

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 575 081**

51 Int. Cl.:

**C09J 139/04** (2006.01)

**C09J 139/06** (2006.01)

**C08K 5/54** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2014 E 14163479 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016 EP 2789666**

54 Título: **Imprimación negra de silano para mejorar la adhesión de las cintas adhesivas sobre superficies de vidrio**

30 Prioridad:

**11.04.2013 DE 102013206376**

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

**24.06.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHÜMANN, UWE;  
DIETZE, SEBASTIAN;  
ELLRINGMANN, KAI;  
KUPSKY, MARCO y  
DOLLASE, THILO**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes**

**ES 2 575 081 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

Imprimación negra de silano para mejorar la adhesión de las cintas adhesivas sobre superficies de vidrio

5 La presente invención se refiere a una composición de imprimación ("primer"), que asegura una buena adhesión de las cintas adhesivas sobre superficies de vidrio y permite al mismo tiempo una coloración opaca de la capa de imprimación.

10 Estado de la técnica

Las imprimaciones, a menudo llamadas también adherentes o promotores de adhesión, se conocen en muchas versiones en forma de productos comerciales o por la bibliografía técnica. Una visión de conjunto de los materiales o grupos de materiales utilizables para las formulaciones de imprimación se encontrará en J. Bielemann, Lackadditive, cap. 4.3., pp. 114-129, (1998).

15 Las composiciones de imprimación se describen en un gran número de patentes, pero en muy pocos documentos se describen imprimaciones, con las que se puede lograr una mejora de la adhesión de las cintas adhesivas.

20 En el documento WO 2008/094721 A1 en el contexto de los usos de las cintas adhesivas se propone una composición de imprimación a base de una poliolefina modificada con anhídrido maleico y de una diamina orgánica, con la que se pretende conseguir una mejora de la adhesión sobre materiales basados en poliolefinas.

25 En el documento JP 2008-156566 A se describe una composición de imprimación basada en un polímero acrílico ácido y un copolímero fluorado para usos de cintas adhesivas.

30 Para mejorar la adhesión de una cinta adhesiva sobre sustratos pintados con resina de melamina se propone en el documento WO 02/100961 A1 una composición de imprimación, que contiene un copolímero acrilato injertado con un grupo aminoalquilo, que contiene grupos amino primarios terminales, también un copolímero acrilato con grupos carboxilo en la cadena molecular y un disolvente.

35 En el documento WO 03/052021 A1 se describe una composición de imprimación, que contiene una poliurea-polidiorganosiloxano con grupos ricos en electrones y que puede adoptar la forma de una imprimación, de un adhesivo, de un autoadhesivo o de otro material de recubrimiento. Se menciona también esta composición de imprimación en el contexto de los usos de las cintas adhesivas.

40 En los documentos EP 833 865 B1, EP 833 866 B1, EP 739 383 B1 y US 5,602,202 se describen composiciones de imprimación a base de mezclas de copolímeros de bloques de estireno y dieno o copolímeros de bloques de estireno y dieno hidrogenado y poliacrilatos seleccionados, con las que se pretende mejorar la adhesión de cintas espumadas adhesivas por ambas caras sobre superficies no solo de baja energía, sino también de energía elevada.

45 En el documento DE 10 2011 077 510 A1 se publica una imprimación que es idónea para mejorar la adhesión de las cintas adhesivas sobre sustratos difíciles de pegar, en especial sobre acero cincado (galvanizado) y también sobre elastómeros termoplásticos basados en olefinas, p. ej. PP/EPDM.

50 Pero ninguno de los documentos mencionados se ocupa de la adherencia sobre vidrio.

Para la adherencia sobre sustratos hidrófilos, p. ej. vidrio, se suelen emplear imprimaciones de silano o adherentes de silano o promotores de adhesión. Estos compuestos se describen por ejemplo en los documentos DE 10 2009 007 930 A1 o DE 10 2007 030 196 A1, también en EP 577 014 A1, EP 1 693 350, EP 1 730 247, US 2008 0245 271, US 2008 023 425 o WO 2008/025846.

55 Pero los compuestos descritos en los documentos recién mencionados son adecuados en todo caso en grado moderado para mejorar la fuerza de adhesión de las cintas adhesivas sobre vidrio, porque no contienen ningún componente apropiado para mejorar la adhesión de un autoadhesivo, en especial la adhesión de un autoadhesivo basado en un copolímero de ésteres acrilato y opcionalmente ácido acrílico.

60 Si además se desea la incorporación de cargas de relleno funcionales a las imprimaciones, entonces los compuestos de los documentos mencionados fracasan estrepitosamente, porque las dispersiones, soluciones o formulaciones de viscosidad muy baja no son capaces de absorber (asimilar) tales cargas de relleno. Por lo tanto no es posible en especial colorear dichas imprimaciones, sobre todo en el caso de que dicha coloración tenga que ser opaca.

