito de conseguir un equilibrio incluso mejor entre la procesabilidad de la película de poli((met)acrilato de alquilo) y la sensibilidad de la etiqueta de prevención de falsificación resultante, es particularmente ventajoso que el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) cumpla la siguiente relación:

$$55 \quad 0,6*n_f \leq n_{im} \leq 0,8*n_f$$

60 siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

Las cargas inorgánicas para su uso en la presente invención no están limitadas particularmente y pueden, por ejemplo, seleccionarse de dióxido de titanio, sulfuro de cinc, sílice, sulfato de bario, trihidróxido de aluminio o carbonato de calcio o mezclas de los mismos.

65 De manera ideal, las cargas inorgánicas muestran un residuo en malla de 45 μ m de no más del 0,1% en peso, es decir sustancialmente ningún aglomerado con un tamaño de partícula mayor de 45 μ m está presente, lo que es altamente ventajoso para su uso según la presente invención. Esto permite distribuir la carga inorgánica en la matriz de la película de poli((met)acrilato de una manera particularmente homogénea sin estar presentes grandes aglomerados de carga, de modo que la película resultante muestra un aspecto visual sustancialmente uniforme y tiene propiedades mecánicas apropiadas. Hablando en general, la presencia de cantidades sustanciales de

aglomerados de carga mayores en la película es desventajosa, dado que tales aglomerados tienden a iniciar grietas en la película, reduciendo de ese modo la resistencia al rasgado inicial en una posición aleatoria de la película.

En una realización preferida, las cargas inorgánicas tienen un diámetro de partícula promedio en peso d_{50} que oscila entre 0,05 μm y 10,0 μm , más preferiblemente entre 0,1 μm y 5,0 μm , de manera particularmente preferible entre 0,1 μm y 1,0 μm , incluso más preferiblemente entre 0,1 μm y 0,5 μm . El diámetro de partícula promedio en peso d_{50} puede determinarse mediante un método conocido por un experto en la técnica, por ejemplo, mediante espectroscopía de correlación de fotones según la norma DIN ISO 13321:1996 tras usar un instrumento disponible comercialmente tal como N5 Submicron Particle Size Analyzer de Beckman Coulter Inc o SZ-10 Nanoparticle Analyzer de Horiba Scientific Ltd.

Para garantizar una buena dispersibilidad de partículas de carga inorgánica en el poli(met)acrilato, resulta ventajoso adicionalmente que la absorción de aceite de la carga inorgánica sea no inferior a 5 g/100 g de carga, preferiblemente no inferior a 10 g/100 g de carga y de manera particularmente preferible no inferior a 15 g/100 g de carga. Es ventajoso adicionalmente que la absorción de aceite de la carga inorgánica sea no superior a 100 g/100 g de carga, preferiblemente no superior a 70 g/100 g de carga y de manera particularmente preferible no superior a 50 g/100 g de carga. La absorción de aceite puede determinarse según la norma DIN EN ISO 787-5:1980.

Por ejemplo, si se desea una coloración blanca de la película, puede emplearse ventajosamente dióxido de titanio como carga. Puede usarse dióxido de titanio en forma de rutilo o anatasa, prefiriéndose particularmente el dióxido de titanio en forma de rutilo debido a su baja actividad fotocatalítica. Tal material pueden fabricarse mediante un proceso de cloruro y está disponible comercialmente de diversos proveedores tal como, por ejemplo, KRONOS TITAN GmbH (Leverkusen, Alemania).

Las cargas de dióxido de titanio adecuadas pueden ser con o sin modificaciones con óxidos insolubles en agua de aluminio, silicio, cinc u otros agentes; estos materiales reactivos se introducen específicamente para mejorar aquellas propiedades para las que se usa el pigmento. Las cargas de dióxido de titanio deben estar de manera ideal libres de extendedores tales como sulfato de bario, arcilla, silicato de magnesio, creta molida, etc. Se prefieren particularmente cargas de dióxido de titanio de tipos II, III y IV según la clasificación según la norma ASTM D476-15.

Absorbedores de UV y estabilizadores de UV

Los absorbedores de UV y los estabilizadores de UV se conocen ampliamente y se describen en detalle a modo de ejemplo en Hans Zweifel, *Plastics Additives Handbook*, Hanser Verlag, 5ª edición, 2001, pág. 141 y ss. Se entiende que los estabilizadores luminosos incluyen absorbedores de UV, estabilizadores de UV y eliminadores de radicales libres.

Los absorbedores de UV pueden derivarse a modo de ejemplo del grupo de las benzofenonas sustituidas, ésteres salicílicos, ésteres cinámicos, oxanilidas, benzoxazinonas, hidroxifenilbenzotriazoles, triazinas o malonato de bencilideno. Los representantes más conocidos de los estabilizadores de UV/eliminadores de radicales libres se proporcionan mediante el grupo de las aminas impedidas estéricamente (*hindered amina light stabilizer*, HALS).

