

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 729**

51 Int. Cl.:

**C09J 133/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.08.2015 PCT/EP2015/068808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.03.2016 WO16030220**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2015 E 15753350 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.01.2019 EP 3186328**

54 Título: **Masa adhesiva sensible a la presión resistente al agua para la adhesión sobre superficies húmedas, en particular en aplicaciones de automóviles**

30 Prioridad:

**28.08.2014 DE 102014217193**

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

**04.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PREUSS, PHILIPP y  
ELLRINGMANN, KAI**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 2 718 729 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

Masa adhesiva sensible a la presión resistente al agua para la adhesión sobre superficies húmedas, en particular en aplicaciones de automóviles

5 La invención se refiere al uso de una masa adhesiva sensible a la presión que comprende polímeros de acrílico y compuestos etilénicamente insaturados con al menos un grupo ácido carboxílico así como a productos adhesivos planos que contienen esta masa adhesiva sensible a la presión para la adhesión de artículos sobre superficies altamente polares. Los artículos son en particular láminas que pueden rotularse con láser y que no se pueden falsificar. Las Superficies altamente polares comprenden compuestos adsorbidos con capacidad de migración que contienen al menos un grupo hidroxilo. Éstas son por ejemplo superficies humedecidas, húmedas o mojadas al menos parcialmente.

15 Por el documento DE 81 30 861 U1 se conocen etiquetas que pueden rotularse con láser con una capa de laca exterior y una segunda capa de laca dispuesta por debajo de ésta, preparándose la capa de laca a partir de acrilato de poliuretano y bisacrilato de hexanodiol. Mediante la influencia en el aparato medidor de la exposición a la intemperie durante 500 horas no se observaron alteraciones del material. Basándose en esto, el documento DE 100 48 665 A1 divulga etiquetas que pueden rotularse con láser con una capa de laca curada por haz de electrones. Un procedimiento para la fabricación de tales etiquetas que pueden rotularse con láser se describe en el documento DE 20 101 42 638 A1, en el que se introduce una capa de grabado con una laca que puede curarse por UV. Mediante una capa de compensación adicional, en el documento DE 10 2005 061 125 A1 se realizan etiquetas que amortiguan una alteración mediante altas temperaturas por encima de 140 °C. Debido a ello se impiden grietas en la masa adhesiva de acrilato y con ello alteraciones de la adhesión sobre el sustrato. Sin embargo no se ocupa de la estabilidad frente al agua de tales láminas y/o etiquetas que pueden rotularse con láser y tampoco cómo influye la masa adhesiva sobre la estabilidad frente al agua de los productos.

30 El documento EP 2 116 584 divulga una composición para la preparación de una masa adhesiva sensible a la presión reticulada, que comprende A) una masa adhesiva sensible a la presión de A1) un componente polimérico a base de a) uno o varios compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, presentando una parte de los compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado además un grupo carboxilo, b) ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, A2) al menos un componente de resina y B) un agente reticulador bi- o polifuncional.

35 El problema de la estabilidad frente al agua resulta de la práctica, donde no puede garantizarse una adhesión suficiente sobre superficies húmedas, mojadas o humedecidas parcialmente con una película de líquido. Con frecuencia penetran además compuestos que contienen grupos hidroxilo en el transcurso del tiempo mediante influencias externas y alteran la adhesión.

40 En el documento EP 2 179 858 A1 se divulga una etiqueta quebradiza resistente al calor con una capa de laca, en el que se describe para el polímero de glicol contenido una estabilidad frente al agua. Se divulgan para la capa de laca polímeros de acrílico (de monómeros de acrílico y metacrilo) con grupos funcionales tal como grupos carboxi y OH, de manera que se consigue una hidrofilia elevada. No se divulgan indicaciones más detalladas con respecto a una estabilidad frente al agua potencial de los productos.

45 Por tanto, el objetivo de la presente invención es facilitar una masa adhesiva sensible a la presión que presente una alta estabilidad frente al agua (por ejemplo durante el almacenamiento en agua). Otro objetivo de la presente invención es facilitar una composición de masa adhesiva sensible a la presión para capas adhesivas en artículos que pueden rotularse con láser, en particular etiquetas, láminas o piezas troqueladas. Además debe facilitarse este artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua así como el correspondiente procedimiento para su fabricación. Además, el objetivo de la presente invención es facilitar una masa adhesiva sensible a la presión, en particular un producto adhesivo plano, y un artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua, que presenten una adherencia permanente, en particular durante la extracción de agua, al y en el sustrato. Otro objetivo es mejorar una adhesión suficiente de artículos, en particular de los mencionados anteriormente, sobre superficies altamente polares tal como superficies humedecidas al menos parcialmente con compuestos que contienen grupos hidroxilo, tal como superficies humedecidas con soluciones acuosas y al mismo tiempo al menos conservar o mejorar los requerimientos técnicos de los artículos que pueden rotularse con láser. Al material de tales artículos que va a rotularse se le exigen entre otros los requerimientos de que deba poder rotularse rápidamente, ofrezca una capacidad de resolución espacial alta, deba ser a ser posible fácil de aplicar y no deban actuar de manera corrosiva los productos de descomposición. En particular, el objetivo de la presente invención es facilitar un artículo que sea muy adecuado para el procedimiento de la ablación por láser, sin limitaciones de las otras propiedades mencionadas anteriormente.

65 Se ha encontrado sorprendentemente que, en contra de lo esperado, una elevada polaridad de los componentes de masa adhesiva sensible a la presión conduce a una estabilidad frente al agua mejorada con adhesión equivalente. El experto esperaría que una polaridad más alta permitiría una mejor absorción de agua y con ello fracasaría la masa adhesiva sensible a la presión sobre superficies húmedas o en entorno húmedo. Sorprendentemente, una elevada

proporción de grupos funcionales, en particular grupos que forman enlaces por puente de hidrógeno, en la masa adhesiva sensible a la presión conduce a una estabilidad frente al agua mejorada de artículos adheridos que comprenden esta masa adhesiva sensible a la presión.

5 La solución de los objetivos se describe mediante los objetos de las reivindicaciones independientes y además se describe en configuración concreta en las reivindicaciones dependientes como también de manera detallada en la descripción así como en los ejemplos.

10 Pudo determinarse de manera sorprendente que con el uso de una masa adhesiva sensible a la presión K a base de polímeros de acrilato se consigue la idoneidad deseada sobre sustratos altamente polares, en particular húmedos. Lo correspondiente se aplica para productos adhesivos planos y artículos que pueden rotularse con láser.

15 Se describe el uso de una composición de la masa adhesiva sensible a la presión K para la adhesión sobre superficies de alta polaridad, en el que la masa adhesiva sensible a la presión K es el producto de reticulación de una masa polimérica (PM) que comprende al menos los siguientes componentes

(A) al menos un componente polimérico A que comprende:

20 (i) de más del igual al 60 % en peso a menos del igual al 80 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente A1, comprendiendo el componente A1:

25 (i-a) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C,

encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 (como máximo el 15 % en peso en el contenido total de A1) que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico (-COOH) y

30 (i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 99 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a -30 °C,

35 en el que el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1 (A1 = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso),

40 (ii) de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente de resina A2,

en el que el (i) al menos un componente A1 y el (ii) al menos un componente de resina A2 se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente polimérico A (A = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso) y

45 (B) al menos un componente de agente reticulador B que comprende compuestos bi- o polifuncionales que reticulan de manera covalente,

50 en el que el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B se encuentran en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso en la composición total de la masa polimérica (PM = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso) y en el que las superficies de alta polaridad comprenden

(I) al menos un grupo hidroxilo, carbonilo, carboxi, SH, NH y/o al menos un grupo iónico y/o

(II) al menos un compuesto adsorbido con capacidad de migración que contiene al menos un grupo hidroxilo.

55 En particular, la superficie de alta polaridad (sinónimo de esto: superficie altamente polar) comprende superficies humedecidas al menos parcialmente con humedad así como superficies mojadas.

60 La masa adhesiva sensible a la presión K se adhiere a superficies de alta polaridad, en particular sobre (I) superficies de materiales de construcción minerales y superficies que comprenden al menos un grupo urea, amida y/o isocianato. A los materiales de construcción minerales, que son de origen natural y predominantemente alcalinos y/o porosos, pertenecen cal, cemento, yeso, limo, roca de arena calcárea que comprende cal calcinada y arena de cuarzo, materiales de construcción cerámicos, óxido de magnesio cáustico, anhidrita, vidrio y mezclas de al menos dos de los materiales de construcción mencionados anteriormente o mezclas con fibras naturales tal como por ejemplo fibras de cáñamo o fibras de celulosa. A las superficies que comprenden al menos un grupo urea, amida y/o isocianato pertenecen plásticos, revestimientos y/o lacas que contienen uno o varios de los grupos mencionados. Ejemplos de tales plásticos son termoplásticos tal como poliamidas, duroplásticos tal como poliuretanos,

aminoplásticos tal como poliurea y melamina.

Igualmente otro aspecto es que la masa adhesiva sensible a la presión K presenta un buen flujo y una buena adhesión o adherencia sobre o bien en superficies de alta polaridad tales como superficies al menos parcialmente húmedas o bien parcialmente humedecidas o mojadas así como (II) superficies que comprenden al menos un compuesto adsorbido, con capacidad de migración, que contiene al menos un grupo hidroxilo, seleccionándose el compuesto mencionado anteriormente de H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>O en fase condensada, H<sub>2</sub>O en vapor, vapor de agua, H<sub>2</sub>O en solución acuosa, H<sub>2</sub>O cristalina, H<sub>2</sub>O en humedad, H<sub>2</sub>O en mezcla que comprende aceite, H<sub>2</sub>O en una emulsión, H<sub>2</sub>O en una dispersión, H<sub>2</sub>O en humo, al menos un alcohol, una solución alcohólica acuosa, al menos un compuesto que contiene grupo hidroxilo en mezclas con ésteres y/o mezclas de al menos dos de los componentes mencionados anteriormente.

Los compuestos adsorbidos sobre las superficies altamente polares mencionados anteriormente que contienen al menos un grupo hidroxilo proceden del medio circundante, en particular líquidos tal como disolventes acuosos, mezclas acuosas que contienen los compuestos mencionados anteriormente por ejemplo del compartimento del motor tal como gasolina o líquidos con una baja proporción de aceite de motor, agua de refrigeración, líquido de refrigeración (glicerina, etanol o etilenglicol), agentes anticongelantes, mezclas, mezclas acuosas que contienen gases disueltos procedentes del compartimento del motor tal como gases de escape, mezclas acuosas que contienen partículas procedentes del compartimento del motor tal como desgaste de neumáticos, desgaste de frenos y polvo fino y mezclas acuosas, tal como proceden éstas por ejemplo de un túnel de lavado conocido por todo el mundo; además aire húmedo, niebla, humedad del aire, hielo, partículas de hielo, nieve y agua de deshielo, lluvia, material condensado, vapor, aerosoles así como mezclas que contienen sal anti-escarcha con los estados de agregados de agua mencionados anteriormente.

Un aspecto especial es que (II) los compuestos que contienen al menos un grupo hidroxilo descrito, en particular H<sub>2</sub>O y compuestos que contienen H<sub>2</sub>O, forman con la masa adhesiva sensible a la presión K enlaces por puente de hidrógeno. Por tanto, otro aspecto de la presente invención es el uso de la masa adhesiva sensible a la presión K sobre superficies altamente polares, en el que el al menos un grupo de ácido carboxílico (-COOH) del componente A1 en la masa polimérica con las superficies polares y/o con los compuestos adsorbidos sobre las superficies polares, con capacidad de migración forman estructuras supramoleculares que se basan en una red de enlaces por puente de hidrógeno.

En particular, las moléculas de H<sub>2</sub>O de los compuestos adsorbidos con capacidad de migración mencionados anteriormente con los grupos ácido carboxílico de la masa adhesiva sensible a la presión K forman enlaces por puente de hidrógeno, en particular los compuestos mencionados anteriormente forman redes supramoleculares extendidas. Los grupos ácido carboxílico proceden preferentemente del componente A1, de manera especialmente preferente del monómero a1.

En configuraciones planas de la masa adhesiva sensible a la presión se forma una pluralidad de tales enlaces por puente de hidrógeno y se produce una red multidimensional de enlaces por puente de hidrógeno. Una red de enlaces por puente de hidrógeno de este tipo puede producirse puntualmente por ejemplo en caso de superficies sólo parcialmente humedecidas con H<sub>2</sub>O o puede estar configurada también de manera ampliamente extendida y de manera estadística sobre la superficie de adhesión completa entre la etiqueta y la superficie que va a marcarse tal como por ejemplo una pieza de construcción. Este es el caso por ejemplo con una superficie en una atmósfera saturada de vapor de agua.

Los enlaces por puente de hidrógeno se forman entre el grupo de ácido carboxílico descrito del monómero a1 con las (I) superficies de materiales de construcción minerales y las superficies que comprenden al menos un grupo urea, amida y/o isocianato y/o (II) superficies que comprenden al menos un compuesto adsorbido, con capacidad de migración que contiene al menos un grupo hidroxilo. Preferentemente, el monómero a1 que forma puentes de hidrógeno es un ácido acrílico, ácido metacrílico o una mezcla de los dos.

Otro aspecto es el uso de masa adhesiva sensible a la presión K, en la que el componente A1 comprende el (i-a) al menos un monómero a que se selecciona de

- (a1) un monómero a1 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una T<sub>G</sub> de más de igual a 0 °C y al menos un grupo ácido carboxílico (-COOH),
- (a2) un monómero a2 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una T<sub>G</sub> más de igual a 0 °C y al menos un grupo éster y/o
- (a3) un monómero a3 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una T<sub>G</sub> más de igual a 0 °C sin grupo ácido carboxílico (-COOH) y grupos éster,

encontrándose la proporción del monómero a en de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 15 % en peso con respecto al contenido total del componente A1. En particular, la proporción se encuentran en más del igual al 1 % en peso, preferentemente más del igual al 3 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1. De manera especialmente preferente, la proporción del monómero a en el componente A1 se encuentra en de más del

igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso, de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 5 % en peso. A este respecto comprende en cada caso el componente A1 al menos un monómero a1, que se encuentra con una proporción de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 8 % en peso, en particular más del igual al 1 % en peso, preferentemente más del igual al 3 % en peso, de manera especialmente preferente de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso, de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 5 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1.