65 En el documento US 6,646,048 B2 se publica una composición de imprimación formada por una resina acrílica reactiva, que contiene dos metacrilatos distintos, de los cuales por lo menos uno tiene una cadena lateral provista por lo menos de un anillo aromático, un compuesto silano, una resina epoxi de tipo bisfenol A y negro de humo. Es

cierto que esta composición de imprimación basada en una resina acrílica reactiva y un silano es apropiada para mejorar la adhesión de una masilla impermeabilizadora basada en uretanos o de un adhesivo reactivo sobre el vidrio, pero es totalmente inapropiada para mejorar la adhesión de una cinta autoadhesiva sobre el vidrio. A diferencia de la masilla impermeabilizadora basada en uretanos o de un adhesivo reactivo, que después de la aplicación se reticula y puede establecer una unión química con la imprimación de un modo reactivo, la base polimérica de los autoadhesivos de las cintas adhesivas ya no es reactiva después de la aplicación de la cinta adhesiva, por lo cual con la composición de imprimación del documento US no se consigue la mejora deseada en la adhesión.

10 Problema planteado en la invención

El problema planteado por la invención es, pues, proporcionar una imprimación para mejorar la adhesión de las cintas adhesivas, en especial de las que contienen un autoadhesivo basado en copolímeros de ésteres acrilato y ácido acrílico reticulables térmicamente y que se aplican sobre superficies hidrófilas, en especial sobre vidrio. La imprimación deberá tener una coloración opaca, sin que por ello se pierda o se reduzca de modo apreciable el efecto adherente de la imprimación.

Solución del problema

20 Este problema se soluciona con una imprimación definida en la reivindicación principal. Son objeto de las reivindicaciones subordinadas los desarrollos posteriores ventajosos de la imprimación, una posibilidad de uso y un proceso de fabricación de una capa adherente con la imprimación.

La invención se refiere, pues, a una imprimación, que contiene una mezcla disuelta o dispersada en uno o varios disolventes y formada por:

- un copolímero que se obtiene por copolimerización, con preferencia una copolimerización iniciada con radicales, de una vinilcaprolactama y/o una vinilpirrolidona y uno o varios de los siguientes monómeros a) y b):

- 30 a) un éster de ácido acrílico con un alcohol primario lineal, que tenga de 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,
- b) un éster de ácido acrílico con un alcohol ramificado no cíclico, que tenga de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,

35 - uno o varios silanos organofuncionales de la estructura general (I):



en la que:

- 40 los restos  $R^1$  con independencia entre sí significan un resto alquilo  $C_1-C_4$ , un resto alcoxilalquilo  $C_2-C_6$  o un resto acetilo;
- el resto  $R^2$  significa un resto aminoalquilo, un grupo vinilo, un resto metacriloxialquilo, un resto isocianatoalquilo, un resto O-metilcarbamatoalquilo, un resto glicidiloxialquilo o un resto fenilo;
- 45 los restos  $R^3$  con independencia entre sí indican un resto alquilo  $C_1-C_{18}$ ; y
- $x = 1, 2$  ó  $3$ ;  $y = 0$  ó  $1$  y  $z = 4 - x - y$ ;

- una sustancia colorante que está presente en una porción ponderal por lo menos del 80 %, porcentaje referido al copolímero, dicha sustancia colorante es un complejo metálico o un óxido metálico de tipo espinela.

50 Con el término "vinilcaprolactama" se indica la N-vinilcaprolactama (nº CAS 2235-00-9) y con "vinilpirrolidona" se indica la N-vinil-2-pirrolidona (nº CAS 88-12-0).

Se entiende por sustancia colorante un colorante o pigmento, es decir, una sustancia que genera color, y que, cuando está presente en una porción ponderal del 80 %, porcentaje referido al copolímero de la imprimación de la invención, una vez aplicada la imprimación sobre un sustrato con el grosor de capa de por lo menos  $\mu m$  existente una vez eliminados los disolventes, produce una coloración opaca. La sustancia colorante puede basarse en un complejo metálico. Se entiende por tal una sustancia colorante, en la que los ligandos, con preferencia orgánicos, forman un complejo con un catión metálico, por ejemplo de cromo o de cobre. Las sustancias colorantes de óxido metálico de tipo espinela son aquellos óxidos metálicos, cuya red cristalina posee una estructura de espinela.

60 De modo sorprendente ahora se ha encontrado que la imprimación de la invención despliega una excelente adhesión sobre sustratos hidrófilos, en especial sobre el vidrio. Las cintas adhesivas, en especial las que tienen autoadhesivos polares, sobre todo los autoadhesivos basados en poli(ésteres de ácido acrílico), se adhieren de forma excelente sobre la imprimación. Por consiguiente, la imprimación es un adherente excelente para pegar cintas adhesivas sobre vidrio.