Ventajosamente, la combinación de absorbedores de UV y estabilizadores de UV tal como se usa en la película de poli((met)acrilato de alquilo) está compuesta por los siguientes componentes:

- componente A: un absorbedor de UV de tipo benzotriazol,
- componente B: un absorbedor de UV de tipo triazina,
- componente C: un estabilizador de UV (compuesto HALS).

Los componentes individuales pueden usarse en forma de una sustancia individual o en una mezcla.

Ejemplos de absorbedores de UV de tipo benzotriazol (componente A) que pueden usarse son 2-(2-hidroxi-5-metilfenil)benzotriazol, 2-[2-hidroxi-3,5-di(α,α -dimetilbencil)fenil]-benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-butil-5-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-butilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-3,5-di-terc-amilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-terc-butilfenil)benzotriazol, 2-(2-hidroxi-3-sec-butil-5-terc-butilfenil)benzotriazol y 2-(2-hidroxi-5-terc-octilfenil)benzotriazol, fenol, 2,2'-metilen-bis[6-(2H-benzotriazol-2-il)-4-(1,1,3,3-tetrametilbutilo)].

Las cantidades usadas de los absorbedores de UV de tipo benzotriazol son de desde el 0,1% en peso hasta el 5,0% en peso, preferiblemente desde el 0,2% en peso hasta el 3,0% en peso y de manera muy particularmente preferible desde el 0,5% en peso hasta el 2,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo). También es posible usar mezclas de diferentes absorbedores de UV de tipo benzotriazol.

Los absorbedores de UV de tipo triazina (componente B) tal como 2-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)-5-hexiloxifenol, se usan preferiblemente en combinación con el componente A.

Configuración detallada de una línea usada preferiblemente para producir las películas de poli(met)acrilato usadas según la invención

La película de poli(met)acrilato usada según la invención se produce preferiblemente por medio de un proceso de extrusión. A diferencia de una película producida mediante un proceso de recubrimiento por disolución, una película de poli(met)acrilato extruida está sustancialmente libre de compuestos orgánicos volátiles tales como disolventes, lo que es altamente ventajoso por motivos toxicológicos y medioambientales.

Los componentes descritos anteriormente de la película de poli((met)acrilato de alquilo) pueden combinarse antes o incluso durante la etapa de extrusión.

Para la extrusión de la película de poli((met)acrilato de alquilo), puede usarse una línea que tiene al menos los siguientes componentes:

una extrusora,

una bomba de masa fundida,

una instalación de filtración de masa fundida opcional,

un elemento de mezclado estático opcional,

una boquilla de película plana,

un cilindro de pulido o rodillo enfriador, y

una bobinadora.

La extrusión de polímeros para dar películas se conoce ampliamente y se describe, por ejemplo, en Kunststoffextrusionstechnik II, Hanser Verlag, 1986, pág. 125 y ss.

En el método de la invención, una masa fundida caliente se extruye desde la boquilla de la extrusora sobre una línea de contacto entre dos rodillos de pulido o sobre un rodillo enfriador. La temperatura de fusión óptima depende, por ejemplo, de la composición de la mezcla y por tanto puede variar dentro de amplios intervalos. Las temperaturas preferidas de la composición de moldeo de PMMA hasta el punto de entrada de la boquilla están en el intervalo de desde 150 hasta 300°C, más preferiblemente en el intervalo de desde 180°C hasta 270°C y muy preferiblemente en el intervalo de desde 200°C hasta 260°C. La temperatura de los rodillos de pulido es preferiblemente menor de o igual a 150°C, más preferiblemente de entre 60°C y 140°C.

En una realización, la temperatura de la boquilla es mayor que la temperatura de la mezcla antes de la entrada de la boquilla. La temperatura de la boquilla se fija preferiblemente a 10°C, más preferiblemente 20°C y muy preferiblemente 30°C mayor que la temperatura de la mezcla antes de la entrada de la boquilla. Por consiguiente, las temperaturas preferidas de la boquilla están en el intervalo de desde 160°C hasta 330°C, más preferiblemente de 190°C a 300°C.

El cilindro de pulido puede consistir en dos o tres rodillos de pulido. Los rodillos de pulido se conocen ampliamente en la técnica y se usan para obtener un alto brillo. No obstante, rodillos distintos de los rodillos de pulido, por ejemplo, rodillos mateantes también pueden usarse en el método de la invención. La línea de contacto entre los primeros dos rodillos de pulido forma una hoja que se vuelve una película gracias al enfriamiento simultáneo.

El experto en la técnica también conoce los rodillos de enfriamientos usados alternativamente. En este caso, la hoja de masa fundida puede depositarse sobre un único rodillo enfriado, que lo transporta adicionalmente. Los rodillos de enfriamiento se ubican preferiblemente por encima de los cilindros de pulido.

Puede garantizarse una calidad superficial particularmente buena de la película de poli(met)acrilato al tener la boquilla y el rodillo superficies de cromo, y especialmente al tener estas superficies de cromo una rugosidad Ra (según la norma DIN 4768:1990) de menos de 0,10 µm, preferiblemente menos de 0,08 µm.