De manera muy ventajosa, la proporción de los monómeros a1 en el componente A1, o sea la proporción de los monómeros que presentan al menos un grupo ácido carboxílico, asciende a más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 5 % en peso, con respecto al componente A1. Una proporción de al menos el 3 % en peso de monómeros a que contienen grupos ácido carboxílico proporciona un aumento de reactividad significativo con respecto al agente reticulador añadido y conduce a buenas velocidades de reacción del proceso de reticulación. Al mismo tiempo, un contenido de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 5 % en peso de monómeros a que contienen ácido carboxílico garantiza una interacción suficiente con las superficies altamente polares, en particular los compuestos con capacidad de migración y adsorbidos que contienen al menos un grupo hidroxilo y con ello una buena adhesión mediante la formación de una estructura supramolecular extendida entre la superficie húmeda y la masa adhesiva sensible a la presión o la etiqueta que puede rotularse con láser y/o que no se puede falsificar o la lámina que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K (véanse los ejemplos, adhesivo C, D y E).

En el caso del uso, durante la adhesión en particular de artículos que pueden rotularse con láser y/o que no se pueden falsificar tal como por ejemplo etiquetas y láminas se forman enlaces por puente de hidrógeno entre los compuestos con capacidad de migración y adsorbidos que contienen al menos un grupo hidroxilo, en particular H<sub>2</sub>O o mezclas, tal como se han descrito ya anteriormente, y los grupos ácido carboxílico del al menos un monómero a1. Preferentemente comprende el al menos un monómero a1 compuestos seleccionados del grupo de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados que comprenden ácido acrílico, ácido metacrílico y/o mezclas de los dos. En consecuencia se forma la red descrita anteriormente de enlaces por puente de hidrógeno entre los compuestos con capacidad de migración y/o adsorbidos que contienen grupo hidroxilo y los grupos ácido carboxílico del ácido acrílico, ácido metacrílico y/o mezclas de los dos.

Sorprendentemente conduce la red de los enlaces por puente de hidrógeno descritos anteriormente a una fuerte adherencia entre la masa adhesiva sensible a la presión K, en particular un producto adhesivo plano que puede obtenerse a partir de esto, y las superficies altamente polares ya descritas (ejemplo 3, 5 y 6). Esto representa una adherencia especialmente buena de etiquetas que comprenden la masa adhesiva sensible a la presión K sobre las superficies que van a marcarse tal como piezas de construcción y aparatos electrónicos en particular en el sector del automóvil.

Esto lo documentan los ejemplos 1 a 6, en los que se muestra que una elevada polaridad de la masa adhesiva sensible a la presión (tal como en el adhesivo C, D y adhesivo E) conduce a una elevada estabilidad frente al agua. Además muestran los ejemplos que una elevada cohesión/blandura de la masa adhesiva sensible a la presión tiene una influencia positiva sobre la estabilidad frente al agua. En particular, las masas adhesivas sensibles a la presión más bien duras tal como aquéllas en el adhesivo A no pueden fluir bien sobre el sustrato o bien superficie de un sustrato, no pueden humedecer ésta y adherirse a ésta, de manera que puede penetrar agua más fácilmente en la superficie límite entre la masa adhesiva sensible a la presión y el sustrato o bien superficie, en particular mediante microporos y canales. Mediante el agua que penetra se interrumpe la red de enlaces por puente de hidrógeno, de manera que la adherencia disminuye en primer lugar puntualmente. Esto debilita la adherencia en total y las fuerzas de cizallamiento que se producen en la transición de masa adhesiva sensible a la presión desprendida a la masa adhesiva sensible a la presión adherente debilitan la red de enlaces por puente de hidrógeno, lo que puede conducir a una reacción en cadena y puede causar el completo desprendimiento del artículo tal como de la etiqueta.

Las masas adhesivas sensibles a la presión blandas tal como el adhesivo D o E pueden fluir muy bien sobre una superficie. Adicionalmente, un tiempo de adhesión más alto de más de igual a 1 hora, preferentemente de más de igual a 24 horas, de manera especialmente preferente de más de igual a 72 horas favorece la adherencia entre la masa adhesiva sensible a la presión y el sustrato. El tiempo de adhesión es el espacio de tiempo, en el que se permite un flujo, humectación y adhesión de la masa adhesiva sensible a la presión en el sustrato, sin acción de una alteración, en particular una fuerza tal como la fuerza de tracción o de cizallamiento.

Al mismo tiempo se evita la producción de microburbujas de aire mediante un tiempo de adhesión más largo, dado que el aire puede escapar bien, en particular en el caso de masas adhesivas sensibles a la presión más blandas tal como en el adhesivo D. Una reducción de las microburbujas de aire conduce a una mejor adherencia de la masa adhesiva sensible a la presión debido a un número elevado de interacciones moleculares en forma de enlaces por puente de hidrógeno. En consecuencia, una red de enlaces por puente de hidrógeno fuerte conduce a una estanqueidad mejorada, en particular en los bordes de las etiquetas, de manera que pueda penetrar menos agua desde fuera. Por consiguiente, con la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención se consigue un artículo estable frente al agua que puede rotularse con láser, en particular una etiqueta de este tipo.

En una forma de realización preferente presenta el adhesivo, en particular la masa adhesiva sensible a la presión,

no sólo una estabilidad frente al agua excelente a 40 °C y 60 °C, sino también una buena estabilidad frente a alta temperatura a 90 °C (ejemplo 5 y 6).

Para la formación de tales enlaces por puente de hidrógeno puede comprender el componente A1 exclusivamente monómeros a1. Sin embargo es concebible también que una parte de los monómeros a1 se sustituya por una parte de otros comonómeros (ia), que se han seleccionado en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  de los correspondientes homopolímeros constituidos por el respectivo monómero ascienda a al menos 0 °C, que no presentan sin embargo ningún grupo ácido carboxílico (-COOH). Sin embargo sólo en la medida que permanezca al menos el 3 % en peso, preferentemente al menos el 5 % en peso del monómero a1, preferentemente ácido acrílico, en el componente A1.

En el sentido de los comonómeros (i-a) pueden usarse parcialmente de manera excelente monómeros a2, que se seleccionan del grupo de los compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, y en efecto de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  de los correspondientes homopolímeros constituidos por el respectivo monómero a2 ascienda a al menos 0 °C, presentando el monómero a2 además al menos un grupo éster con un resto etilo y/o metilo. En particular se trata de ésteres de ácido acrílico y/o de ácido metacrílico, de modo que el grupo de los monómeros a2 comprenda entonces éster metílico de ácido acrílico, éster etílico de ácido acrílico, éster metílico de ácido metacrílico y éster etílico de ácido metacrílico. Por medio de los monómeros a2 puede verse influida la polaridad de la masa adhesiva sensible a la presión K.

El componente A1 puede comprender exclusivamente el monómero a1, o exclusivamente el monómero a1 y monómero a2. Sin embargo puede estar contenida también una parte del monómero a1, una parte del monómero a2 y una parte de otro comonómero a3 en el componente A1. A este respecto, el monómero a3 no lleva ni un grupo ácido carboxílico (-COOH) ni un grupo éster con un resto etilo y/o metilo. Es también posible que el componente A1 comprenda exclusivamente el monómero a1 y a3. Por medio de los monómeros a3 pueden regularse la temperatura de transición vítrea y/o la frecuencia de transición vítrea de la masa adhesiva sensible a la presión K resultante hacia el valor finalmente pretendido. En cualquier caso permanece al menos una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso del monómero a1 en el componente A1.

Como monómeros a3, que no comprenden ni un grupo ácido carboxílico (-COOH) ni un grupo éster con un resto etilo y/o metilo, pueden usarse por ejemplo y sin pretensión en la exhaustividad los siguientes monómeros: acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de ciclohexilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, además amidas sustituidas con N,N-dialquilo, tal como por ejemplo N,N-dimetilacrilamida, acrilonitrilo, viniléter, tal como vinilmetiléter, etilviniléter, vinilisobutiléter, éster vinílico, estireno, a- y p-metilestireno, macromonómeros, tal como metacrilato de 2-poliestirenoetilo (peso molecular  $M_w$  de 4000 a 13000 g/mol), metacrilato de poli(metacrilato de metilo)etilo ( $M_w$  de 2000 a 8000 g/mol).

Otro aspecto es el uso de la masa adhesiva sensible a la presión K, en la que el al menos un monómero b con una  $T_G$  de menos de igual a -30 °C se selecciona del grupo que comprende ésteres de ácido acrílico con restos alquilo lineales, ramificados y/o sustituidos con grupos funcionales, presentando el resto alquilo lineal de más de igual a 3 átomos de carbono a menos de igual a 14 átomos de carbono, preferentemente de más de igual a 4 a menos de igual a 9 átomos de carbono. Preferentemente se selecciona el al menos un monómero b de

(a) ésteres de ácido acrílico lineales no sustituidos que comprenden acrilato de metilo, acrilato de butilo, acrilato de propilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de n-decilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-tridecilo, acrilato de n-tetradecilo y/o

(b) ésteres de ácido acrílico ramificados no sustituidos y/o sustituidos que comprenden acrilato de 2-heptilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 3-metoxipropilo, acrilato de 3-metilbutilo y acrilato de isodecilo.

El contenido del monómero b en la masa adhesiva sensible a la presión K asciende a de más del igual al 87 % en peso a menos del igual al 100 % en peso, preferentemente del 95 % en peso a menos del igual al 97 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

Los ésteres del ácido acrílico lineales no sustituidos preferentes en el sentido de monómero b son ésteres alquílicos de ácido acrílico con un resto alquilo tal como metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo y hexilo. Los ésteres de ácido acrílico especialmente preferentes son acrilato de metilo y acrilato de butilo. Los ésteres del ácido acrílico ramificados preferentes en el sentido de monómero b son éster etilhexílico y acrilato de 2-etoxietilo.

Por consiguiente comprende el componente A1

(i-a) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C, encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico (-COOH), en particular con una proporción de al menos el 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto al contenido total del componente A1 y

(i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 99 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1 (A1 = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso), al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a -30 °C,

encontrándose el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1 (A1 = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso).

Las combinaciones preferentes de los monómeros a y b en la composición del componente A1 son como monómero a1 ácido acrílico y/o ácido metacrílico y como monómero b ésteres de ácido acrílico lineales no sustituidos, preferentemente acrilato de metilo y/o acrilato de butilo así como ésteres de ácido acrílico ramificados no sustituidos, preferentemente acrilato de etilhexilo, en cada caso independientemente con una  $T_G$  de menos de igual a -30 °C.

Preferentemente comprende el componente A1 (% en peso con respecto al 100 % en peso de componente A1:

25	Monómero a1:	del 3 % en peso al 5 % en peso de ácido acrílico	
	Monómero b:	acrilato de butilo	del 40 % en peso al 48,5 % en peso, preferentemente del 43,5 % en peso al 48,5 % en peso especialmente del 43,5 % en peso, 47,5 % en peso o 48,5 % en peso
30		acrilato de etilhexilo	del 40 % en peso al 48,5 % en peso, preferentemente del 43,5 % en peso al 48,5 % en peso especialmente del 43,5 % en peso, 47,5 % en peso o 48,5 % en peso
35		acrilato de metilo	del 0,0 % en peso al 15 % en peso preferentemente del 10 % en peso

Las indicaciones de las temperaturas de transición vítrea  $T_G$  se refieren a la determinación por medio de análisis dinámico-mecánico (DMA) con bajas frecuencias (véase posteriormente; sección "Procedimientos de medición") siempre que no esté indicado de otra manera en el caso particular.

El componente polimérico A ( $A = A1 + A2$ ) comprende además del componente A1 un componente de resina A2. La proporción del componente de resina A2 en el componente polimérico A asciende a de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, en particular a más del igual al 20 % en peso, al 25 % en peso, al 30 % en peso y al 35 % en peso o a menos del igual al 40 % en peso, comprendiendo el componente de resina A2 una o varias resinas. Como resinas en el sentido de la presente invención se tienen en cuenta compuestos oligo- y poliméricos con un peso molecular promediado en número  $M_n$  de no más de 5.000 g/mol (determinado por medio de cromatografía de permeación en gel). En particular tiene la parte predominante de las resinas (con respecto a la parte en peso en todo el componente de resina), preferentemente tienen todas las resinas, un punto de ablandamiento de más de igual a 80 °C a menos de igual a 150 °C. Las indicaciones con respecto al punto de ablandamiento  $T_E$  de compuestos poliméricos se realizan en relación a valores determinados por medio del procedimiento de anillo-cono de acuerdo con la norma ASTM E28-99 (2009), siempre que no se indique lo contrario en el caso especial.

En el sentido del componente de resina A2 pueden usarse resinas naturales y/o sintéticas. En principio pueden usarse todas las resinas cuyo punto de ablandamiento se encuentra en el intervalo de temperatura mencionado. Las resinas adhesivas adecuadas comprenden entre otras cosas colofonio y derivados de colofonio (ésteres de colofonio, también derivados de colofonio estabilizados mediante por ejemplo desproporcionamiento o hidrogenación), resinas de politerpeno, resinas de terpenofenol, resinas de alquilfenol, resinas de hidrocarburos alifáticos, aromáticos y alifático-aromáticos, por nombrar sólo algunos. De manera muy preferente se seleccionan resinas que son compatibles con el componente de poliácrlato, en particular son solubles en éste o bien son miscibles con éste de manera homogénea. En el sentido de la presente invención son muy adecuadas las resinas de terpenofenol. La adición mediante mezclado de un componente de resina puede usarse ventajosamente para la regulación del intervalo de transición vítrea de la masa adhesiva sensible a la presión (en su totalidad).

Para la reticulación de la masa adhesiva sensible a la presión K, para obtener el producto de reticulación de la masa polimérica ( $PM = A + B$ ), se añade al componente polimérico A al menos un agente reticulador bi- o polifuncional (componente de agente reticulador B) en una cantidad definida. El agente reticulador puede reticular de manera

covalente a través del grupo carbonilo de los grupos ácido carboxílico del componente A, en particular a través de los monómeros a1 introducidos.