La imprimación presenta además una coloración opaca, sin que por ello se pierda o se reduzca de modo detectable su acción adherente. Incluso cuando la presencia de una porción de colorante o pigmento equivale a un múltiplo de la concentración del silano, no produce merma alguna en el efecto adherente. Cabe decir incluso que, con esta concentración de colorante o pigmento, las cintas adhesivas se adhieren con fuerza suficiente, de modo que en el ensayo de pelado de las uniones pegadas sobre vidrio se produce un fallo cohesivo dentro de la cinta adhesiva.

#### Descripción detallada de la invención

En este documento se entiende por imprimación un material de recubrimiento para producir un recubrimiento de fondo (de base) con arreglo a la norma DIN EN ISO 4618. En general se aplica una imprimación o material de recubrimiento sobre la superficie de un sustrato, después se forma una película por evaporación del disolvente y/o por otro proceso químico o físico de reticulación y generación de película y a continuación sobre la capa así formada se puede aplicar otra sustancia, por ejemplo un barniz, una pintura, un adhesivo o una cinta adhesiva. El requisito para que una imprimación tenga efecto adherente consiste por un lado en que la capa de imprimación tenga muy buena adhesión sobre el sustrato, cuya superficie en este documento se denomina también fondo, y por otro lado que la capa de imprimación generada tenga también muy buena adherencia con la sustancia que va a aplicarse sobre ella. Una imprimación tiene un efecto adherente óptimo cuando en el ensayo de pelar (arrancar) la sustancia aplicada sobre la imprimación o el producto adhesivo depositado sobre la imprimación, por ejemplo la cinta adhesiva, se produce un fallo cohesivo de la sustancia, del producto adhesivo o de la cinta adhesiva o cuando se produce la destrucción del sustrato, sobre el que previamente se había aplicado la imprimación. Cuando las fuerzas requeridas para pelar (arrancar) la sustancia, el producto adhesivo o la cinta adhesiva aplicados sobre la imprimación son mayores que las que se ejercen cuando no existe imprimación, se dice que existe una mejora de la adhesión o una mejora de la fuerza de adhesión. Cuanto mayores son estas fuerzas, tanto más notable será la mejora de la adhesión o la mejora de la fuerza de adhesión.

En el sentido de este documento, un disolvente es cualquier líquido conocido que sea apropiado para disolver o por lo menos para repartir finamente cualquier mezcla descrita en la reivindicación principal. Los disolventes preferidos según la invención son los disolventes orgánicos, por ejemplo los alcoholes, los ésteres, las cetonas, los hidrocarburos alifáticos o aromáticos así como los hidrocarburos halogenados, para mencionar solo unos pocos ejemplos. El agua y otros disolventes inorgánicos se incluyen también en el concepto de esta invención.

En este documento se entiende por mezcla dispersada una mezcla homogénea, finamente repartida. El grado de finura de la dispersión y la homogeneidad no se definen en sentido estricto, pero deberán ser suficientes para que después del recubrimiento se produzca la formación de una capa cerrada y el tamaño de los aglomerados o agregados no disueltos en el plano molecular deberá ser lo suficientemente pequeño para que quede asegurada la función de la capa de imprimación como capa adherente.

La característica esencial de la mezcla contenida en la imprimación de la invención consiste en que esta mezcla contiene por lo menos un copolímero, que puede obtenerse con preferencia por copolimerización iniciada con radicales de los monómeros siguientes:

vinilcaprolactama y/o vinilpirrolidona y uno o más de los siguientes monómeros a) y b):

- a) un éster de ácido acrílico de un alcohol primario lineal que tenga de 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,
- b) un éster de ácido acrílico de un alcohol ramificado no cíclico que tenga de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,

en la que la suma de la vinilcaprolactama y/o la vinilpirrolidona y los componentes a) y b) se sitúa con ventaja, en varios copolímeros, en cada caso en el 100 por ciento en peso del copolímero.

Es especialmente ventajosa una imprimación del tipo recién descrito, en la que el copolímero es un autoadhesivo.

En este documento al igual que en el lenguaje habitual se entiende normalmente por autoadhesivo una sustancia que, en especial a temperatura ambiente, se mantiene pegajosa y adhesiva a largo plazo. Es característico de un autoadhesivo que por presión puede aplicarse sobre un sustrato, permaneciendo pegado al mismo, pero la presión a aplicar y la duración de la aplicación de esta presión no se definen con mayor detalle. En algunos casos, en función del tipo exacto del autoadhesivo, de la temperatura y de la humedad del aire así como del sustrato, basta con aplicar una presión mínima por poco tiempo, no más allá de un ligero toque durante un breve momento, para lograr el efecto de adhesión, en otros casos puede ser necesaria la aplicación de una presión elevada durante un tiempo más prolongado.