Para garantizar que la película de poli(met)acrilato está sustancialmente libre de impurezas, puede ubicarse opcionalmente un filtro antes de la entrada de la masa fundida en la boquilla. El tamaño de malla del filtro está guiado generalmente por los materiales de partida usados y por tanto puede variar dentro de amplios intervalos. Los tamaños de malla están generalmente en el intervalo de desde 300 µm hasta 20 µm. También pueden ubicarse filtros que tienen dos o más tamices de diferente tamaño de malla antes del punto de entrada de la boquilla. Estos

filtros están disponibles comercialmente. Para obtener películas de alta calidad, es ventajoso, además, usar materias primas particularmente puras.

5 Opcionalmente, además, puede instalarse un elemento de mezclado estático aguas arriba de la boquilla de película plana. Este elemento de mezclado puede usarse para mezclar componentes tales como pigmentos, estabilizadores o aditivos en la masa fundida polimérica, o hasta el 5% en peso de un segundo polímero, por ejemplo, en forma de una masa fundida, puede mezclarse desde una segunda extrusora en el poli(met)acrilato.

10 La presión con la que se presiona la mezcla fundida en la boquilla puede controlarse, por ejemplo, por medio de la velocidad del husillo. La presión está normalmente dentro de un intervalo de desde 40 bar hasta 150 bar, sin limitar esto el método de la invención. Por consiguiente, la velocidad con la que pueden obtenerse las películas según la invención es generalmente mayor de 5 m/min, más particularmente mayor de 10 m/min.

15 Con el fin de garantizar un transporte particularmente uniforme de la masa fundida, puede instalarse adicionalmente una bomba de masa fundida aguas arriba de la boquilla de película plana.

20 Con el fin de mejorar adicionalmente la manipulación de la película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida de la presente invención, resulta ventajoso que una capa de revestimiento 5 esté unida a la película de poli((met)acrilato de alquilo) 6 de la etapa i) aguas abajo de la extrusora a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del poli((met)acrilato de alquilo), obteniéndose un laminado 4.

El laminado resultante 4 consistirá normalmente en las siguientes dos capas (véase la Fig. 2):

- 25 • capa formada por la película de poli((met)acrilato de alquilo) 6; y
- una capa de revestimiento 5.

30 En una realización, la capa de revestimiento es autoadhesiva. Tal revestimiento autoadhesivo tiene normalmente una capa adhesiva que puede usarse ventajosamente para unir el revestimiento a películas de poli((met)acrilato de alquilo) 6 que tienen una superficie mate.

35 En una realización adicional, la capa de revestimiento tiene una capa de un copolímero de polietileno en lugar de una capa adhesiva. Tales revestimientos se emplean ventajosamente para películas de poli((met)acrilato de alquilo) 6 que tienen una superficie brillante.

40 Con el fin de garantizar una buena estabilidad mecánica y, en particular, una alta resistencia al rasgado del laminado 4, resulta ventajoso que la capa de revestimiento tenga preferiblemente una resistencia al rasgado inicial, medida según la norma ASTM D1004-13, de desde 50 N hasta 500 N. El material de la capa de revestimiento no está limitado particularmente, siempre que la capa de revestimiento tenga una resistencia al rasgado suficiente y puede seleccionarse de uno de los siguientes: polietileno, polipropileno, poli(tereftalato de etileno) o mezclas de los mismos, prefiriéndose particularmente un polipropileno orientado biaxialmente o un poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente.

45 En las etapas de proceso posteriores, el laminado experimentará una etapa de unir una capa adhesiva, opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible y una capa de soporte para proporcionar un suministro de etiqueta. Estas etapas de proceso las conoce ampliamente un experto en la técnica y se explican en detalle, por ejemplo, en las solicitudes de patente US 2004/0091657 A1 y US 2011/0132522 A1.

50 Normalmente, la capa adhesiva consiste sustancialmente en un adhesivo sensible a la presión (PSA). La capa de soporte comprende normalmente un material de película de plástico o papel y puede estar recubierta mediante una capa de recubrimiento desprendible. Se conocen diversas composiciones de recubrimiento desprendibles tal como las descritas en el documento US 6.406.787. También pueden usarse particularmente composiciones adhesivas distintas de PSA para realizaciones en las que la capa de soporte de forma es porosa (por ejemplo, papel), exponiéndose el sustrato de forma en la superficie no visible de la etiqueta.

55 Los PSA adecuados en la presente invención se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en polímeros y copolímeros de acrilato de alquilo; copolímeros de acrilatos de alquilo con ácido acrílico; terpolímeros de acrilatos de alquilo, ácido acrílico y lactatos de vinilo; polímeros y copolímeros de alquil vinil éter; poliisobutilenos; polialquildienos; copolímeros de alquildieno-estireno; copolímeros de bloque de estireno-isopreno-estireno; polidialquilsiloxanos; polialquilfenilsiloxanos; cauchos naturales; cauchos sintéticos; cauchos clorados; crepe de látex; colofonia; resinas de cumarona; polímeros alquídicos; y poli(ésteres de acrilato) y mezclas de los mismos. Los ejemplos incluyen poliisobutilenos, polibutadienos o copolímeros de butadieno-estireno, y mezclas de los mismos (tales polímeros y copolímeros preferiblemente no tienen restos reactivos, es decir no se oxidan en presencia de aire); compuestos a base de silicona tales como poldimetilsiloxano, y polimetilfenilsiloxano combinado con otras
65 resinas y/o aceites.