5 De acuerdo con la invención se ha añadido el al menos un agente reticulador a la masa adhesiva sensible a la presión K en una cantidad que se encuentre la relación V ( $V = nZ/nP$ ) en el intervalo de 0,15 a 0,60. Preferentemente, el valor V asciende a 0,2 o más, en particular éste se encuentra en el intervalo de 0,22 a 0,58.

10 En una forma de realización preferente se usa la masa adhesiva sensible a la presión K en una composición, en la que la masa adhesiva sensible a la presión K comprende el componente de agente reticulador B con una relación de cantidad de  $V = nZ/nP$  de la cantidad de sustancia nZ de los centros de reticulación activa del agente reticulador con respecto a la cantidad de sustancia teórica nP de las macromoléculas del componente A1 con un valor de más de igual a 0,15 a menos de igual a 0,60, preferentemente de más de igual a 0,38 a menos de igual a 0,59, resultando la cantidad de sustancia nZ de los centros de reticulación activa del agente reticulador a partir de la masa mV del agente reticulador multiplicada por el número f de los centros de reticulación activa por molécula de agente reticulador dividida entre la masa molar MV del agente reticulador, o sea  $nZ = f \cdot mV/MV$ , y resultando la cantidad de sustancia teórica nP de las macromoléculas del componente A1 a partir de la masa mP del componente polimérico en la masa adhesiva sensible a la presión K dividida entre la masa molar promediada en número  $M_{n,P}$  de este componente, o sea  $nP = mP/M_{n,P}$ , encontrándose el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso, preferentemente del 97 % en peso, en la composición total de la masa adhesiva sensible a la presión K (K = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso).

25 De acuerdo con la invención pueden usarse también varios agentes reticuladores. Cuando se usan varios agentes reticuladores, en particular también de distinta funcionalidad, puede aplicarse en la definición de la forma de realización descrita anteriormente para la relación V:

$$V = n_z/n_p,$$

30 en la que  $n_z$  resulta la cantidad de sustancia de los centros de reticulación activa sumada de todos los agentes reticuladores:

$$n_z = f_1 \cdot m_{V,1}/M_{V,1} + f_2 \cdot m_{V,2}/M_{V,2} \dots$$

35 significando el índice 1 los valores del primer agente reticulador, 2 aquéllos del segundo agente reticulador etc..

Tras el conocimiento del peso molecular promedio en número (CPG) de la muestra de polímero puede determinarse fácilmente la cantidad de agente reticulador que va a añadirse de acuerdo con la forma de realización preferente de la masa adhesiva sensible a la presión K con conocimiento del peso molecular promedio del agente reticulador y su funcionalidad. Siempre que se encuentre sólo un agente reticulador, resulta el peso inicial del agente reticulador usado ventajosamente  $m_v$  con las definiciones introducidas de los correspondientes valores a partir del peso inicial del componente polimérico  $m_p$  y su masa molar promediada en número  $M_{n,P}$  tal como sigue ( $MV =$  peso molecular del agente reticulador):

$$m_v = \frac{V \cdot m_p \cdot M_v}{M_{n,P} \cdot f}$$

45 Si se encuentran varios agentes reticuladores, en particular con distintas funcionalidades, entonces debe adaptarse esta fórmula de manera correspondiente. Para la masa adhesiva sensible a la presión reticulada resulta en buena aproximación una densidad de reticulación, que corresponde en promedio a de 0,15 de 0,60, preferentemente más de igual a 0,38 a menos de igual a 0,59, sitios de reticulación por macromolécula del componente polimérico, en particular cuando la reacción de reticulación se realiza hasta obtener una conversión en gran parte completa.

50 El al menos un agente reticulador es un compuesto de reticulación covalente, que puede reaccionar con grupos carboxilo y grupos ácido carboxílico. Como componente de agente reticulador B se selecciona en particular ventajosamente un sistema de unión química (de reticulación covalente) para garantizar una estabilidad frente a la temperatura suficiente (en agentes reticuladores de unión no química, por ejemplo agentes reticuladores de quelatos, las masas reticuladas desharían de nuevo los sitios de enlace a altas temperaturas, de modo que el sistema perdería sus propiedades de cohesión). El agente reticulador es por tanto en particular uno tal que pueda contraer enlaces covalentes a través de los grupos ácido carboxílico con las macromoléculas del poliácido; pudiéndose crear por funcionalidad de la molécula de agente reticulador en cada caso un sitio de enlace (un agente reticulador difuncional puede unir entre sí, por consiguiente dos macromoléculas a través de dos sitios de enlace, un agente reticulador trifuncional tres macromoléculas a través de tres sitios de enlace (en cada caso por medio de un grupo ácido carboxílico por macromolécula) o dos macromoléculas a través de tres sitios de enlace (por medio de un

grupo ácido carboxílico de una macromolécula y dos grupos ácido carboxílico de la segunda macromolécula) etc.). Ha resultado muy ventajoso cuando se realiza una densidad de reticulación que corresponde en promedio por macromolécula del componente polimérico a de más de igual a 0,15 a menos de igual a 0,6, en particular a de más de igual a 0,22 a menos de igual a 0,58 sitios de reticulación. Para ello es ventajoso en particular cuando la reacción de reticulación se realiza a ser posible en gran parte hacia una conversión completa (preferentemente > 90 %, más preferentemente > 95 %). Con el grado de reticulación realizado de manera ventajosa es la cohesión de la masa reticulada suficientemente alta para que no se escinda con sollicitación de flexión, sin embargo también suficientemente baja de modo que con sollicitación de flexión no se llegue a un fallo adhesivo de la masa (evitación de la sobrereticulación mediante elección adecuada del número de sitios de reticulación).

Ventajosamente se selecciona el agente reticulador o bien se seleccionan los agentes reticuladores de manera que en condiciones normales de almacenamiento, a las que se exponen con frecuencia las masas adhesivas sensibles a la presión no reticuladas, no contraigan reacciones significativas con funciones hidroxilo y/o en particular con agua. Mediante esto pueden evitarse reducciones de reactividad mediante reacciones de este tipo, tal como es esto el caso con frecuencia con el uso de agentes reticuladores tal como isocianato.

Los agentes reticuladores muy adecuados son aquéllos con tres o cuatro grupos funcionales por molécula de agente reticulador (agentes reticuladores tri- y tetrafuncionales). Como agentes reticuladores especialmente adecuados, que también pueden almacenarse bien, han resultado aquellos compuestos químicos que llevan en sí tanto grupos epoxi como también grupos amina. Los agentes reticuladores de este tipo especialmente muy adecuados tienen por ejemplo al menos un grupo amina y al menos dos grupos epoxi en la molécula, los agentes reticuladores mucho más eficaces tienen por ejemplo dos grupos amina y cuatro grupos epoxi. Como agente reticulador excelentemente adecuado ha resultado N,N,N',N'-tetraglicidil-meta-xilendiamina (n.º CAS 63738-22-7). Además es muy adecuado 1,3-bis(N,N-diglicidilaminometil)ciclohexano (n.º CAS 65992-66-7). Estos agentes reticuladores con grupos epoxi y amina en la molécula se caracterizan por larga estabilidad (tiempo de procesamiento posible, "tiempo de trabajo") de la solución de agente reticulador, no muestran reducción de la reactividad mediante reacciones con agua y se caracterizan no obstante por una alta velocidad de reticulación. Por medio de estos agentes reticuladores es además posible realizar grados de reticulación definidos en el intervalo objetivo de la presente invención, sin que se produzca durante el almacenamiento de los productos reticulados una reticulación posterior significativa.

Para garantizar la reticulación mejor posible es ventajoso cuando aparte de los agentes reticuladores de reticulación covalente seleccionados no están presentes otros agentes reticuladores que reaccionan mediante otros mecanismos de reticulación (tal como por ejemplo agentes reticuladores de quelatos). De manera especialmente preferente, el componente de agente reticulador es tetraglicidil-meta-xilendiamina.

En resumen, la masa polimérica (PM) comprende al menos un componente polimérico A y al menos un componente de agente reticulador B, por consiguiente es  $PM = A + B$ .

El componente polimérico A comprende al menos un componente A1 y al menos un componente de resina A2, por consiguiente es  $A = A1 + A2$ .

El componente A1 comprende al menos un monómero a y al menos un monómero b, por consiguiente es  $A1 = a + b$ .

El monómero a comprende al menos un monómero a1 y puede comprender además otro monómero a2 y monómero a3, por consiguiente es  $a = a1 + a2 + a3$ .

#### Preparación del componente A1

El componente A1 que comprende poliácridatos puede prepararse mediante polimerización de los componentes descritos según los procedimientos habituales, conocidos por el experto, en particular mediante polimerización por radicales. La polimerización se realiza preferentemente de manera que el peso molecular promediado en número  $M_n$  del polímero resultante asciende a al menos 50.000 g/mol. Un valor de 250.000 g/mol para el peso molecular promediado en número  $M_n$  debía no sobrepasarse preferentemente. De manera muy preferente se encuentra el peso molecular promediado en número  $M_n$  del componente A1 en un intervalo entre 50.000 g/mol y 150.000 g/mol. Todas las indicaciones con respecto a pesos moleculares de polímeros se refieren a la medición por medio de cromatografía de permeación en gel; véase posteriormente, sección "Procedimientos de medición".

Igualmente, en el sentido de la invención, se usa la masa adhesiva sensible a la presión K, tal como se ha descrito anteriormente, en forma al menos de una capa. En particular se encuentra ésta en forma de un producto adhesivo plano que comprende al menos una capa y presenta un espesor de capa de más de igual a 5  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 70  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 60  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 30  $\mu\text{m}$ . El grosor de capa o bien espesor de capa de la al menos una capa se selecciona de modo que en el caso del uso de la masa adhesiva sensible a la presión K sobre superficies altamente polares, en particular sobre superficies con compuestos adsorbidos con capacidad de migración que contienen grupo hidroxilo, se garantice una adherencia o bien adhesión suficiente, formando los grupos ácido carboxílico del al menos un monómero a1, en particular del ácido acrílico con una proporción preferente de más del

igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso en el componente A1, enlaces por puente de hidrógeno con los compuestos mencionados que contienen al menos un grupo hidroxilo.

5 El producto adhesivo plano se moldea a partir de la masa adhesiva sensible a la presión K, preparándose en un procedimiento conocido según el estado de la técnica la masa adhesiva sensible a la presión K, aplicándose en una etapa la masa adhesiva sensible a la presión K sobre un sustrato tal como la línea de producción o un elemento plano tal como un soporte, en particular revestimiento, aplicándose la masa adhesiva sensible a la presión K para obtener al menos una capa con un espesor de capa de más de igual a 5  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 70  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 60  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 30  $\mu\text{m}$  (o bien el peso por unidad de superficie correspondiente en cada caso en  $[\text{g}/\text{m}^2]$ ). En una etapa opcional se realiza un enfriamiento de la capa de masa adhesiva sensible a la presión, para obtener a continuación un producto adhesivo plano de la masa adhesiva sensible a la presión K. Opcionalmente puede aplicarse aún una capa protectora tal como un revestimiento de separación sobre la capa de masa adhesiva sensible a la presión.

15 Preferentemente se usa la al menos una capa de masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención en forma de un producto adhesivo plano en un artículo de múltiples capas que puede rotularse con láser que comprende láminas, piezas troqueladas y etiquetas, preferentemente en etiquetas y láminas que pueden rotularse con láser y que no se pueden falsificar, comprendiendo el artículo al menos las siguientes capas

20 (1) al menos una capa de grabado, en particular que comprende una capa de acrilato o una capa de metal, con un espesor de capa preferente de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 25  $\mu\text{m}$ , preferentemente más de igual a 2  $\mu\text{m}$ , más de igual a 3  $\mu\text{m}$ , de más de igual a 5  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 20  $\mu\text{m}$ , a menos de igual a 15  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 3  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 10  $\mu\text{m}$

25 (2) al menos una capa de contraste, que comprende en particular una capa, preferentemente una capa de acrilato, y está dispuesta por debajo de la capa de grabado y

(3) al menos una capa adhesiva que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K, dispuesta por debajo de la capa de contraste.

30 Preferentemente, la (3) capa de masa adhesiva sensible a la presión comprende el monómero a1, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

35 La masa adhesiva sensible a la presión K se usa en un artículo de múltiples capas que puede rotularse con láser, en el que de manera adicional a las capas mencionadas anteriormente

(1.1) una lámina de soporte, preferentemente que comprende un plástico duroplástico tal como poliéster y poliamida en forma de una lámina, está dispuesta sobre la (1) capa de grabado, pudiéndose imprimir de manera individual la lámina de soporte,

40 (1) la capa de grabado comprende una capa preferentemente libre de disolvente, que puede curarse por radiación, preferentemente una capa que puede curarse por electrones y/o por UV,

(2) la capa de contraste comprende una capa que puede curarse por haz de electrones, en particular con un espesor de capa de más de igual a 20  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 30  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 300  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 30  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 100  $\mu\text{m}$ , encontrándose mutuamente la capa de grabado y la capa de contraste en el contraste más fuerte,

45 (3) la capa adhesiva presenta un espesor de más de igual a 7  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 70  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 60  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 10  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 30  $\mu\text{m}$  y

50 (4) opcionalmente una capa protectora, preferentemente un papel siliconado, una lámina siliconada o una lámina de silicona, está aplicada sobre la capa adhesiva.

55 Preferentemente, la (3) capa de masa adhesiva sensible a la presión comprende el monómero a1, preferentemente ácido acrílico y/o ácido metacrílico, con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

60 Los artículos que pueden rotularse con láser comprenden productos, en particular bandas adhesivas, bandas de envoltura de cables, letreros, etiquetas y láminas, en los que se graban mediante láseres potentes, controlables (por ejemplo láser de ND:YAG o láser de  $\text{CO}_2$ ) marcaciones tal como escritura, codificaciones y similares. Los artículos que pueden rotularse con láser de este tipo, en particular etiquetas, se usan especialmente para una rotulación racional y variable para la fabricación de juegos de placa. Estos juegos de placa contienen el número completo de las etiquetas que son necesarias por ejemplo en un automóvil en piezas de construcción sujetas a caracterización (placa de VIN, placas sobre presión de neumáticos, tipo de combustible, carga del maletero, datos característicos sobre distintas piezas de construcción de automóviles, tal como motores y unidades y otros). Igualmente se usan tales etiquetas y/o láminas como placas características, como etiquetas de control para desarrollos de procesos y como placas de garantía y comprobación.