Los autoadhesivos tienen propiedades viscoelásticas características especiales, que conducen a una pegajosidad y adherencia duraderas.

5 Es característico de ellos que, cuando se deforman mecánicamente, entonces se producen no solo procesos de fluidez viscosa sino también la acumulación de fuerzas de recuperación elástica. Los dos procesos guardan entre sí una determinada relación en lo que respecta a la participación de cada uno, en función no solo de la composición exacta, de la estructura y del grado de reticulación del autoadhesivo en cuestión, sino también de la velocidad y la duración de la deformación así como de la temperatura.

10 La porción de flujo viscoso es necesario para lograr la adhesión. Solo las porciones viscosas, provocadas por las macromoléculas que tienen una movilidad relativamente grande, permiten una buena humectación y una buena fluidez inicial sobre el sustrato a pegar. Una porción alta de flujo viscoso conduce a una autopegajosidad elevada (también llamada "tack" o pegajosidad superficial) y por lo tanto a menudo también a una fuerza adhesiva elevada. Los sistemas muy reticulados, los polímeros solidificados cristalinos o de tipo vítreo carecen de porciones capaces de fluir y por ello normalmente no son adhesivos o por lo menos son poco adhesivos.

15 Las porciones de fuerza de recuperación elástica son necesarias para conseguir la cohesión. Son causadas por ejemplo por las macromoléculas de cadena muy larga, muy enmarañada y también reticuladas física o químicamente y permiten la transmisión de las fuerzas de ataque a la unión pegada. Conduce a que la unión pegada puede resistir en grado suficiente y durante un período de tiempo prolongado una carga o esfuerzo duraderos que se apliquen sobre ella, por ejemplo en forma de un esfuerzo de cizallamiento duradero.

20 Para la descripción y cuantificación más exactas del tamaño de la porción elástica y viscosa así como de la relación de las porciones entre sí puede recurrirse a las magnitudes módulo de almacenado ( $G'$ ) y módulo de pérdida ( $G''$ ) que pueden determinarse mediante un análisis mecánico-dinámico (DMA). El  $G'$  es un indicativo de la porción elástica, el  $G''$  es un indicativo de la porción viscosa de una sustancia. Ambas magnitudes dependen de a frecuencia de deformación y de la temperatura.

25 Estas magnitudes pueden determinarse con un reómetro. Para ello se somete el material a estudiar por ejemplo en una disposición placa-placa a un esfuerzo de cizallamiento oscilante sinusoidal. En los aparatos controlados por tensión de cizallamiento se mide la deformación en función del tiempo y el desplazamiento temporal de esta deformación frente a la aplicación de la tensión de cizallamiento. Este desplazamiento temporal se denomina ángulo de fases  $\delta$ .

30 El módulo de almacenado  $G'$  se define del modo siguiente:  $G' = (\tau/\gamma) \cdot \cos(\delta)$  ( $\tau$  = tensión de cizallamiento,  $\gamma$  = deformación,  $\delta$  = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y el vector de deformación). La definición del módulo de pérdida  $G''$  es la siguiente:  $G'' = (\tau/\gamma) \cdot \sin(\delta)$  ( $\tau$  = tensión de cizallamiento,  $\gamma$  = deformación,  $\delta$  = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y el vector de deformación).

35 En general se considera que una sustancia es autoadhesiva y en el sentido de este escrito se define como autoadhesiva cuando a temperatura ambiente, en este caso por definición a 23°C, se sitúa en el intervalo de frecuencias de deformación de  $10^0$  a  $10^1$  rad/seg,  $G'$  se sitúa por lo menos en parte dentro del intervalo de  $10^3$  a  $10^7$  Pa y cuando  $G''$  se sitúa también por lo menos en parte en este intervalo. En parte significa que por lo menos una sección de la curva de  $G'$  se sitúa dentro del intervalo comprendido entre la zona de frecuencia de deformación que incluyen de  $10^0$  a  $10^1$  rad/seg (abscisas) y la zona de los valores de  $G'$  que incluye de  $10^3$  a  $10^7$  Pa (ordenadas) y que por lo menos una sección de la curva  $G''$  se sitúa también dentro de este intervalo.

40 Los autoadhesivos, que dentro del copolímero contienen a la vinilcaprolactama y/o la vinilpirrolidona, poseen normalmente propiedades adhesivas solo medianas. Por ello ha sido tanto más sorprendente que en el contexto de la presente invención se haya encontrado que una imprimación, que como autoadhesivo contiene un copolímero de la invención con vinilcaprolactama y/o vinilpirrolidona como componentes monoméricos, tenga propiedades autoadhesivas sobresalientes y genere una unión muy firme entre las cintas adhesivas y un sustrato hidrófilo, en especial el vidrio.