Otros PSA adecuados incluyen también resinas termoplásticas pegajosas y elastómeros termoplásticos pegajosos, en los que el agente de pegajosidad comprende uno o más compuestos que aumentan la pegajosidad de la composición. Un ejemplo de una resina termoplástica pegajosa útil como PSA agresivo es la combinación de un copolímero de acetato de vinilo/etileno conocido con la denominación comercial VYNATHENE EY 902-30 (disponible de Quantum Chemicals, Cincinnati, Ohio) con porciones sustancialmente iguales de los agentes de pegajosidad conocidos con las denominaciones comerciales PICCOTEX LC (una resina termoplástica blanca acuosa producida mediante la copolimerización de viniltolueno y monómeros de alfa-metilestireno que tienen un punto de reblandecimiento de anillo y de esfera de aproximadamente 87°C a 95°C, disponible de Hercules Incorporated, Wilmington, Del.) y WINGTACK 10 (una resina hidrocarbonada de petróleo C-5 alifática líquida disponible de Goodyear Chemical) y un disolvente orgánico tal como tolueno. Un ejemplo de un elastómero termoplástico pegajoso útil como PSA agresivo es la combinación del copolímero de bloque de estireno-poli(etileno-butileno)-estireno conocido con la denominación comercial KRATON G1657 (disponible de Shell Chemicals) con una o más de las resinas hidrocarbonadas de bajo peso molecular conocidas con la denominación comercial REGALREZ (de Hercules) y un disolvente orgánico tal como tolueno. Ambas de estas formulaciones pueden recubrirse usando un recubridor con cuchilla y secarse al aire, o secarse al aire seguido de secado al horno. Naturalmente, la invención no está limitada al uso de estas combinaciones específicas de resinas termoplásticas, elastómeros termoplásticos y agentes de pegajosidad.

Algunos PSA preferidos actualmente presentan una vida útil de almacenamiento prolongada y resistencia a la pérdida de pegajosidad en condiciones atmosféricas, e incluyen adhesivos de copolímero a base de acrílico tal como se dan a conocer en la patente estadounidense n.º Re 24.906. Un ejemplo de un copolímero a base de acrílico de este tipo es un copolímero de acrilato de isooctilo/ácido acrílico 95,5:4,5 (medido en partes en peso de cada uno). Otro adhesivo preferido es el copolímero de una combinación de razón en peso 90:10 de estos dos monómeros. Aún otros adhesivos preferidos son terpolímeros de acrilato de etilo, acrilato de butilo y ácido acrílico; copolímeros de acrilato de isooctilo y acrilamida; y terpolímeros de acrilato de isooctilo, acetato de vinilo y ácido acrílico.

Los PSA a base de acrílico pueden recubrirse a partir de una composición recubrible que comprende un disolvente orgánico, tal como una mezcla de disolvente de heptano:isopropanol, y el disolvente evaporarse posteriormente, dejando un recubrimiento de adhesivo sensible a la presión. Esta capa tiene preferiblemente un grosor de desde aproximadamente 0,038 centímetros (cm) hasta aproximadamente 0,11 cm (de 5 a 15 mils) cuando el sustrato es un material de hoja retrorreflectivo.

Los PSA útiles en la invención también pueden caracterizarse por tener "una adhesión de pelado de 180°C" que oscila entre aproximadamente 10 y aproximadamente 1000 g/cm, más preferiblemente al menos aproximadamente 50 g/cm. Para PSA agresivos, la adhesión de pelado de 180°C oscila normalmente entre aproximadamente 200 g/cm y aproximadamente 600 g/cm, medida usando un procedimiento de prueba convencional. En este procedimiento, la fuerza necesaria para retirar (es decir pelar) un sustrato recubierto con PSA de un sustrato de prueba cuando el sustrato recubierto con PSA se pela del sustrato de prueba se denomina valor "de adhesión de pelado". Una placa de vidrio convencional se limpia usando un disolvente (tal como un lavado de alcohol diacetónico seguido de tres lavados de n-heptano). Con una tensión muy ligera, una muestra que tiene un recubrimiento posterior de PSA se aplica entonces a lo largo del centro de la placa de vidrio convencional, con el PSA hacia abajo. La muestra se enrolla entonces una vez con un rodillo manual de 2,04 kg. La placa de vidrio convencional se sujeta entonces a una pletina horizontal en un instrumento de prueba de adhesión de pelado convencional tal como el conocido con el nombre comercial "IMASS". Un extremo de la muestra se une entonces a un gancho que forma parte del instrumento de adhesión de pelado. La muestra se pela de la placa de vidrio convencional a un ángulo de 180°C (es decir, se tira de un extremo de la muestra hacia el otro extremo) moviendo la pletina horizontalmente a una velocidad de 228,6 cm/min, y la fuerza requerida registrada, en g/cm de anchura de muestra, para diversos tiempos de permanencia.