65

Además de tales indicaciones técnicas pueden contener las etiquetas y láminas que pueden rotularse con láser también información de seguridad tal como número de identificación del chasis y del vehículo. Las correspondientes etiquetas permiten en el caso de un robo o accidente una conclusión sobre el vehículo y etapas de fabricación en su fabricación. El uso de características de seguridad especiales tal como hologramas, impresiones UV permanentes (*foot print*) sobre el sustrato sobre el que estaba pegada la etiqueta, y la elección del material dirigida de las etiquetas que pueden rotularse con láser sirven para dificultar por un lado una falsificación del material e indicar por otro lado intentos de manipulación. Tales etiquetas y láminas que no se pueden falsificar, que pueden rotularse con láser pueden estar o están caracterizadas por una individualización o bien una característica de originalidad, preferentemente sobre o bien en la capa de grabado. Preferentemente, las características de originalidad de este tipo no son visibles directamente, sino que requieren un esfuerzo mecánico más o menos grande para que se distingan y por consiguiente proporcionar la prueba de originalidad. Así puede contener la capa de grabado por ejemplo colorantes fluorescentes en luz ultravioleta, que se vuelven visibles con iluminación con una lámpara UV. Otro ejemplo son colorantes termocrómicos, que modifican su color con el calentamiento. También es concebible dotar la capa de grabado de otras sustancias detectables, que pueden proporcionar una prueba de originalidad, por ejemplo de sustancias tal como "Biocode" o "Microtaggent". Con la marca "Biocode" se comercializa por la empresa Biocode, un sistema con agentes, marcadores y receptores, que permite una detección específica en muestras biológicas. "Microtaggent" es una marca de la empresa Microtrace Inc. para un pigmento de color de múltiples capas, que puede reconocer sólo con observación microscópica un código de color específico del cliente. Estas características de originalidad se conocen como tales y están disponibles en distintas formas de realización. Pueden usarse de manera diversa para la identificación y caracterización unívoca de productos.

En el caso de la (1) capa de grabado se trata de una capa dispuesta por encima de la (2) 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 somete a ablación al menos parcialmente la capa de grabado en los puntos a los que se dirige un rayo láser con correspondiente energía. En el caso de entrada de energía suficiente se separa localmente la capa de grabado de manera completa, de modo que ésta es permeable a la luz en estos puntos. Es igualmente concebible que la capa de grabado se someta a ablación únicamente de parcial en algunos puntos, de modo que resulte en estos puntos 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 capas de laca de impresión correspondientes comprenden lacas de impresión a base de lacas de acrilato de poliuretano. En una forma de realización alternativa de la invención, la capa de grabado está constituida por una capa de metal delgada. La capa de grabado presenta preferentemente un espesor de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 30  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 20  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 10  $\mu\text{m}$ . Si se mueve el espesor de la capa de grabado en este intervalo, es posible la facilitación de una lámina especialmente estable frente a la temperatura, que puede rotularse con láser, que es al mismo tiempo estable frente al agua también en combinación con la masa adhesiva sensible a la presión K que contiene grupos ácido carboxílico. En comparación con la capa de contraste, que presenta preferentemente un espesor de más de igual a 20  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 300  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 40  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 200  $\mu\text{m}$ , de manera especialmente preferente de más de igual a 60  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 150  $\mu\text{m}$ , asciende el espesor de la capa de grabado preferentemente a por ejemplo el 10 % del espesor de la capa de contraste o inferior. La lámina acabada presenta la capa de grabado de manera expuesta, o sea arriba.

En una forma de realización preferente comprende la (1.1) lámina de soporte una impresión, presentando la impresión sobre la lámina de soporte una altura de más de igual a 0,1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 15  $\mu\text{m}$ , preferentemente una altura de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 5  $\mu\text{m}$ . En particular se encuentra el moldeado de la lámina de soporte impresa como cavidad en la (1) capa de grabado, presentando la cavidad una profundidad de más de igual a 0,1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 15  $\mu\text{m}$ , preferentemente de más de igual a 1  $\mu\text{m}$  a menos de igual a 5  $\mu\text{m}$ .

La (2) capa de contraste comprende en una forma de realización preferente del artículo de múltiples capas, estable frente al agua, que puede rotularse con láser, una composición de laca de acrilato curada, que se basa en una composición que comprende de más del igual al 30 % en peso a menos del igual al 80 % en peso, preferentemente de más del igual al 50 % en peso a menos del igual al 60 % en peso, de manera especialmente preferente de más del igual al 52 % en peso a menos del igual al 58 % en peso de un oligómero trifuncional A, de más del igual al 0 % en peso a menos del igual al 20 % en peso, preferentemente de más del igual al 5 % en peso a 15 % en peso, de manera especialmente preferente de más del igual al 8 % en peso a menos del igual al 12 % en peso de un monómero trifuncional B, de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 30 % en peso, preferentemente de más del igual al 5 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, de manera especialmente preferente de más del igual al 8 % en peso a menos del igual al 12 % en peso de un monómero difuncional C así como de más del igual al 2 % en peso a menos del igual al 40 % en peso de un pigmento que proporciona color. La capa de contraste de artículos de múltiples capas estables frente al agua, que pueden rotularse con láser de acuerdo con la invención, en particular láminas, puede prepararse curándose una composición que comprende los componentes A, B y C así como el pigmento que proporciona color. Para ello se reticula la composición por medio de radiación UV, curado por haz de electrones (a continuación ESH) o térmicamente. Preferentemente se realiza la reticulación por medio de

ESH.

La capa de contraste comprende al menos un pigmento que proporciona color. Los pigmentos que proporcionan color en el sentido de la presente invención comprenden sin limitación todos los pigmentos que proporcionan color que se usan como colorantes y/o blanqueadores en pinturas y lacas. Ejemplos de pigmentos que proporcionan color son el dióxido de titanio en la modificación de rutilo ("TiO<sub>2</sub>", por ejemplo tipos de rutilo de la empresa Kronos), hollines de color (por ejemplo tipos Printex de la empresa Evonik) u otros pigmentos que proporcionan color conocidos por el experto, tal como se mencionan por ejemplo en el manual de Lacke und Beschichtungen tomo 5 (Hans Kittel y Jürgen Spille, Hirzel Verlag (Stuttgart), 2003). Preferentemente, en el caso del pigmento que proporciona color se trata de pigmentos a ser posible estables frente a la exposición a la intemperie. Se prefiere especialmente para la capa de contraste dióxido de titanio en la modificación de rutilo. Es esencial para la invención no el color del pigmento o bien de la capa de contraste por sí misma, sino la diferencia de color o bien el contraste 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.

En otra forma de realización de la presente invención comprende el artículo de múltiples capas, estable frente al agua, que puede rotularse con láser adicionalmente una capa intermedia que está dispuesta entre la capa de grabado y la capa de contraste. La capa intermedia es una capa de laca adicional que comprende preferentemente una laca pigmentada que puede curarse por haz de electrones, preferentemente una laca de acrilato de poliuretano pigmentada que puede curarse por haz de electrones. Donde sea necesario, el artículo de múltiples capas, estable frente al agua, que puede rotularse con láser presenta una capa de compensación que está dispuesta entre la capa de contraste y la capa adhesiva para compensar las tensiones producidas dentro de la etiqueta, de modo que no se produzca una rotura o un desprendimiento. Una capa de compensación de este tipo es flexible de manera reversible, dado que es sólida a temperaturas de hasta 50 °C y se ablanda o se funde a temperaturas más altas y puede compensar las tensiones que se producen. Preferentemente está constituida la capa de compensación por plásticos termoplásticos tal como por ejemplo poli(acetato de vinilo) o poliamida. Además son adecuados todos los plásticos que están constituidos por moléculas de polímero lineales o reticulados de manera termolábil, por ejemplo poliolefinas, polímeros de vinilo, poliésteres, poliacetatos, policarbonatos o también poliuretanos e ionómeros. Además pueden usarse como termoplásticos para la capa de compensación también plásticos que pueden procesarse de manera termoplástica con propiedades marcadas de entropía elástica, los denominados elastómeros termoplásticos. Las propiedades de la capa de compensación pueden variarse ampliamente mediante adiciones de plastificantes, cargas, estabilizadores y otros aditivos así como mediante refuerzo con fibras. La capa de compensación puede aplicarse por revestimiento a partir de la solución o puede infiltrarse como lámina entre la capa de soporte y la masa adhesiva sensible a la presión. La capa de compensación presenta preferentemente un espesor de capa de más de igual a 0,2 µm a menos de igual a 20 µm. En otra forma de realización preferente, el peso por unidad de superficie asciende a de más de igual a 0,5 g/m<sup>2</sup> a menos de igual a 5 g/m<sup>2</sup>. La capa de compensación puede compensar las tensiones que se producen en particular a altas temperaturas dentro de la etiqueta, volviéndose blanda o bien fundiéndose ésta a partir de un determinado intervalo de temperatura. Debido a este comportamiento plástico se reducen las tensiones dentro de la capa de compensación. La etiqueta es de acuerdo con esto flexible a altas temperaturas. Si después se enfría de nuevo la etiqueta o bien el sustrato, se transfiere la capa de compensación al estado sólido, de modo que la fuerza de adhesión de la etiqueta no se vea alterada de ningún modo. La fusión y posterior solidificación de la capa de compensación puede repetirse con frecuencia de manera casi discrecional.

Un aspecto especial de la presente invención es que el producto adhesivo plano que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K presenta en el ensayo de estrés hídrico una estabilidad frente al agua de más de igual a 100 h, preferentemente más de igual a 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 h, a más de igual a 40 °C, preferentemente 45 °C, 50 °C y 55 °C; a menos de igual a 1000 h a menos de igual a 60 °C (véanse ejemplos 1, 5 y 6). Preferentemente, el producto adhesivo plano es estable frente al agua en el ensayo de estrés hídrico a más de igual a 40 °C durante 1000 horas. Preferentemente se observa la formación de burbujas como máximo reversible, en particular sin modificación del material.

En particular, el producto adhesivo plano muestra en el sentido de la presente invención en el ensayo de estrés hídrico tras de más de igual a 100 h a más de igual a 40 °C a menos de igual a 1000 h a menos de igual a 60 °C como máximo una formación de burbujas reversible, que puede eliminarse mediante apriete sencillo del producto adhesivo (véase la figura 6 a figura 10). Preferentemente no se observa ninguna elevación del borde y el producto adhesivo plano permanece adherido de manera inalterada, en particular por toda la superficie (véase la figura 8 d)). En particular, el producto adhesivo plano presenta en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico una buena estabilidad frente al agua, produciéndose tras 15 minutos a de más de igual a 80 °C a menos de igual a 100 °C como máximo una ligera elevación del borde y preferentemente ligera formación de burbujas, en particular formación de burbujas reversible (ejemplo 5).

En una realización especial de la invención se producen tras acción directa de estrés hídrico tal como en el ensayo de estrés hídrico a 100 °C una ligera formación de burbujas y/o una ligera elevación del borde. Éstas son sin embargo reversibles y el producto adhesivo plano y el artículo tal como la etiqueta que comprenden en cada caso la

masa adhesiva sensible a la presión recuperan tras una fase de rehabilitación, en particular tras un tiempo de reacondicionamiento de más de igual a 15 minutos a menos de igual a 72 horas, de nuevo una adherencia completa (véase la figura 9 y figura 10 así como la tabla 3).

5 Preferentemente asciende el tiempo de reacondicionamiento a más de igual a 15 minutos, a más de igual a 30 minutos, a más de igual a 1 hora, a más de igual a 12 horas, a de más de igual a 24 horas a menos de igual a 48 horas, a menos de igual a 60 horas, a menos de igual a 72 horas.

10 En otra forma de realización de la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención presenta ésta una buena estabilidad frente al agua en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico, ascendiendo las temperaturas a de más de igual a 70 °C a menos de igual a 120 °C, preferentemente a de más de igual a 75 °C a menos de igual a 110 °C, de manera especialmente preferente a de más de igual a 80 °C a menos de igual a 100 °C. Preferentemente es buena la estabilidad frente al agua a las temperaturas mencionadas anteriormente de modo que la masa adhesiva sensible a la presión adherida, en particular el producto adhesivo plano, y el artículo de acuerdo con la invención presenta sólo una ligera elevación del borde, preferentemente se produce sólo una ligera formación de burbujas, de manera especialmente preferente ninguna modificación del material (véase la tabla 4). Los términos estabilidad frente al agua y estable frente al agua se usan de manera sinónima.

20 En una forma de realización especial se usa la masa adhesiva sensible a la presión de acuerdo con la invención, en particular el producto adhesivo plano, en combinación con una película de láser, presentando la película de láser una absorción de agua reversible, medida por medio de titulación coulométrica de Karl-Fischer tras sumergir las películas de láser durante 3 días en agua a 50 °C, (ejemplo 4). La absorción de agua es evidente en un hinchamiento de la película de láser, preferentemente puede absorber agua la película de láser hasta el doble de cantidad de su contenido en agua de partida. Preferentemente, la absorción de agua es reversible tras un tiempo de reacondicionamiento de más de igual a 60 minutos a menos de igual a 24 horas, preferentemente completamente reversible y la película de láser recupera su forma original y su contenido en agua de partida.

25 El objeto de la presente invención es un artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser y de múltiples capas que comprende al menos las siguientes capas

30 (1) al menos una capa de grabado, en particular que comprende una laca de acrilato o una capa de metal, con un espesor de capa preferente de más de igual a 1 µm a menos de igual a 20 µm, preferentemente de más de igual a 5 µm a menos de igual a 15 µm,

35 (2) al menos una capa de contraste, que comprende en particular una laca, preferentemente una laca de acrilato y está dispuesta por debajo de la capa de grabado y

(3) al menos una capa adhesiva que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K, dispuesta por debajo de la capa de contraste, en el que la masa adhesiva sensible a la presión K es el producto de reticulación de una masa polimérica que comprende al menos los siguientes componentes

40 (A) al menos un componente polimérico A que comprende:

(i) de más del igual al 60 % en peso a menos del igual al 80 % en peso con respecto al contenido del componente polimérico A al menos de un componente A1, comprendiendo el componente A1:

45 (i-a) de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C,

50 encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico (-COOH), preferentemente con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, del al menos un monómero a1 y

55 (i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 97 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a - 30 °C,

60 en el que el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1 (A1 = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso),

65 (ii) de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente de resina A2,

en el que el (i) al menos un componente A1 y el (ii) al menos un componente de resina A2 se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente polimérico A (A = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso) y

(B) al menos un componente de agente reticulador B que comprende compuestos bi- o polifuncionales que reticulan de manera covalente,

en el que el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B se encuentran en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso en la composición total de la masa polimérica (PM= cantidad suficiente hasta el 100 % en peso).