45 Una imprimación, cuyo copolímero solo contenga los componentes mencionados en la reivindicación principal, es decir, que esté formado solo por estos componentes, sin que estén presentes otros monómeros copolimerizables, y en la que el copolímero es un autoadhesivo, es especialmente apropiada y presenta propiedades adherentes especialmente buenas. En un copolímero de este tipo, el copolímero se limita, pues, a la vinilcaprolactama y/o la vinilpirrolidona y a los componentes a) y b), de modo que el copolímero aparte de la vinilcaprolactama y/o la vinilpirrolidona no se basa en otros monómeros copolimerizables, exceptuando a los ésteres de ácido acrílico lineales de 2 a 10 átomos de C en el resto alquilo del alcohol y los ésteres de ácido acrílico ramificados no cíclicos de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol. El autoadhesivo como parte integrante de la imprimación de la invención se caracteriza porque se puede prescindir de la presencia de otros comonómeros y componentes, es especial plastificantes, distintos de los ya mencionados. Se puede prescindir por completo por ejemplo de comonómeros que tengan hidrocarburos cíclicos como elementos constitutivos.

Los ésteres acrilato de alquilo lineales que tienen de 2 a 10 átomos de C en el resto alquilo son el acrilato de etilo, acrilato de n-propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-pentilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de n-heptilo, acrilato de n-octilo, acrilato de n-nonilo, acrilato de n-decilo.

5 Los ésteres acrilato ramificados no cíclicos que tienen de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol se eligen con preferencia entre el grupo formado por el acrilato de 2-etilhexilo (EHA), el acrilato de 2-propilheptilo, el acrilato de isoocitilo, acrilato de isobutilo, acrilato de isoamilo y/o acrilato de isodecilo. Ha demostrado ser especial ventajoso el uso, como ésteres acrilato ramificados no cíclicos, del acrilato de 2-etilhexilo (EHA), el acrilato de 2-propilheptilo y/o el acrilato de isoocitilo (más exactamente: los ésteres acrilatos, en los que el componente alcohol es una mezcla de isoocitanoles primarios, es decir, de aquellos alcoholes que pueden obtenerse de una mezcla de isoheptenos por hidroformilación y posterior hidrogenación).

10 Es muy preferido un autoadhesivo, cuyo copolímero se basa en la vinilcaprolactama y/o la vinilpirrolidona y exactamente un monómero del tipo a), eligiendo con preferencia especial como monómero del tipo a) al acrilato de n-butilo. Como monómero adicional es preferida en especial la vinilcaprolactama. Un copolímero especialmente apropiado está formado, pues, por los dos componentes: la vinilcaprolactama y el acrilato de n-butilo.

15 En otra forma ventajosa de ejecución de la presente invención, el copolímero contiene hasta un 10 por ciento en peso de otros monómeros copolimerizables, porcentaje referido a la suma de los monómeros.