La capa de recubrimiento desprendible 8, que es normalmente un recubrimiento de siloxano, sirve para el propósito de reducir la adhesión entre la capa adhesiva 7 y la capa de soporte 9. Normalmente, la capa de recubrimiento desprendible 8 permite conseguir un coeficiente de fricción cinética por debajo de 0,35, preferiblemente por debajo de 0,25, determinado según la norma ASTM D1894-14.

Finalmente, el suministro de etiqueta experimentará un corte suave para formar una pluralidad de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas individuales unidas a una capa de soporte 9. El corte suave puede realizarse por medio de un troquelado mecánico tal como se describe en el documento US 2011/0132522 A1 o usando un láser. En la etapa posterior, la matriz residual que rodea las etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas individuales se pelará de la capa de soporte sin ningún riesgo de rotura.

Para minimizar una formación de residuo, la distancia entre etiquetas individuales (es decir la anchura de las bandas en la matriz residual) se mantiene en el intervalo de desde 1,0 mm hasta 10,0 mm, más preferiblemente desde 2,0 mm hasta 8,0 mm, incluso más preferiblemente desde 3,0 mm hasta 5,0 mm. Tal como se explicó anteriormente, no tiene lugar ninguna rotura de matriz residual no deseada. Normalmente, la fuerza de desprendimiento durante esta operación está por debajo de 30 g/pulgada, preferiblemente por debajo de 20 g/pulgada, incluso más

preferiblemente desde 1 g/pulgada hasta 10 g/pulgada, medida usando la prueba de pelado en T con una cinta 7475 de TESA.

Etiquetas de prevención de falsificación

5 La etiqueta de prevención de falsificación 2 de la presente invención comprende al menos las siguientes capas en el orden establecido (véase la Fig. 3):

- 10 a) una capa 6 que consiste en una película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se describió anteriormente;
- b) una capa adhesiva 7;
- 15 c) una capa de recubrimiento desprendible 8, y
- d) una capa de soporte 9.

20 Normalmente, la etiqueta de prevención de falsificación de la presente invención tiene un grosor de entre 50 μm y 300 μm , más preferiblemente entre 100 μm y 200 μm .

En una realización típica,

- 25 • la capa de PMMA 6 puede tener un grosor de desde 20 μm hasta 100 μm , más preferiblemente de desde 30 μm hasta 75 μm , incluso más preferiblemente de desde 40 μm hasta 60 μm ;
- la capa adhesiva 7 puede tener un grosor de desde 10 μm hasta 40 μm , más preferiblemente de desde 20 μm hasta 30 μm ;
- 30 • la capa de recubrimiento desprendible 8 puede tener un grosor de desde 0,01 μm hasta 1,5 μm , preferiblemente de desde 0,5 μm hasta 1,2 μm , más preferiblemente de 0,6 μm a 0,8 μm ; y
- la capa de soporte 9 puede tener un grosor de desde 20 μm hasta 70 μm , preferiblemente de desde 30 μm hasta 50 μm .

35 El tamaño de las etiquetas de prevención de falsificación puede seleccionarse en principio libremente y solo está limitado por la dimensión de la boquilla de extrusión y/o el cilindro de pulido usado para su producción. Esto significa que los formatos pueden seleccionarse de manera sustancialmente libre.

40 El recorte y corte suave de la película de poli((met)acrilato se lleva a cabo preferiblemente por medio de troquelado, corte, corte láser o troquelado láser. Se da preferencia Particular al corte láser o al troquelado láser.

45 Opcionalmente, pero no necesariamente, las películas de poli((met)acrilato producidas según la invención pueden estar dotadas adicionalmente de crestas, cortes, rajadas o perforación o muescas con el fin de facilitar adicionalmente la destrucción de la etiquetas durante un intento de su retirada no autorizada. Sin embargo, tales medios adicionales no son esenciales.

50 Las etiquetas de prevención de falsificación son altamente adecuadas para producir tarjetas con chip, documentos, etiquetas de prevención de falsificación, otras etiquetas o etiquetas de precio. Un ejemplo ilustrativo del uso es el de, por ejemplo, pegatinas de peaje que se montan en el interior de la luna del vehículo. Como ejemplo adicional, la etiqueta de prevención de falsificación de la presente invención que porta una fotografía de un individuo puede usarse en documentos tales como carnets de identidad o pasaportes. La etiqueta que porta la fotografía se destruirá tras un intento no autorizado de pelarla del pasaporte con el fin de transferirla a un pasaporte diferente.