En una forma de realización preferente, el artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser, de múltiples capas presenta una capa adhesiva de la masa adhesiva sensible a la presión K, que comprende como monómero a1 al menos un ácido acrílico y/o ácido metacrílico con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, preferentemente con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso. De manera especialmente preferente, el artículo de acuerdo con la invención comprende como monómero a1 ácido acrílico con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

En una forma de realización especial del artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser, de múltiples capas, la capa de contraste se basa en una composición de laca de acrilato curada, tal como se ha descrito ya anteriormente, que comprende

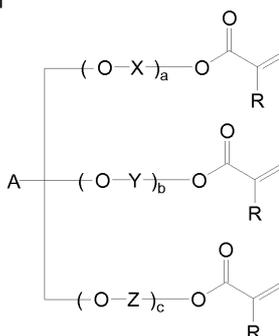
- (a) de más del igual al 30 % en peso a menos del igual al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A
- (b) de más del igual al 0 % en peso a menos del igual al 20 % en peso de un monómero trifuncional B
- (c) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 30 % en peso de un monómero difuncional C y
- (d) de más del igual al 2 % en peso a menos del igual al 40 % en peso de un pigmento que proporciona color.

El oligómero trifuncional A es un oligómero con tres unidades de (met)acrilato insaturadas por molécula, cuyo peso molecular promediado en número Mn se encuentra preferentemente de más de igual a 1000 g/mol a menos de igual a 5000 g/mol, preferentemente de más de igual a 1400 g/mol a menos de igual a 3600 g/mol, preferentemente de más de igual a 1800 g/mol a menos de igual a 2200 g/mol, de manera especialmente preferente de más de igual a 1900 g/mol a menos de igual a 2100 g/mol. Si el peso molecular Mn se encuentra en el intervalo mencionado, esto tiene 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 dimensionalmente.

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 cuales 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)acrilato insaturados por molécula así como varios, 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 cuales 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 más de igual a 300 g/mol a menos de igual a 1000 g/mol, preferentemente de 350 g/mol a menos de igual a 800 g/mol, preferentemente de más de igual a 350 g/mol a menos de igual a 600 g/mol, de manera especialmente preferente de más de igual a 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 esto:

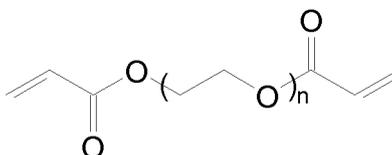
Fórmula I



en la que R en la fórmula I representa hidrógeno o un grupo metilo; A es hidrógeno o un grupo etilo; X, Y y Z representan en cada caso independientemente entre sí una unidad de propileno o de etileno; y a, b y c son en cada caso independientemente entre sí 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, el monómero trifuncional es 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 bajo la fórmula I mencionada anteriormente, entonces ejerce también el componente B una influencia positiva sobre la estabilidad frente a la temperatura de la capa de contraste y por consiguiente de la lámina que puede rotularse con láser.

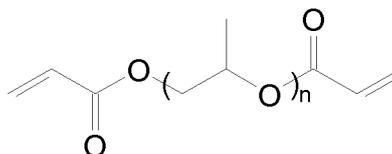
El monómero difuncional C es un monómero con dos unidades de acrilato insaturadas por molécula. El componente C presenta preferentemente un peso molecular de más de igual a 100 g/mol a menos de igual a 1000 g/mol, preferentemente de más de igual a 180 g/mol a menos de igual a 350 g/mol, de manera especialmente preferente de más de igual a 220 g/mol a menos de igual 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 la 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 bajo la fórmula II o III mencionada anteriormente, entonces ejerce también el componente C una influencia positiva sobre la estabilidad frente a la temperatura de la capa de contraste y por consiguiente de la lámina que puede rotularse con láser.

En una forma de realización especialmente preferente de la invención, la capa de contraste en el artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua y de múltiples capas 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 reproducida como componente B, diacrilato de trietilenglicol como componente C así como un pigmento, por ejemplo dióxido de titanio en la modificación de rutilo.

Preferentemente, el artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser, de múltiples capas se encuentra en forma de una etiqueta, de una lámina y/o de una pieza troquelada y preferentemente al mismo tiempo no puede falsificarse, en particular mediante individualizaciones, tal como se han descrito ya anteriormente.

En una forma de realización preferente, el artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua y de múltiples capas, en particular el producto adhesivo de acuerdo con la invención y más en particular la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, presenta una resistencia al calor de más de 200 horas a menos de igual a 2500 horas a de más de igual a 80 °C a menos de igual a 150 °C, preferentemente de más de igual a 300 horas a menos de igual a 2300 horas, de más de igual a 500 horas a menos de igual a 2500 horas. De manera especialmente preferente una resistencia al calor de más de igual a 500 horas a menos de 1000 horas a 80 °C y de más de igual a 500 horas a menos de 2300 horas a 150 °C. La estabilidad frente al calor se muestra en particular en de la baja a ninguna deformación o ninguna rotura del artículo, como máximo presenta el artículo pliegues, preferentemente es legible el código de barras del artículo.

En una forma de realización preferente, el artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua y de múltiples capas, en particular el producto adhesivo de acuerdo con la invención y más en particular la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, presenta además una estabilidad frente a la acción de líquidos durante más de igual a 24 horas a temperatura ambiente frente a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a más del igual al 2,5 % y a menos del igual al 5 %, así como frente a agentes de limpieza de vidrio, solución de hidróxido de sodio al 1 %, gasolina, tolueno, aceite de motores/máquinas, combustible diésel y otros líquidos habituales en el sector del automóvil. Preferentemente se encuentra la estabilidad descrita anteriormente a temperaturas de más de igual a 20 °C a menos de igual a 50 °C y durante de más de igual a 15 minutos a menos de igual a 24 horas, preferentemente durante de más de igual a 30 minutos a menos de igual a 12 horas.

En una forma de realización preferente, el artículo que puede rotularse con láser, estable frente al agua y de múltiples capas, en particular el producto adhesivo de acuerdo con la invención y más en particular la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, presenta igualmente una estabilidad frente al desgaste excelente. En particular, el artículo de acuerdo con la invención en el ensayo de desgaste con 200 g de peso y 200 repeticiones de un rozamiento hacia delante y hacia atrás no presenta ninguna modificación del material, preferentemente puede leerse el código de barras.

En una realización preferente cumple el artículo que puede rotularse con láser de acuerdo con la invención que comprende el producto adhesivo plano descrito que contiene la masa adhesiva sensible a la presión K, los requerimientos de la Oficina Federal de transportes por carreteras alemana en "placas con nombre de fábrica" de acuerdo con la hoja informativa para la comprobación de placas con nombre de fábrica de placas, chapas y láminas así como su fijación mediante adhesión, Stand julio 2007.

El artículo de acuerdo con la invención presenta una buena estabilidad frente al agua en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico a 100 °C durante 15 minutos, presentando el artículo como máximo una elevación de borde ligera, preferentemente una formación de burbujas ligera y reversible. Preferentemente, el artículo de acuerdo con la invención presenta una fuerza adhesiva, medida como fuerza de descascarillamiento de acuerdo con la norma ISO 29862 (procedimiento 1, velocidad de retirada de 300 mm/min) de más de igual a 5 N/cm a 23 °C, en particular de más de igual a 5 N/cm a menos de igual a 40 °C, preferentemente de más de igual a 4 N/cm a 70 °C y de más de igual a 3 N/cm a 100 °C.

En el uso de acuerdo con la invención del artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser y de múltiples capas que comprende etiquetas, láminas, bandas adhesivas y piezas troqueladas, presenta este artículo en el ensayo de estrés hídrico una estabilidad frente al agua de más de igual a 100 h a 40 °C, en particular de hasta más de igual a 1000 horas, preferentemente más de igual a 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 horas, preferentemente a de más de igual a 45 °C, 50 °C y 55 °C a menos de igual a 60 °C y/o presenta en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico una estabilidad frente al agua de más de igual a 15 minutos a de más de igual a 80 °C a menos de igual a 100 °C.

Preferentemente se muestra la buena estabilidad en el ensayo de estrés hídrico en de más de igual a 100 h a más de igual a 40 °C a menos de igual a 1000 h, en particular a menos de igual a 60 °C, con una formación de burbujas como máximo reversible, que puede eliminarse mediante ligero apriete. Preferentemente no es visible ninguna elevación de borde en el ensayo de estrés hídrico en el artículo estable frente al agua, que puede rotularse con láser y de múltiples capas en el sentido de la invención (véase ejemplo 1, tabla 1; ejemplo 5, tabla 5; ejemplo 6 y figuras 6 a 10).

En una realización especial de la invención se producen tras acción directa de estrés hídrico, tal como en el ensayo de estrés hídrico, una ligera formación de burbujas y/o una ligera elevación de borde, que sin embargo son reversibles tras una fase de rehabilitación. El artículo descrito previamente que contiene la masa adhesiva sensible a la presión recupera tras una fase de rehabilitación, en particular tras un tiempo de reacondicionamiento de más de igual a 15 minutos a menos de igual a 72 horas, de nuevo una adhesión por toda la superficie (véase la figura 9 y figura 10 así como la tabla 3).

Preferentemente, el tiempo de reacondicionamiento asciende a de más de igual a 15 minutos, más de igual a 30 minutos, más de igual a 1 hora, más de igual a 12 horas, más de igual a 24 horas a menos de igual a 48 horas, menos de igual a 60 horas, menos de igual a 72 horas.

En otra forma de realización del artículo de acuerdo con la invención presenta éste una buena estabilidad frente al agua en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico, ascendiendo las temperaturas a de más de igual a 70 °C a menos de igual a 120 °C, preferentemente de más de igual a 75 °C a menos de igual a 110 °C, de manera especialmente preferente de más de igual a 80 °C a menos de igual a 100 °C. Preferentemente, la estabilidad frente al agua a las temperaturas mencionadas anteriormente es tan buena que el artículo de acuerdo con la invención adherido presenta sólo una ligera elevación de borde, preferentemente se produce sólo una ligera formación de burbujas, de manera especialmente preferente no se produce ninguna modificación del material (véase la tabla 4).

Los artículos estables frente al agua, que pueden rotularse con láser y de múltiples capas de acuerdo con la

invención pueden fabricarse de distintos modos. En una forma de realización se refiere la presente invención a un procedimiento para la fabricación de un artículo estable frente al agua de múltiples capas, en particular que rotularse con láser y preferentemente de manera adicional que no puede falsificarse, así como a un artículo que puede obtenerse según este procedimiento, que comprende las siguientes etapas:

- 5
- 1) opcionalmente facilitar una lámina de soporte;
  - 2) aplicar una capa de grabado, en particular capa de laca o de metal, sobre la lámina de soporte;
  - 3) aplicar una composición para la preparación de una capa de contraste, en particular una composición de laca de acrilato, sobre la capa de grabado,
  - 10 4) curar la composición de la etapa 3), para obtener una capa de contraste;
  - 5) aplicar una masa adhesiva sensible a la presión K sobre la capa de contraste así como cubrir la masa adhesiva sensible a la presión K con un papel protector o revestimiento de separación, en el que la masa adhesiva sensible a la presión K es el producto de reticulación de una masa polimérica que comprende al menos los siguientes componentes

15 (A) al menos un componente polimérico A que comprende

(i) de más del igual al 60 % en peso a menos del igual al 80 % en peso con respecto al contenido del componente polimérico A al menos de un componente A1, comprendiendo el componente A1

20 (i-a) de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea TG del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C,

25 encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico, preferentemente con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, del al menos un monómero 1 y

30 (i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 97 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea TG del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a - 30 °C,

35 en el que el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1 (A1 = cantidad suficiente hasta el 100 % en peso),

40 (ii) de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente de resina A2,

45 en el que el (i) al menos un componente A1 y el (ii) al menos un componente de resina A2 se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente polimérico A (A = hasta 100 % en peso) y

(B) al menos un componente de agente reticulador B que comprende compuestos bi- o polifuncionales que reticulan de manera covalente,

50 en el que el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B se encuentran en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso en la composición total de la masa polimérica (PM= cantidad suficiente hasta el 100 % en peso),

6) y separar la lámina de soporte.

55 En este procedimiento pueden usarse como lámina de soporte, que se designan también como revestimiento de proceso, láminas convencionales a base de distintos materiales, tal como poli(tereftalato de etileno) (PET). La aplicación tanto de 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 rasquetas tipo coma.

60 En una forma de realización preferente del procedimiento para la fabricación de un artículo estable frente al agua de múltiples capas de acuerdo con la invención se aplica en la etapa 3) del procedimiento una composición que comprende

- 65
- (a) de más del igual al 30 % en peso a menos del igual al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A,
  - (b) de más del igual al 0 % en peso a menos del igual al 20 % en peso de un monómero trifuncional B,
  - (c) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 30 % en peso de un monómero difuncional C y

(d) de más del igual al 2 % en peso a menos del igual al 40 % en peso de un pigmento que proporciona color.

Opcionalmente, en el procedimiento para la fabricación de un artículo estable frente al agua de múltiples capas de acuerdo con la invención se aplica la capa intermedia tras la aplicación de la capa de grabado y antes de la aplicación de la capa de contraste, que presenta preferentemente una laca pigmentada que puede curar por haz de electrones y/o se aplica la capa de compensación tras la aplicación de la capa de contraste y antes de la aplicación de la capa adhesiva, que comprende preferentemente un polímero termoplástico.

La invención se explica en más detalle por medio de ejemplos de realización representados y descritos a continuación. Los ejemplos describirán la invención, sin limitar la invención a los valores mencionados en los ejemplos.