20 Como monómeros copolimerizables adicionales, empleados opcionalmente en una cantidad de hasta el 10 por ciento en peso, puede recurrirse a todos los monómeros o mezclas de monómeros provistos de dobles enlaces C=C, polimerizables por radicales, que los expertos ya conocen. Los monómeros que se pueden mencionar a título ilustrativo son: el acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, acrilato de bencilo, metacrilato de bencilo, acrilato de sec-butilo, acrilato de tert-butilo, acrilato de fenilo, metacrilato de fenilo, acrilato de isobornilo, metacrilato de isobornilo, acrilato de t-butilfenilo, metacrilato de t-butilfenilo, metacrilato de dodecilo, acrilato de laurilo, acrilato de n-undecilo, acrilato de estearilo, acrilato de tridecilo, acrilato de behenilo, metacrilato de ciclohexilo, metacrilato de ciclopentilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 2-butoxietilo, acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, acrilato de 3,5-dimetiladamantilo, metacrilato de 4-cumilfenilo, acrilato de cianoetilo, metacrilato de cianoetilo, acrilato de 4-bifenilo, metacrilato de 4-bifenilo, acrilato de 2-naftilo, metacrilato de 2-naftilo, acrilato de tetrahidrofurfurilo, anhídrido maleico, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de 6-hidroxihexilo, alcohol alílico, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, acrilato de 2-butoxietilo, metacrilato de 2-butoxietilo, 3-metoxiacrilato de metilo, acrilato de 3-metoxibutilo, acrilato de fenoxietilo, metacrilato de fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de butildiglicol, acrilato de etilenglicol, monometilacrilato de etilenglicol, metoxi-poli(metacrilato de etilenglicol) 350, metoxi-poli(metacrilato de etilenglicol) 500, monometacrilato de propilenglicol, metacrilato de butoxidietilenglicol, metacrilato de etoxitrietilenglicol, acrilato de octafluoropentilo, metacrilato de octafluoropentilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoretilo, acrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluorisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluorpropilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-hexafluorbutilo, acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorbutilo, metacrilato de 2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-pentadecafluorocitilo, dimetilaminopropilacrilamida, dimetilaminopropilmetacrilamida, N-(1-metil-undecil)acrilamida, N-(n-butoximetil)acrilamida, N-(butoximetil)metacrilamida, N-(etoximetil)acrilamida, N-(n-octadecil)acrilamida, también las amidas sustituidas por dialquilo sobre N, por ejemplo la N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida, N-bencilacrilamida, N-isopropilacrilamida, N-tert-butilacrilamida, N-tert-octilacrilamida, N-metilolacrilamida, N-metilolmetacrilamida, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, viniléteres, por ejemplo el éter de vinilmetilo, el éter de etilvinilo, el éter de vinilisobutilo, los ésteres de vinilo, como el acetato de vinilo, el cloruro de vinilo, los halogenuros de vinilo, el cloruro de vinilideno, los halogenuros de vinilideno, la vinilpiridina, la 4-vinilpiridina, N-vinilftalimida, estireno, a- y p-metilestireno, a-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno, 3,4-dimetoxiestireno. Los macromonómeros, como el 2-poli(metacrilato de estirenoetilo) (peso molecular PM de 4000 a 13000 g/mol), el poli(metacrilato de metilo)(metacrilato de etilo) (PM de 2000 a 8000 g/mol).

55 El copolímero de la imprimación de la invención contiene con ventaja un máximo del 50 por ciento en peso, con preferencia un máximo del 40 por ciento en peso de vinilcaprolactama y/o de vinilpirrolidona, porcentaje referido a la suma de todos los monómeros del copolímero. El copolímero de la imprimación de la invención contiene además con ventaja por lo menos un 15 por ciento en peso, con preferencia por lo menos un 20 por ciento en peso de vinilcaprolactama y/o de vinilpirrolidona, porcentaje referido a la suma de todos los monómeros del copolímero, siendo especialmente preferido un 30 por ciento en peso de vinilcaprolactama y/o de vinilpirrolidona.

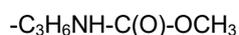
60 La reticulación de los monómeros para formar el copolímero se lleva a cabo con preferencia por reticulación térmica. La expresión "reticulación térmica" indica que la reacción de reticulación química o las reacciones de reticulación se inicia o se inician por acción de la temperatura y no por acción de una radiación. Las reacciones de reticulación de esta invención se inician, pues, con ventaja por radiación actínica o ionizante, por ejemplo por rayos UV, rayos X o rayos electrónicos. La temperatura, en la que se inician las reacciones químicas de reticulación puede situarse en la temperatura ambiente o incluso por debajo de ella. La reacción de reticulación se inicia con preferencia después de la evaporación del disolvente.

Otros componentes de los autoadhesivos pueden ser por ejemplo otros polímeros adicionales, resinas, plastificantes, estabilizadores, aditivos reológicos, cargas de relleno, reticulantes, iniciadores, catalizadores, acelerantes y similares, que ya son conocidos como aditivos o componentes por los expertos en autoadhesivos.

5 La imprimación de la invención estará exenta con ventaja de otros polímeros adicionales, en especial de poliolefinas cloradas. Es también ventajosa la ausencia de reticulantes adicionales. También la ausencia de resina epoxi proporciona imprimaciones especialmente idóneas. La imprimación de la invención no contiene también con ventaja ningún plastificante ni tampoco iniciadores, catalizadores o acelerantes.

10 Se entiende por poliolefina clorada aquella poliolefina que se ha sometido a cloración. Se indica con resinas epoxi a todos aquellos oligómeros que llevan dos o más grupos epoxi, que están sin reticular y a temperatura ambiente son sólidos o líquidos, solubles en disolventes apropiados.

15 En la estructura general (I) del silano organofuncional, los restos  $R^1$  con independencia entre sí indican con preferencia un grupo metilo o un grupo etilo. Todos los restos  $R^1$  son con preferencia especial grupos metilo. El resto aminoalquilo  $R^2$  es con preferencia un resto N-ciclohexilaminometilo, un resto N-fenilaminometilo, un resto N-(2-aminoetil)-3-aminopropilo, un resto N-ciclohexil-3-aminopropilo, un resto 3-aminopropilo o un resto 3-ureidopropilo. El resto metacriloxialquilo  $R^2$  es con preferencia un resto metacriloximetilo o un resto 3-metacriloxipropilo. El resto isocianatoalquilo  $R^2$  es con preferencia un resto 3-isocianatopropilo. El resto O-metilcarbamatoalquilo  $R^2$  es con preferencia un resto de la estructura



o

25  $-CH_2NH-C(O)-OCH_3$ .