Ejemplos

Ejemplo 1 (comparativo)

55 Se preparó una película de poli((met)acrilato de alquilo) que tenía un grosor total de 50 μm usando una mezcla compuesta de la siguiente composición:

- 60 a) el 20,0% en peso de un material que comprende el 47% en peso de un modificador del impacto de núcleo-envuelta-envuelta acrílico a base de acrilato de butilo,
- b) el 58,94% en peso de PLEXIGLAS® 7N, disponible de Evonik Performance Materials GmbH, y

65

c) el 21,06% en peso de dióxido de titanio, disponible de KRONOS TITAN GmbH

La extrusión se llevó a cabo a la velocidad de extrusión de 7,3 m/min usando una extrusora de un solo husillo de 35 mm de diámetro y una coextrusora de un solo husillo de 25 mm MX 10 de Dr. Collin GmbH (Ebersberg, Alemania) en la siguientes condiciones:

Temperatura de husillo en la extrusora: de 240°C a 270°C

Temperatura de boquilla: de 240°C a 260°C

Temperatura de la masa fundida en la boquilla: de 240°C a 260°C

Temperatura de rodillo: de 50°C a 120°C

La película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida tenía un alargamiento de rotura por debajo del 5%.

Posteriormente, la película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida se usó para la preparación de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas tras usar una máquina de fabricación de etiquetas MPS EF Flexo de MPS Systems B.V. (Arnhem, Países Bajos).

Tras la etapa de corte suave del suministro de etiqueta, falló un intento por retirar la matriz residual de la capa de soporte. La matriz residual se rompió. La distancia entre etiquetas individuales era de 3 mm a 5 mm.

La cantidad de modificador del impacto en la película de poli((met)acrilato de alquilo) era de aproximadamente el 9,4% en peso, es decir menos de 1/2 de la cantidad de dióxido de titanio. El ejemplo muestra que una cantidad tan baja de modificador del impacto tiene un efecto negativo sobre las propiedades de la matriz residual durante la etapa de separación de la matriz residual.

Por tanto, el intento por preparar una pluralidad de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas individuales falló.

Ejemplo 2 (inventivo)

Se preparó una película de poli((met)acrilato de alquilo) que tenía un grosor total de 50 µm usando una mezcla compuesta de la siguiente composición:

a) el 30,0% en peso de un material que comprende el 47% en peso de un modificador del impacto de núcleo-envuelta-envuelta acrílico a base de acrilato de butilo,

b) el 48,67% en peso de PLEXIGLAS® 7N, disponible de Evonik Performance Materials GmbH, y

c) el 21,33% en peso de dióxido de titanio, disponible de KRONOS TITAN GmbH

La extrusión se llevó a cabo en las mismas condiciones que en el ejemplo 1.

La película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida tenía un alargamiento de rotura del 4 al 6%.

Posteriormente, la película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida se usó para la preparación de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas tras usar una máquina de fabricación de etiquetas MPS EF Flexo de MPS Systems B.V. (Arnhem, Países Bajos).

A diferencia de la película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida del ejemplo 1, la película de poli((met)acrilato de alquilo) extruida del ejemplo 2 pudo usarse satisfactoriamente para la fabricación de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas. No tuvo lugar una rotura no deseada de la matriz residual.

Las pruebas de resistencia al rasgado se llevaron a cabo usando un sistema de prueba Zwick Roell Z005, disponible de Zwick GmbH & Co.KG (Ulm, Alemania) con 4 muestras idénticas, llevándose a cabo 5 pruebas para cada muestra.

La resistencia al rasgado inicial, medida usando muestras que tenían una anchura de desde 10 mm hasta 20 mm según la norma ASTM D1004-13 en la dirección de extrusión de las películas era de 5,8 N a 7,0 N.

La resistencia a la propagación de la rasgadura, medida usando muestras de 25 mm de anchura según la norma ASTM D1938-14 en la dirección de extrusión de las películas, era de 0,03 N.

La cantidad del modificador del impacto en la película de poli((met)acrilato de alquilo) era de aproximadamente el 14,1% en peso, es decir según la presente invención.

REIVINDICACIONES

1.- Una etiqueta de prevención de falsificación que comprende una película de poli((met)acrilato de alquilo), en la que la película de poli((met)acrilato de alquilo) comprende:

desde el 30,0% en peso hasta el 92,5% en peso de un poli((met)acrilato de alquilo);

desde el 2,5% en peso hasta el 40,0% en peso de uno o varios modificadores del impacto;

desde el 5,0% en peso hasta el 40,0% en peso de una o varias cargas inorgánicas;

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios absorbedores de UV; y

desde el 0,0% en peso hasta el 5,0% en peso de uno o varios estabilizadores de UV, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo);

en la que el contenido acumulado del poli((met)acrilato de alquilo) y el modificador del impacto es de desde el 60,0% en peso hasta el 95,0% en peso, basado en el peso de la película de poli((met)acrilato de alquilo); y el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,5*n_f \leq n_{im} \leq n_f$$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

2.- Etiqueta de prevención de falsificación según la reivindicación 1, en la que el poli((met)acrilato de alquilo) tiene un peso molar promedio M_w de desde 50 000 g/mol hasta 300 000 g/mol y puede obtenerse mediante la polimerización de una composición cuyos constituyentes polimerizables comprenden, basado en el peso de la composición polimerizable:

(a) desde el 50,0% en peso hasta el 99,9% en peso de metacrilato de metilo,

(b) desde el 0,1% en peso hasta el 50,0% en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4,

(c) desde el 0,0% en peso hasta el 10,0% en peso de al menos un monómero adicional copolimerizable con los monómeros (a) y (b).