Las figuras muestran:

Figura 1, figura 2, figura 3 y figura 4 la estructura de un artículo de acuerdo con la invención.  
 Figura 5: la estructura de ensayo del ensayo de estrés hídrico.  
 Figura 6a) y 6b), figura 7a) y 7b), figura 8a) a 8d) la documentación fotográfica de bandas adhesivas de ensayo en el ensayo de estrés hídrico, en cada caso adheridas sobre una superficie de ensayo de acero ASTM.  
 Figura 9a) y 9b) así como figura 10a) y 10b) la documentación fotográfica de bandas adhesivas de ensayo en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico, en cada caso adheridas sobre una superficie de ensayo de acero ASTM.

Números de referencia

0 designa la estructura general de una etiqueta en el sentido de la invención, 1.1, 1.2, 1.3 y 1.4 designan en cada caso una capa de grabado de acuerdo con la invención, 2.1, 2.2, 2.3 y 2.4 designan en cada caso la capa adhesiva de acuerdo con la invención, 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 designan en cada caso la capa de contraste de acuerdo con la invención y 4.2, 4.3 y 4.4 designan en cada caso una capa protectora. 5 designa bandas adhesivas de ensayo, 6 superficies de ensayo, 7 recipiente de muestra, 8 agua destilada, 9 detector de la temperatura, 10 termómetro y 20 horno.

Descripción de las figuras

Las figuras muestran formas de realización generales y preferentes de un artículo estable frente al agua, de múltiples capas, que puede rotularse con láser, en particular de una etiqueta de este tipo, que se usa para la adhesión sobre superficies húmedas y/o mojadas.

La figura 1 muestra una estructura de un artículo de acuerdo con la invención, preferentemente de una etiqueta, con una capa de grabado 1.1 expuesta hacia fuera, preferentemente que comprende una laca de acrilato o una capa de metal; la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención en forma de una capa adhesiva 2.1 y una capa de contraste 3.1 dispuesta entre la capa de grabado 1.1 y la capa adhesiva 2.1.

La figura 2 muestra una estructura de un artículo de acuerdo con la invención, preferentemente de una etiqueta de este tipo, con una capa de grabado 1.2 expuesta hacia fuera, preferentemente que comprende una laca de acrilato o una capa de metal; una capa adhesiva 2.2 que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, que contiene como monómero a1 al menos un ácido acrílico y/o ácido metacrílico con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto a la proporción del componente A1, una capa de contraste 3.2 dispuesta entre la capa de grabado 1.2 y la capa adhesiva 2.2, que comprende una laca que puede curarse por haz de electrones y una capa protectora 4.2 dispuesta sobre la capa adhesiva 2.2.

La figura 3 muestra una estructura de un artículo de acuerdo con la invención, preferentemente de una etiqueta de este tipo, con una capa de grabado 1.3 expuesta hacia fuera, preferentemente que comprende una laca de acrilato o una capa de metal; una capa adhesiva 2.3 que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, que contiene como monómero a1 al menos un ácido acrílico con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto a la proporción del componente A1, una capa de contraste 3.3 dispuesta entre la capa de grabado 1.3 y la capa adhesiva 2.3, que comprende una laca que puede curarse por haz de electrones y una capa protectora 4.3 dispuesta sobre la capa adhesiva 2.3.

La figura 4 muestra una estructura de un artículo de acuerdo con la invención, preferentemente de una etiqueta de este tipo, con una capa de grabado 1.4 expuesta hacia fuera, preferentemente que comprende una laca de acrilato o una capa de metal; una capa adhesiva 2.4 que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K de acuerdo con la invención, que contiene como monómero a1 al menos un ácido acrílico con una proporción de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 5 % en peso con respecto a la proporción del componente A1, una capa de contraste 3.4 dispuesta entre la capa de grabado 1.4 y la capa adhesiva 2.4, que comprende una laca que puede curarse por haz de electrones y una capa protectora 4.4 dispuesta sobre la capa adhesiva 2.4.

## Ejemplos de realización

Las mediciones se realizan (siempre que no se indique lo contrario) en un clima de ensayo de  $23 \pm 1$  °C y un  $50 \pm 5$  % de humedad relativa del aire.

5

Procedimientos de medición / indicaciones con respecto a los valores de parámetro mencionados

Determinación del peso molecular promedio del poliacrilato no reticulado (producto de polimerización)

10 Las indicaciones del peso molecular promediado en peso  $M_w$ , de la masa molar promediada en número  $M_N$  y de la polidispersidad  $P_D$  en este documento se refieren a la determinación por cromatografía de permeación en gel (CPG). La determinación se realiza en 100 ml de muestra transparente por filtración (concentración de muestra 4 g/l). Como eluyente se usa tetrahidrofurano con ácido trifluoroacético al 0,1 % en volumen. La medición se realiza a 25 °C.

15 Como columna previa se usa una columna tipo PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$ ,  $10^3$  Å, 8,0 mm x 50 mm (indicaciones en este caso y a continuación en el orden: tipo, tamaño de partícula, porosidad, diámetro interno x longitud; 1 Å =  $10^{-10}$  m). Para la separación se usa una combinación de columnas del tipo PSS-SDV, 5  $\mu\text{m}$ ,  $10^3$  Å así como  $10^5$  Å y 106 Å con en cada caso 8,0 mm x 300 mm (columnas de la empresa Polymer Standards Service; Detektion mittels Differentialrefraktometer Shodex RI71). La cantidad de flujo asciende a 1,0 ml por minuto. La calibración se realiza frente a patrones de PMMA (calibración con poli(metacrilato de metilo)).

20

Punto de ablandamiento  $T_E$ 

25 La determinación del punto de ablandamiento TE de resinas se realiza por medio del procedimiento de anillo-como mediante correspondiente aplicación de las determinaciones de la norma DIN EN 1427:2007 (Estudio de la muestra de resina en lugar de bitumen con conducción de procedimiento por lo demás conservada). Las mediciones se realizan en un baño de glicerol. Las indicaciones con respecto al punto de ablandamiento se refieren a los resultados de esta medición.

30 Temperaturas de transición vítrea  $T_G$ 

Las temperaturas de transición vítrea  $T_G$  de las resinas se determinaron mediante análisis dinámico-mecánico (DMA); a este respecto se seleccionaron las siguientes conducciones de procedimiento: las temperaturas de transición vítrea se determinaron por medio de barrido de temperatura. Todas las indicaciones en el contexto de este documento se refieren a los resultados de estas mediciones, siempre que no esté indicado lo contrario en particular. En el DMA se hace uso de que las propiedades de materiales viscoelásticos dependen, en el caso de una sollicitación mecánica sinusoidal, de la frecuencia de la sollicitación (o sea del tiempo) como también de la temperatura.

35

40 Todas las conducciones de procedimiento de DMA:

Aparato de medición: Rheometric Scientific RDA III; cabeza de medición: soportada en resorte con fuerza normal; calentamiento: cámara de calentamiento; geometría de medición: disposición de placas paralelas, espesor de muestra 1 ( $\pm 0,1$ ) mm; diámetro de muestra 25 mm (para la preparación de una muestra de 1 mm de espesor se laminaron una sobre otra 5 capas (en cada caso 200  $\mu\text{m}$ ) de la banda adhesiva que va a someterse a estudio; dado que el soporte PET no contribuye a las propiedades reológicas de manera decisiva, puede despreciarse su presencia).

45

Ensayo de estrés hídrico (véase la figura 5)

50

El ensayo de estrés hídrico o bien la estabilidad de las bandas adhesivas de ensayo frente al agua se realizaron en un horno 20 que puede calentarse a una temperatura de 40 °C y a temperatura elevada de 60 °C (véase la figura 5). En el espacio interno del horno se encuentra un recipiente de muestra 7 que puede cubrirse con una tapa (no mostrada), que está relleno con agua destilada 8. El volumen del agua se ha seleccionado de modo que las bandas adhesivas de ensayo 5 estén cubiertas durante la duración del ensayo completamente con agua destilada. Durante la duración del ensayo se cubre el recipiente de muestra para minimizar la evaporación del agua.

55

Para la comprobación y el control de la temperatura de 40 °C y 60 °C sirve un detector de temperatura 9 con termómetro 10, están introducido el detector en el agua. La temperatura puede leerse fuera del horno.

60

Las bandas adhesivas de ensayo 5 se adhirieron sobre superficies de ensayo 6 de acero ASTM. Tras la aplicación de las bandas adhesivas de ensayo 5 sobre las superficies de ensayo 6 se realizó una humectación del sustrato con el adhesivo durante un tiempo de adhesión de 1 h, 24 h y 72 h, en el que h representa horas. Después se colocaron las superficies de ensayo de canto, ligeramente inclinadas, en los recipientes de muestra 7 llenados con agua 8, estando cubiertos éstos completamente con agua 8. La colocación de las superficies de ensayo 6 con las bandas

65

adhesivas de ensayo 5 adheridas puede realizarse en un dispositivo previsto para ello (no mostrado), para impedir el vuelco y el contacto entre las superficies de ensayo 6 una con respecto a otra.

5 El ensayo se realizó (figura 5) durante una duración de 500 h o 1000 h en cada caso a 40 °C y a 60 °C. A continuación se realizó la evaluación óptica o bien visual y la valoración de acuerdo con la siguiente clasificación:

- 10
- = desprendimiento completo, más del 50 % de la superficie
  - = fuerte elevación de borde, más del 10 % de la superficie
  - 0 = ligera elevación de borde, reversible
  - + = burbujas individuales, reversibles, pueden eliminarse mediante apriete
  - ++ = ninguna modificación del material

15 La valoración se realizó tras la extracción de las superficies de ensayo de la estructura descrita (figura 5) y tras un tiempo de reacondicionamiento de 20 minutos a temperatura ambiente de las bandas adhesivas de ensayo mostradas en la figura 6 a figura 8.

#### Ensayo de alta temperatura-estrés hídrico

20 El tiempo de adhesión de las bandas adhesivas de ensayo sobre el sustrato (placas de acero ASTM) ascendía a 1 h, 24 h y 72 h. A continuación se almacenaron las bandas adhesivas de ensayo a temperaturas de agua de 80 °C, 90 °C y 100 °C durante 15 minutos, estando cubiertas las bandas adhesivas de ensayo completamente con agua. La valoración se realizó según la misma clasificación, tal como se ha descrito anteriormente, inmediatamente tras la extracción del agua y tras un tiempo de reacondicionamiento de 24 h. Los resultados están representados en la tabla 4.

25 Determinación de la cohesión/blandura por medio del ensayo de adhesión de micro-cizallamiento:

30 Este ensayo es un ensayo rápido para la evaluación de la cohesión o blandura de un adhesivo, en particular de una masa adhesiva sensible a la presión y se indica en  $\mu\text{m}$ . Cuanto más alto sea el valor [ $\mu\text{m}$ ], más blando es el adhesivo, en particular la masa adhesiva sensible a la presión.

35 Una tira de 1 cm de ancho de la banda adhesiva se adhiere sobre una plaquita de acero pulida (sustrato de ensayo) en una longitud de 5 cm con un rodillo de 2 kg mediante arrollamiento de diez veces. La tira de ensayo se refuerza con una lámina de PET de 190  $\mu\text{m}$  de espesor y a continuación se corta con borde recto con ayuda de un dispositivo de fijación. A este respecto se encuentra el borde de la tira de ensayo reforzada 1 mm por encima del borde de la plaquita de acero. Las plaquitas se equilibran durante 15 min en condiciones de ensayo (23 °C, 50 % de humedad relativa del aire) en el aparato de medición sin embargo sin carga. A continuación se cuelga el peso de ensayo deseado (en este caso 50 g), de modo que se produce una sollicitación de cizallamiento de manera paralela a la superficie de adhesión. Por medio de un detector de recorrido con una resolución en el intervalo de  $\mu\text{m}$  se registra gráficamente el recorrido por cizallamiento dependiendo del tiempo.

40 Como recorrido por microcizallamiento  $\mu\text{S}1$  se índice el recorrido por cizallamiento (trayectoria por cizallamiento) tras una carga de peso de duración definida (en este caso: 10 min).

45 Determinación de la fuerza adhesiva por medio de la resistencia al descascarillamiento de acuerdo con la norma ISO 29862:2007

50 La fuerza adhesiva de un adhesivo, en particular de una masa adhesiva sensible a la presión, se determinó como resistencia al descascarillamiento con una velocidad de descascarillamiento de 300 mm/min, que se había ejercido en un ángulo de 180 ° con respecto a la banda adhesiva de ensayo adherida sobre el sustrato de acero.

55 Para la medición de las fuerzas adhesivas se pegaron tiras de ensayo de 19 mm de ancho sin burbujas sobre una placa de acero finamente pulida (papel de lija con grano FEPA 240) de acero inoxidable y se apretaron con un rodillo de 2 kg envuelto en goma con una velocidad de 10 m/min. La placa de acero y el extremo sobresaliente de la banda adhesiva se fijaron entonces en los extremos de una máquina de prueba de tracción de manera que se produjera un ángulo de retirada de 180 °. La banda adhesiva se retiró con una velocidad de 300 mm/min de la placa de acero. La indicación de la fuerza adhesiva se realiza en N/cm.

60 La fuerza adhesiva en N/cm de las distintas bandas adhesivas de ensayo se determinó sobre placas de acero ASTM

- a) dependiendo de la temperatura (tabla 2a) a 23 °C, 40 °C, 70 °C y 100 °C tras un tiempo de adhesión de 72 h y
  - b) dependiendo del tiempo de adhesión (tabla 2b) de 0 minutos (determinación directa tras aplicación de la banda adhesiva de ensayo sobre el sustrato), 20 minutos, 1 h, 24 h y 72 h a temperatura ambiente. Los valores de N/cm determinados según b) se expresaron adicionalmente en %, habiéndose definido el valor tras 72 h igual al 100 % (tabla 2c).
- 65

Determinación de la absorción de agua de las películas de láser

- 5 La absorción de agua se determinó por medio de una titulación coulométrica de Karl-Fischer. Las muestras se almacenaron durante 72 h a 50 °C de temperatura del agua, estando cubiertas las muestras completamente con el agua. La medición de la absorción de agua se realizó tras la extracción de las muestras del agua y un tiempo de reacondicionamiento de 1 h o 24 h. Los resultados se indican en % (tabla 3).

Ejemplo 1: Composición de masas adhesivas sensibles a la presión de acuerdo con la invención

- 10 Se fabricaron las bandas adhesivas de ensayo de las composiciones, tal como se muestra en la tabla 1, y se sometieron a ensayo en el ensayo de estrés hídrico. Los resultados del ensayo de estrés hídrico están mostrados en la tabla 1.