El resto glicidoxialquilo  $R^2$  es con preferencia un resto 3-glicidoxipropilo.

El resto  $R^2$  significa con preferencia un resto aminoalquilo, un resto glicidiloxialquilo o un resto vinilo.

30 Los restos  $R^3$  con independencia entre sí significan con preferencia un grupo metilo, un grupo isooctilo, un grupo hexadecilo, un grupo ciclohexilo o un grupo ciclopentilo. Todos los restos  $R^3$  son con preferencia especial grupos metilo.

35 La variable x de la estructura general (I) significa con preferencia el número 2 ó 3, con preferencia especial el 3. La variable "y" significa con preferencia el número 1.

40 En la estructura general (I) los restos  $R^1$  significan con preferencia especial en cada caso un grupo metilo, el resto  $R^2$  significa un resto aminoalquilo, un resto glicidiloxialquilo o un resto vinilo, x significa el número 3 e "y" significa el número 1. Los restos  $R^1$  significan en especial en cada caso un grupo metilo, el resto  $R^2$  significa un resto glicidiloxialquilo, x significa el número 3 e "y" significa el número 1.

45 De modo muy especialmente preferido, el o los silanos organofuncionales de la estructura general (I) se eligen entre el grupo formado por el N-ciclohexilaminometil-metildietoxisilano, N-ciclohexilaminometiltrietoxisilano, N-fenilaminometiltrietoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-amino-propiltrimetoxisilano, N-ciclohexil-3aminopropiltrimetoxisilano, 3-amino-propiltrimetoxisilano, N-(2-aminoetil)-3-aminopropilmetildimetoxisilano, aminopropiltrimetoxisilano y 3-ureidopropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, vinildimetoximetilsilano, viniltrietoxisilano, viniltris(2-metoxietoxi)-silano y viniltriacetoxisilano. El silano organofuncional, en especial de la estructura general (I), es el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano o el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano, con preferencia muy especial el 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano.

50 La sustancia colorante de la imprimación de la invención es con preferencia negra. Es también preferido como sustancia colorante un colorante de complejo de cromo que lleva el nº CAS 117527-94-3 o una espinela de negro de cromita de cobre que tiene el nº CAS 68186-91-4. Pero son también posibles cualesquiera otras materias colorantes de complejo metálico o colorantes de óxido metálico de tipo espinela.

55 Como disolventes para la imprimación de la invención son especialmente indicados los alcoholes o los disolventes, que contengan alcoholes, pudiendo emplearse un solo alcohol o una mezcla de varios alcoholes. Entre los alcoholes ha demostrado ser especialmente ventajoso el isopropanol.

60 En lo tocante a la proporción entre el copolímero y el silano organofuncional, la concentración del copolímero de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes se situará con ventaja por encima de la del o de los silanos organofuncionales.

65 Para ello es preferido en especial que la concentración del copolímero de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes se sitúe entre el 1,0 por ciento en peso y el 30,0 por ciento en peso, ambos incluidos, con

preferencia entre el 2,0 por ciento en peso y el 20,0 por ciento en peso, ambos incluidos, en especial entre el 3,0 por ciento en peso y el 10,0 por ciento en peso, ambos incluidos, porcentajes referidos en cada caso a la imprimación. Los silanos organofuncionales estarán presentes con ventaja en una concentración comprendida entre el 0,1 por ciento en peso y el 5 por ciento en peso, ambos incluidos, con preferencia entre el 0,5 y el 2,0 por ciento en peso, ambos incluidos.

En lo que respecta a la proporción entre sustancia colorante y los silanos organofuncionales y el copolímero es especialmente ventajoso que la concentración de la sustancia colorante de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes sea mayor que la del silano o de los varios silanos organofuncionales, con preferencia sea mayor que la concentración del copolímero, con preferencia especial mayor que la concentración del o de los varios silanos organofuncionales y del copolímero juntos. La porción en peso de la sustancia colorante se sitúa con preferencia especial por lo menos en el 110 %, en especial por lo menos en el 120 %, por ejemplo por lo menos en el 125 % y con preferencia muy especial por lo menos en el 130 %, porcentajes referidos al copolímero.