3.- Etiqueta de prevención de falsificación según la reivindicación 1 o 2, en la que la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiene un grosor de desde 15 μm hasta 120 μm , y un alargamiento de rotura, medido según la norma ASTM D1004-13, de desde el 0,5% hasta el 15%, y una resistencia al rasgado inicial, medida según la norma ASTM D1004-13, de desde 0,1 N hasta 30,0 N.

4.- Etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la película de poli((met)acrilato de alquilo) tiene una resistencia a la propagación de la rasgadura, medida según la norma ASTM D1938-14, de desde 0,01 N hasta 1,00 N.

5.- Etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el contenido, en % en peso, de uno o varios modificadores del impacto n_{im} en la película de poli((met)acrilato de alquilo) se describe mediante la siguiente relación:

$$0,6*n_f \leq n_{im} \leq 0,8*n_f$$

siendo n_f el contenido, en % en peso, de una o varias cargas inorgánicas en la película de poli((met)acrilato de alquilo).

6.- Etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque la una o varias cargas inorgánicas se seleccionan de dióxido de titanio, sílice, sulfato de bario, trihidróxido de aluminio o carbonato de calcio.

7.- Etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el poli((met)acrilato de alquilo) tiene un peso molar promedio M_w de desde 80 000 g/mol hasta 200 000 g/mol y puede obtenerse mediante la polimerización de una composición cuyos constituyentes polimerizables comprenden, basado en el peso de la composición polimerizable:

- (a) desde el 80,0% en peso hasta el 99,0% en peso de metacrilato de metilo, y
- (b) desde el 1,0% en peso hasta el 20,0% en peso de un éster de ácido acrílico de un alcohol C1-C4.

5 8.- Etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque la etiqueta de prevención de falsificación comprende al menos las siguientes capas en el orden establecido:

- 10 a) una capa que consiste en la película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se define en al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, que tiene preferiblemente un grosor de desde 40 µm hasta 60 µm;
- b) una capa adhesiva, que tiene preferiblemente un grosor de desde 20 µm hasta 30 µm;
- 15 c) una capa de recubrimiento desprendible, que tiene preferiblemente un grosor de desde 0,6 µm hasta 0,8 µm; y
- d) una capa de soporte, que tiene preferiblemente un grosor de desde 30 µm hasta 50 µm;

y/o la etiqueta de prevención de falsificación tiene un grosor de entre 80 µm y 300 µm.

20 9.- Laminado para la fabricación de una etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el laminado al menos las siguientes capas:

- 25 a) una capa de revestimiento que tiene preferiblemente una resistencia al rasgado inicial, medida según la norma ASTM D1004-13, de desde 50 N hasta 500 N;
- b) una capa que consiste en la película de poli((met)acrilato de alquilo) tal como se especifica en al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.

30 10.- Laminado según la reivindicación 9, en el que la capa de revestimiento consiste sustancialmente en un material polimérico seleccionado del grupo que consiste en polietileno, polipropileno y poli(tereftalato de etileno), preferiblemente un polipropileno orientado biaxialmente o un poli(tereftalato de etileno) orientado biaxialmente.

35 11.- Proceso para la fabricación de un laminado tal como se especifica en la reivindicación 9 o 10, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

- 40 i) preparación de una película de poli((met)acrilato de alquilo) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 usando una extrusora, obteniéndose la película de poli((met)acrilato de alquilo); y
- ii) unir una capa de revestimiento a la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la etapa i) aguas abajo de la extrusora.

45 12.- Proceso según la reivindicación 11, en el que el laminado obtenido en la etapa ii) se hace pasar entre una pluralidad de rodillos, siendo al menos un rodillo dirigido hacia el lado de la película de poli((met)acrilato de alquilo) un rodillo enfriado.

50 13.- Proceso para la fabricación de una etiqueta de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, comprendiendo el proceso al menos las siguientes etapas:

- 55 i) preparación de una película de poli((met)acrilato de alquilo) según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7 usando una extrusora; y
- ii) unir una capa de revestimiento a la película de poli((met)acrilato de alquilo) de la etapa i) aguas abajo de la extrusora, obteniéndose un laminado;
- 60 iii) unir una capa adhesiva, opcionalmente, una capa de recubrimiento desprendible y una capa de soporte sobre el laminado de la etapa ii), obteniéndose un suministro de etiqueta;
- iv) realizar un corte suave del suministro de etiqueta obtenido en la etapa iii) y retirar la matriz residual resultante, obteniéndose una pluralidad de etiquetas de prevención de falsificación autoadhesivas individuales en una capa de soporte.