Tabla 1a: Composición de masas adhesivas sensibles a la presión

	Componente	Unidad	Referencia I	Referencia II	Masa adhesiva I	Masa adhesiva II	Masa adhesiva III
ácido acrílico	a1	% en peso	1	1	3	5	3
acrilato de butilo	b	% en peso	48,5	49,5	43,5	47,5	48,5
acrilato de etilhexilo	b	% en peso	48,5	49,5	43,5	47,5	48,5
metacrilato de glicidilo	b	% en peso	2	-	-	-	-
acrilato de metilo	b	% en peso	-	-	10	-	-
resina (de terpenofenol)	A2	% en peso fijo en poli partes en peso fijas en poli	20-40	20-40	20-40	20-40	20-40
agente reticulador I (Ensys GA 240)	B	partes en peso fijas en poli	-	0,025 -0,075	0,025 - 0,075	0,025 - 0,075	0,025 - 0,075
agente reticulador II (quelato de Al)	B	partes en peso fijas en poli	-	0 0,1 -0,2	0 0,1 - 0,2	0 0,1 - 0,2	0 0,1 - 0,2
agente reticulador III	B	partes en peso fijas en poli	0,3 ZnCl + 0,15 desm. L75	-	-	-	-
estabilidad frente a agua durante 1000 h a 40 °C	-	valoración visual	O	O	++	++	++
estabilidad frente a agua durante 1000 h a 60 °C	-	valoración visual	--	--	O	++	O

-- = desprendimiento completo, más del 50 % de la superficie; - = fuerte elevación de borde, más del 10 % de la superficie; O = ligera elevación de borde, reversible; + = burbujas individuales, reversibles, pueden eliminarse mediante apriete; ++ = ninguna modificación del material

Ejemplo 2: Adhesivos sometidos a estudio, en particular masas adhesivas sensibles a la presión

Se sometieron a estudio los siguientes adhesivos en distintas bandas adhesivas de ensayo:

5 Adhesivo A (referencia 1): adhesivo del producto tesa 6940 PV1 - HHR (adhesivo de comparación)  
El adhesivo A es una masa adhesiva sensible a la presión de acrílico, que se ha modificado con una resina y pigmentos UV. Cohesión/blandura: 45,1  $\mu\text{m}$

10 Adhesivo B (referencia II): adhesivo de 6930 PV6 AF48 (adhesivo de comparación)  
El adhesivo B es una masa adhesiva sensible a la presión de acrílico, que se ha modificado con un plastificante y pigmentos UV y con ello es más blando que el adhesivo A y C. Cohesión/blandura: 117,6  $\mu\text{m}$

15 Adhesivo C (masa adhesiva 1): alternativa I – baja desviación con respecto al adhesivo A  
El adhesivo C es una masa adhesiva sensible a la presión de acrílico, que se ha modificado con una resina y pigmentos de UV y presenta una polaridad más alta que los adhesivos A y B. Su fuerza adhesiva corresponde a la fuerza adhesiva del adhesivo A. Cohesión/blandura: 60,0  $\mu\text{m}$

20 Adhesivo D (masa adhesiva 2): alternativa II – fuerte desviación con respecto al adhesivo A  
El adhesivo D es una masa adhesiva sensible a la presión de acrílico, que se ha modificado con una resina y pigmentos UV y es más blando que los adhesivos A, B y C. Su fuerza adhesiva es más alta que la del adhesivo A. Cohesión/blandura: 206,1  $\mu\text{m}$

25 Adhesivo E (masa adhesiva 3): alternativa III – baja desviación con respecto al adhesivo A  
El adhesivo E es una masa adhesiva sensible a la presión de acrílico, que se ha modificado con una resina y pigmentos UV y presenta una polaridad más alta que los adhesivos A, B, C y D. Su fuerza adhesiva es más alta que la fuerza adhesiva del adhesivo A.

Ejemplo 3: Fuerza adhesiva de los adhesivos, en particular de las masas adhesivas sensibles a la presión

30 Tabla 2a: Fuerza adhesiva dependiente de la temperatura

Temperatura	Referencia I [N/cm]	Referencia II [N/cm]	Masa adhesiva I [N/cm]	Masa adhesiva III [N/cm]
23 °C	6,43	5,14	5,96	9,89
40 °C	5,61	5,87	5,40	8,65
70 °C	4,15	3,93	4,38	7,29
100 °C	3,67	3,07	3,27	5,89

La determinación dependiente de la temperatura de la fuerza adhesiva muestra una reducción de la fuerza adhesiva con aumento de la temperatura.

35 Tabla 2b: Fuerza adhesiva dependiente del tiempo de adhesión en N/cm

Tiempo de adhesión	Referencia I [N/cm]	Referencia II [N/cm]	Masa adhesiva I [N/cm]	Masa adhesiva III [N/cm]	Masa adhesiva II [N/cm]
0	4,57	2,72	4,53	6,07	6,6
20 minutos	4,97	3,78	5,20	7,37	8,2
60 minutos	5,13	3,83	5,22	7,9	8,7
24 horas	6,02	4,91	5,64	9,12	9,4
72 horas	6,43	5,14	5,96	9,42	10,8

Tabla 2c: Fuerza adhesiva dependiente del tiempo de adhesión en %

Tiempo de adhesión	Referencia I [%]	Referencia II [%]	Masa adhesiva I [%]	Masa adhesiva III [%]	Masa adhesiva II [%]
0	71	53	76	64	70
20 minutos	77	74	87	78	76
60 minutos	80	75	88	-	80
24 horas	94	96	95	97	87
72 horas	100	100	100	100	100

40 Con tiempo de adhesión creciente aumenta la fuerza adhesiva de los adhesivos, en particular de las masas adhesivas sensibles a la presión, con respecto al sustrato (tabla 2b). Partiendo de la humectación completa (100 %) tras 72 h del sustrato con la respectiva masa adhesiva sensible a la presión, tras un tiempo de adhesión más corto de 24 h no se ha finalizado la humectación del sustrato con la masa adhesiva sensible a la presión, en particular la adhesión inicial del adhesivo A, B, C, D o E en el sustrato con del 95 % al 97 %. En regiones de la banda adhesiva

con humectación incompleta de la superficie con la masa adhesiva sensible a la presión existe el riesgo de la formación de burbujas o hinchamiento de las bandas adhesivas en el ensayo de estrés hídrico. La masa adhesiva III presenta con 9,42 N/cm tras un tiempo de adhesión de 72 h la fuerza adhesiva más alta, lo que puede atribuirse a la elevada cohesión/blandura de la masa adhesiva III. Tras un tiempo de adhesión de 72 h, la masa adhesiva III presenta una fuerza adhesiva aprox. un 31 % más alta que la masa adhesiva de referencia I (6,43 N/cm) y una fuerza adhesiva aprox. un 45 % más alta que el adhesivo B (5,14 N/cm).

Ejemplo 4: Absorción de agua de las películas de láser

Tabla 3: Absorción de agua

	No tratada [%]	72 h 50 °C/1 h [%]	72 h 50 °C/24 h [%]
Película de láser con masa adhesiva de referencia	0,75	1,44	0,99
Película de láser con masa adhesiva III	0,88	1,56	1,22

En comparación con las películas de láser no tratadas 6930 PV6 y 6940 PV1 que presentan un contenido en agua del 0,75 % y 0,88 %, puede detectarse un aumento del contenido en agua tras un almacenamiento durante 72 h en el agua. Dependiendo del tiempo de reacondicionamiento de 1 h y 24 h, el agua se escapa de la película de láser hinchada, lo que puede detectarse en el contenido en agua que puede medirse de manera decreciente en la masa adhesiva sensible a la presión del 1,44 % hasta el 0,99 % y del 1,56 % hasta el 1,22 %.

Ejemplo 5: Ensayo de alta temperatura-estrés hídrico

Tabla 4: Estabilidad frente al agua

Temperatura del agua	Tiempo de adhesión [h]	Referencia I	Referencia II	Masa adhesiva I	Masa adhesiva II	Masa adhesiva III
80 °C	1	0	-	0	++	++
	24	0/+	0	+	++	++
	72	++	0	++	++	++
90 °C	1	-	0	0	++	++
	24	-/0	0	++	++	++
	72	-	-	++	++	++
100 °C	1	-	-	++	++	++
	24	-	-	+	++	++
	72	-	0	++	++	++

-- = desprendimiento completo, más del 50 % de la superficie; - = fuerte elevación de borde, más del 10 % de la superficie; 0 = ligera elevación de borde, reversible; + = burbujas individuales, reversibles, pueden eliminarse mediante apriete; ++ = ninguna modificación del material

La masa adhesiva III muestra una buena estabilidad frente al agua de manera continua a todas las temperaturas e independientemente del tiempo de adhesión o bien tiempo de humectación. Por el contrario disminuye la estabilidad frente al agua de la masa adhesiva I con tiempo de adhesión más corto y temperatura creciente. El adhesivo B muestra la estabilidad frente al agua más baja a una temperatura de 100 °C y un tiempo de adhesión de 1 h. El adhesivo A presenta de manera continua una estabilidad frente al agua de baja a mala y especialmente baja a 90 °C y 100 °C.

La influencia del tiempo de reacondicionamiento es mostrada en la figura 9 y figura 10. Tras un tiempo de adhesión de 1 h y una acción posterior de una temperatura del agua de 100 °C sobre la banda adhesiva de ensayo adherida con la masa adhesiva de referencia I, muestra ésta directamente tras la extracción del agua una clara elevación del borde (figura 9a)). Tras un tiempo de reacondicionamiento de 24 h recupera de nuevo la banda adhesiva un estado adherido por toda la superficie (figura 9b)).

A diferencia de la masa adhesiva de referencia, la banda adhesiva de ensayo adherida con la masa adhesiva III tras un tiempo de adhesión de 1 h y una posterior acción de una temperatura del agua de 100 °C tras la extracción directa del agua muestra una formación de burbujas (figura 10a)). Sin embargo, tras un tiempo de reacondicionamiento de 24 h ya no quedan burbujas y la banda adhesiva recupera de nuevo un estado adherido libre de burbujas (figura 10b)).

Ejemplo 6: Resultados del ensayo de estrés hídrico

Los adhesivos descritos anteriormente se sometieron a ensayo en el ensayo de estrés hídrico descrito.

Tras 500 h a 40 °C, las superficies de ensayo en todos los casos tras un tiempo de adhesión de 72 h no mostraron ninguna modificación del material y con ello tampoco ninguna elevación de borde o desprendimiento del sustrato, tal como se muestra a modo de ejemplo para el adhesivo A y B en figura 6a) y 6b).

- 5 Tras 500 h a 60 °C, las bandas adhesivas de ensayo adheridas previamente durante 72 h con la masa adhesiva de referencia I mostraron una ligera elevación del borde y ligera formación de burbujas reversibles (figura 7a)). Para el adhesivo B, tras un tiempo de adhesión de 72 h, pudo observarse una fuerte elevación del borde, formación de burbujas y desprendimiento de la superficie de ensayo del sustrato (figura 7b)). Para las masas adhesivas I, II y III se detectó sólo una ligera elevación del borde reversible o no se detectó ninguna modificación del material. Por consiguiente, las masas adhesivas I, II y III presentan en el ensayo de estrés hídrico una estabilidad mejorada frente al agua que la masa adhesiva de referencia I y B.
- 10 Tras 1000 h a 40 °C se consiguieron resultados similares tal como tras 500 h a 40 °C, presentando las bandas adhesivas de ensayo adheridas con la masa adhesiva de referencia I y B durante 72 h ya una ligera formación de burbujas. Las masas adhesivas I, II y III no mostraron ninguna modificación del material y muestran con ello una estabilidad mejorada frente al agua que la masa adhesiva de referencia I y B.
- 15 Tras 1000 h a 60 °C pueden distinguirse, en el caso de la banda adhesiva de ensayo adherida con la masa adhesiva de referencia durante 72 h, una formación de burbujas y ligera elevación del borde (figura 8a)). El adhesivo B no supera el ensayo de estrés hídrico a 60 °C durante 100 h y presenta una fuerte elevación del borde, formación de burbujas y desprendimiento del sustrato (figura 8b)). Las masas adhesivas I y III presentan sólo una ligera elevación del borde y muestran con ello una resistencia mejorada frente al agua que la masa adhesiva de referencia I y B (figura 8c) y figura 8d)).
- 20 Los ensayos con los adhesivos descritos anteriormente muestran que una adhesión suficientemente alta del adhesivo, en particular de la masa adhesiva sensible a la presión, al sustrato y/o una blandura suficientemente alta del adhesivo puede compensar la fuerza de alargamiento que actúa a lo largo y ancho, en particular sobre la lámina. Las masas adhesivas I, II y III muestran una elevada estabilidad frente al agua, lo que puede atribuirse a la elevada polaridad de los polímeros y la blandura del adhesivo, en particular de la masa adhesiva sensible a la presión. Las tres masas adhesivas I, II y III superan el ensayo de estrés hídrico a 40 °C y muestran propiedades mejoradas a 60 °C que las masas adhesivas de referencia A y B.
- 25

## REIVINDICACIONES

1. Artículo de múltiples capas que puede rotularse con láser, estable frente al agua que comprende al menos las siguientes capas

- (1) al menos una capa de grabado,  
 (2) al menos una capa de contraste, dispuesta por debajo de la capa de grabado y  
 (3) al menos una capa adhesiva que comprende la masa adhesiva sensible a la presión K, dispuesta por debajo de la capa de contraste,

en el que la masa adhesiva sensible a la presión K es el producto de reticulación de una masa polimérica que comprende al menos los siguientes componentes

(A) al menos un componente polimérico A que comprende:

(i) de más del igual al 60 % en peso a menos del igual al 80 % en peso con respecto al contenido del componente polimérico A al menos de un componente A1, comprendiendo el componente A1:

(i-a) de más del igual al 2,5 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C, encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico y

(i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 97,5 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea  $T_G$  del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a -30 °C,

en el que el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1,

(ii) de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente de resina A2,

en el que el (i) al menos un componente A1 y el (ii) al menos un componente de resina A2 se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente polimérico A y

(B) al menos un componente de agente reticulador B que comprende compuestos bi- o polifuncionales que reticulan de manera covalente,

en el que el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B se encuentran en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso en la composición total de la masa polimérica.

2. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que la capa adhesiva de la masa adhesiva sensible a la presión K que comprende el monómero a1 se selecciona de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con una proporción de más del igual al 2,5 % en peso a menos del igual al 15 % en peso con respecto al contenido total del componente A1, preferentemente de más del igual al 2,5 % en peso a menos del igual al 8 % en peso.

3. Artículo según la reivindicación 1, caracterizado por que el (i-a) al menos un monómero a se selecciona de

(a1) un monómero a1 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una  $T_G$  de más de igual a 0 °C y al menos un grupo ácido carboxílico,

(a2) un monómero a2 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una  $T_G$  más de igual a 0 °C y al menos un grupo éster y/o

(a3) un monómero a3 que comprende compuestos etilénicamente insaturados con una  $T_G$  más de igual a 0 °C, que no comprenden ni grupos carboxilo (-COOH) ni grupos éster con un resto etilo y/o metilo,

en el que la proporción del monómero a se encuentra en de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 15 % en peso con respecto al contenido total del componente A1 y en el que la proporción del monómero a1 de éste se encuentra en de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 8 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

4. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el al menos un monómero b se selecciona del grupo que comprende ésteres de ácido acrílico con restos alquilo lineales, ramificados y/o sustituidos con grupos

funcionales, en el que el resto alquilo lineal presenta de más de igual a 3 átomos de carbono a menos de igual a 14 átomos de carbono.

5 5. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el al menos un monómero b se selecciona de

10 a) ésteres de ácido acrílico lineales no sustituidos que comprenden éster metílico de ácido acrílico, éster butílico de ácido acrílico, acrilato de propilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de n-decilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de n-dodecilo, acrilato de n-tridecilo, acrilato de n-tetradecilo y/o

15 b) ésteres de ácido acrílico ramificados no sustituidos y/o sustituidos que comprenden acrilato de 2-heptilo, acrilato de 2-octilo, acrilato de etilhexilo, acrilato de 2-etoxietilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de 2-etilbutilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de 2-metoxietilo, acrilato de 3-metoxipropilo, acrilato de 3-metilbutilo y acrilato de isododecilo

con un contenido de más del igual al 87 % en peso a menos del igual al 100 % en peso con respecto al contenido total del componente A1.

20 6. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la capa de contraste se basa en una composición de laca de acrilato curada que comprende

- 25 (a) de más del igual al 30 % en peso a menos del igual al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A  
 (b) de más del igual al 0 % en peso a menos del igual al 20 % en peso de un monómero trifuncional B  
 (c) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 30 % en peso de un monómero difuncional C y  
 (d) de más del igual al 2 % en peso a menos del igual al 40 % en peso de un pigmento que proporciona color.

7. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que éste es estable frente al agua en el ensayo de alta temperatura-estrés hídrico a 100 °C durante 15 minutos.

30 8. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que éste presenta una fuerza adhesiva, medida como fuerza de descascarillamiento de acuerdo con la norma ISO 29862, de más de igual a 5 N/cm a 23 °C.

35 9. Artículo según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que éste se encuentra en forma de una etiqueta, lámina y/o pieza troquelada.

10. Procedimiento para la fabricación de un artículo de múltiples capas según una de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende las siguientes etapas:

- 40 1) facilitar una lámina de soporte,  
 2) aplicar una capa de grabado sobre la lámina de soporte,  
 3) aplicar una composición para la preparación de una capa de contraste sobre la capa de grabado,  
 4) curar la composición de la etapa 3), para obtener una capa de contraste,  
 5) aplicar una masa adhesiva sensible a la presión K sobre la capa de contraste así como cubrir la masa adhesiva sensible a la presión K con un papel protector o revestimiento de separación, en el que la masa adhesiva sensible a la presión K es el producto de reticulación de una masa polimérica que comprende al menos los siguientes componentes

(A) al menos un componente polimérico A que comprende

50 (i) de más del igual al 60 % en peso a menos del igual al 80 % en peso con respecto al contenido del componente polimérico A al menos de un componente A1, comprendiendo el componente A1

55 (i-a) de más del igual al 3 % en peso a menos del igual al 15 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero a que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea TG del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero a asciende a al menos 0 °C,

60 encontrándose al menos una parte de la proporción total del monómero a como al menos un monómero a1 que comprende compuestos con al menos un enlace etilénicamente insaturado y al menos un grupo ácido carboxílico y

65 (i-b) de más del igual al 85 % en peso a menos del igual al 97 % en peso, con respecto al contenido total del componente A1, al menos de un monómero b seleccionado del grupo de los ésteres de ácido acrílico y/o ésteres de ácido metacrílico, que se selecciona en cada caso de manera que la temperatura de transición vítrea TG del correspondiente homopolímero constituido por el respectivo monómero b asciende a menos de igual a - 30 °C,

en el que el (i-a) al menos un monómero a y el (i-b) al menos un monómero b se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente A1,

(ii) de más del igual al 20 % en peso a menos del igual al 40 % en peso, con respecto al contenido del componente polimérico A, al menos de un componente de resina A2,

5 en el que el (i) al menos un componente A1 y el (ii) al menos un componente de resina A2 se encuentran en total con una proporción del 100 % en peso en el componente polimérico A y

(B) al menos un componente de agente reticulador B que comprende compuestos bi- o polifuncionales que reticulan de manera covalente,

10 en el que el (A) al menos un componente polimérico A y el (B) al menos un componente de agente reticulador B se encuentran en total con una proporción de más del igual al 95 % en peso en la composición total de la masa polimérica,

6) y separar la lámina de soporte.

15 11. Procedimiento para la fabricación de un artículo de múltiples capas según la reivindicación 10, caracterizado por que en la etapa 3) se aplica una composición que comprende

- 20 (a) de más del igual al 30 % en peso a menos del igual al 80 % en peso de un oligómero trifuncional A  
(b) de más del igual al 0 % en peso a menos del igual al 20 % en peso de un monómero trifuncional B  
(c) de más del igual al 1 % en peso a menos del igual al 30 % en peso de un monómero difuncional C y  
(d) de más del igual al 2 % en peso a menos del igual al 40 % en peso de un pigmento que proporciona color.

Fig. 1



Fig. 2

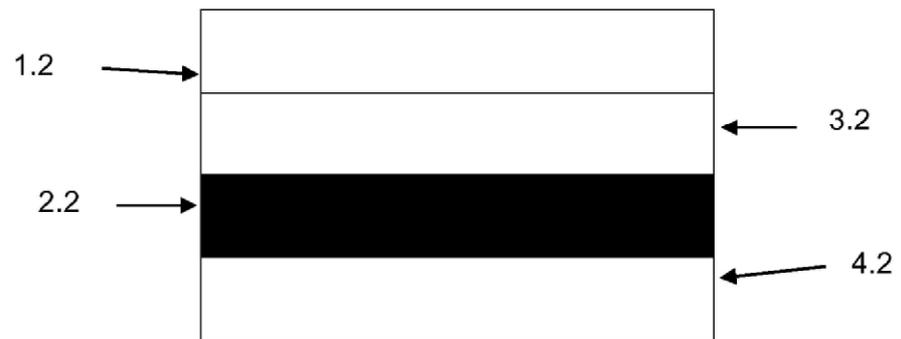


Fig. 3

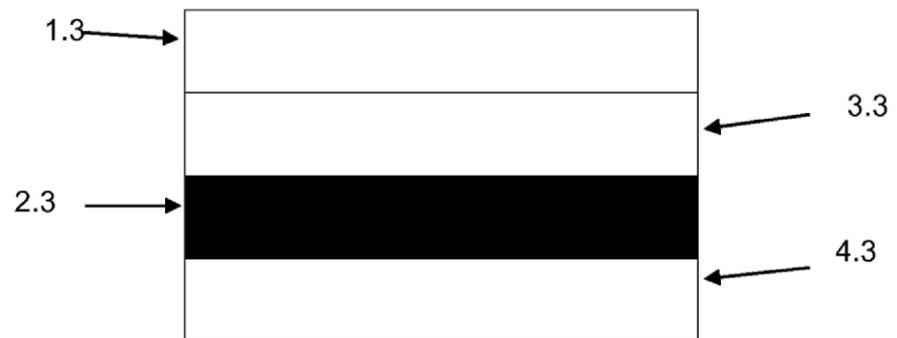


Fig. 4

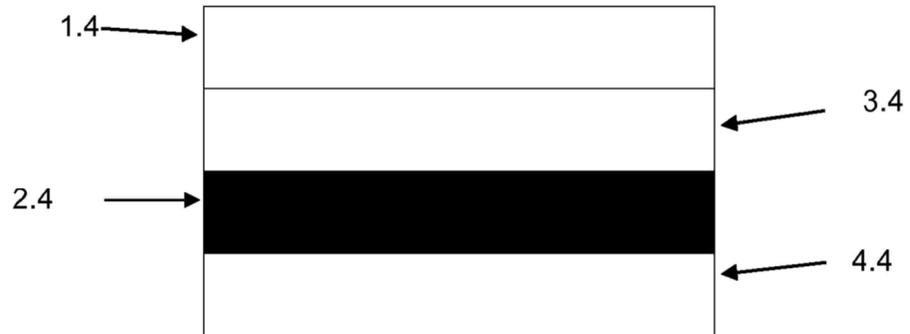


Fig. 5

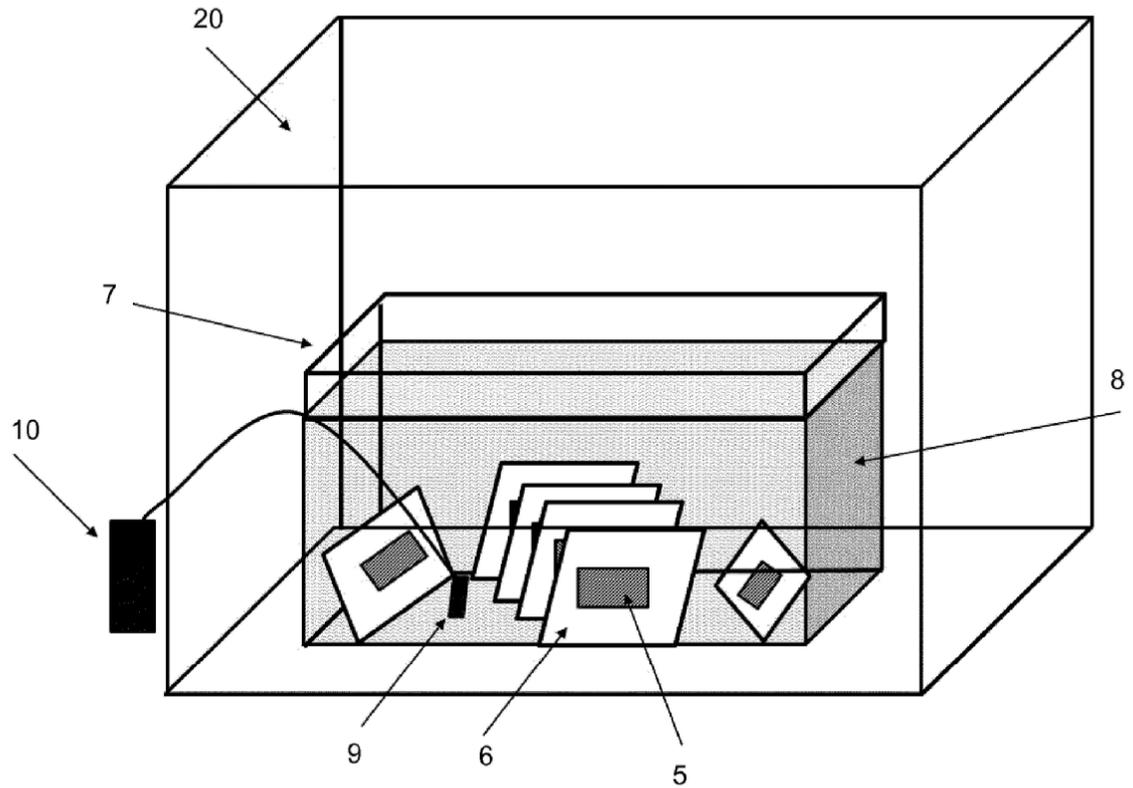


Fig. 6a)



Fig. 6b)

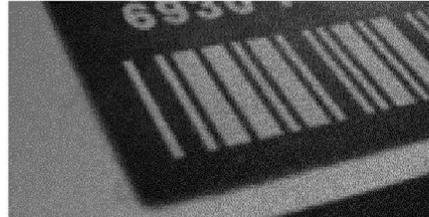


Fig. 7a)

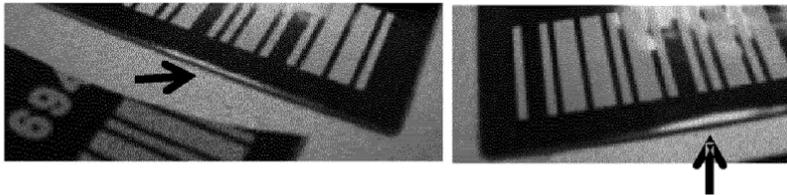


Fig. 7b)



Fig. 8 a)



Fig. 8 b)

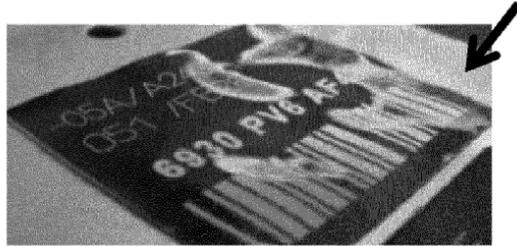


Fig. 8 c)

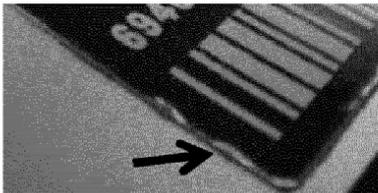


Fig. 8 d)



Fig. 9a)



Fig. 9b)



Fig. 10a)

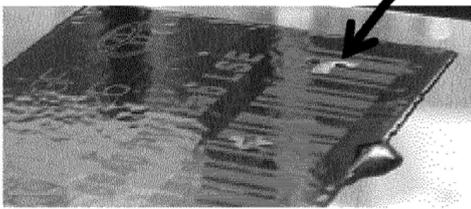


Fig. 10b)