65 14.- Uso de etiquetas de prevención de falsificación según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8 para la fabricación de tarjetas con chip, documentos, etiquetas de prevención de falsificación, otras etiquetas o etiquetas de precio.

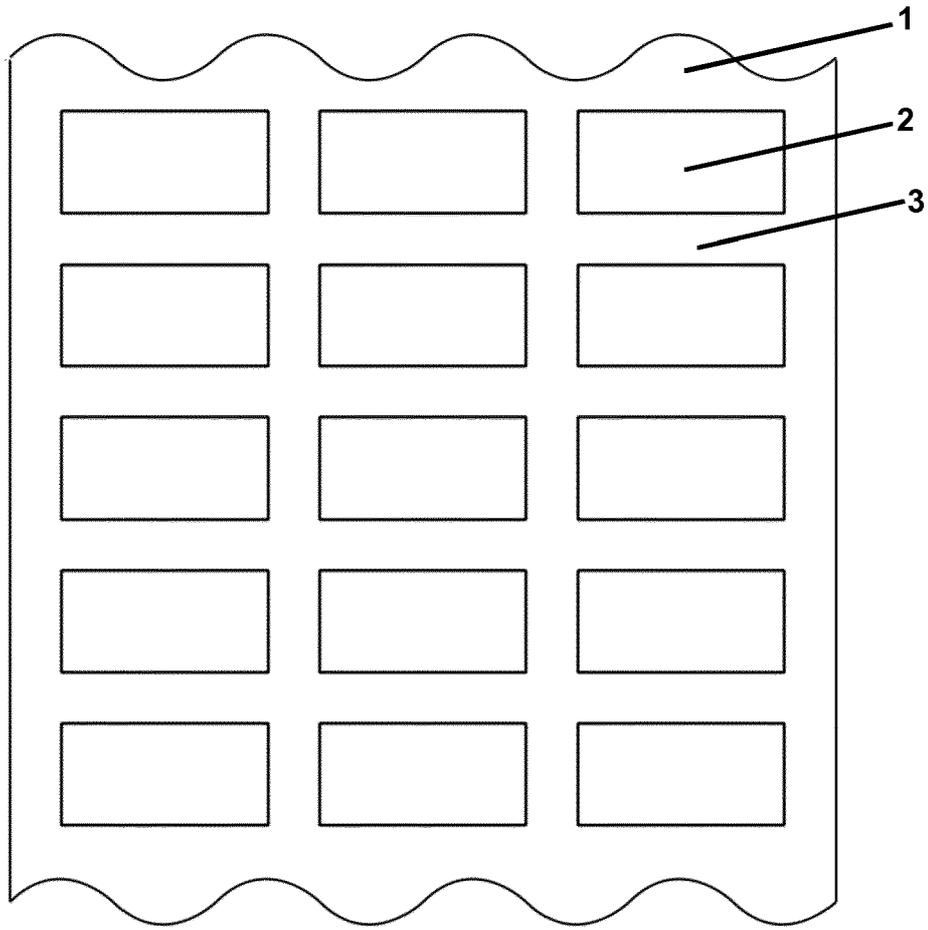


Fig. 1

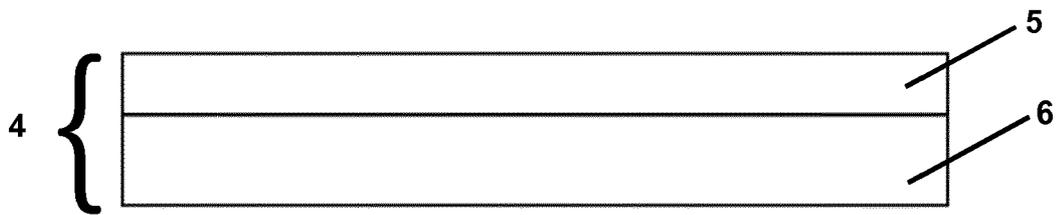


Fig. 2

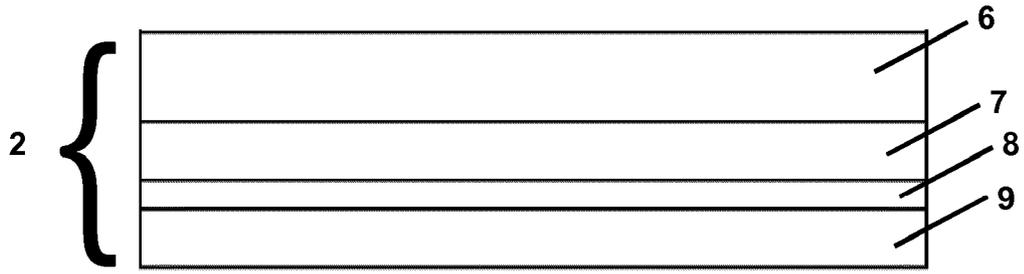


Fig. 3