En otra forma ventajosa de ejecución de la imprimación de la invención, la imprimación contiene además uno o varios blanqueantes ópticos fluorescentes ya conocidos. La función del blanqueante óptico fluorescente consiste en marcar un fondo dotado de imprimación. Sin marcar ópticamente el fondo resulta difícil a menudo distinguir entre un fondo dotado de imprimación de un fondo que carece de ella, porque el grosor de capa de imprimación es por lo general muy fino y, por ello, apenas apreciable visualmente. Un blanqueante óptico fluorescente conocido es el 2,5-tiofenodilbis(5-tert-butil-1,3-benzoxazol), nº CAS 7128-64-5, producto comercial que se suministra con el nombre de Tinopal® OB.

#### Propiedades de producto

Las imprimaciones de la composición anterior tienen una excelente adherencia sobre vidrio en especial, pero también sobre otras muchas superficies hidrófilas, por ejemplo cerámica. Las cintas adhesivas con autoadhesivos polares, en especial autoadhesivos basados de copolímeros de ésteres acrilato y ácido acrílico se pegan de modo excelente sobre la imprimación. La adhesión excelente se pone de manifiesto en que la cinta adhesiva solo puede arrancarse en mayoría de casos si se destruye, es decir, por rotura interna de dicha cinta adhesiva. Incluso después de varias semanas de almacenaje en calor húmedo o de almacenaje en climas cambiantes aplicando de modo simultáneo temperaturas de 60 °C a 90 °C y una humedad del aire relativa del aire igual o superior al 80 % a la cinta adhesiva pegada sobre una base recubierta con la imprimación, dicha cinta adhesiva solamente se arrancará en la mayoría de casos si se destruye. Además, la imprimación es opaca. De esta manera es posible por ejemplo generar una capa de imprimación negra opaca, que con independencia del color de la cinta adhesiva permite disponer en conjunto de una superficie de adhesión negra, de modo que la impresión de color de la unión pegada sobre vidrio es negra cuando se contempla la cinta adhesiva a través del vidrio. La opacidad puede lograrse ya con un grosor de capa solamente de aprox. 5 µm a 10 µm.

De modo sorprendente ahora se ha encontrado en el contexto de la presente invención que la acción adherente de la imprimación no resulta mermada, o por lo menos no lo es de modo apreciable, cuando se añaden colorantes o pigmentos a dicha imprimación. Es posible una porción de colorante o una porción de pigmento, que equivalga a un múltiplo de la concentración del silano, sin que sufra deterioro el efecto adherente. La fabricación de la capa adherente con la imprimación de la invención se lleva a cabo de modo ya conocido, a saber, depositando en primer lugar la imprimación sobre un sustrato. A continuación se evapora el o los disolventes, después de lo cual la cinta ya puede aplicarse. Entre la aplicación / evaporación del disolvente y la aplicación de la cinta adhesiva propiamente dicha pueden transcurrir unos pocos minutos, pero también es posible varios días o semanas.

Con los ejemplos que siguen se pretende ilustrar la invención con mayor detalle, sin pretender limitar la invención con ellos.

Se aplican los siguientes métodos de ensayo, para caracterizar brevemente las muestras preparadas con arreglo a la invención.

#### Análisis mecánico-dinámico DMA) para determinar el módulo de almacenado G' y el módulo de pérdida G''

Para caracterizar la pegajosidad de los copolímeros contenidos en la imprimación se llevan a cabo las determinaciones del módulo de almacenado G' y del módulo de pérdida G'' mediante el análisis mecánico-dinámico (DMA).

Las mediciones se llevan a cabo con el reómetro DSR 200 N controlado por tensión-cizallamiento de la empresa Rheometric Scientific en un ensayo de oscilación, con esfuerzo de cortante (muesca) oscilante de tipo sinusoidal, en una disposición de placa-placa. El módulo de almacenado G' y el módulo de pérdida G'' se determinan en el intervalo de frecuencia de 10<sup>-1</sup> a 10<sup>2</sup> rad/s a una temperatura de 23 °C. Los módulos G' y G'' se definen del modo siguiente.

$G' = \tau/\gamma \cdot \cos(\delta)$  ( $\tau$  = tensión de cizallamiento,  $\gamma$  = deformación,  $\delta$  = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y el vector de deformación).

5  $G'' = \tau/\gamma \cdot \sin(\delta)$  ( $\tau$  = tensión de cizallamiento,  $\gamma$  = deformación,  $\delta$  = ángulo de fases = desplazamiento de fases entre el vector de tensión de cizallamiento y el vector de deformación)

La definición de frecuencia de ángulo es la siguiente:  $\omega = 2\pi \cdot f$  ( $f$  = frecuencia). La unidad es rad/s.

10 El grosor de las muestras de copolímero autoadhesivo se situó siempre entre 0,9 y 1,1 mm (1 +/- 0,1 mm). Se preparan probetas de copolímero autoadhesivo aplicando por extensión los copolímeros descritos más abajo sobre una lámina de poliéster (forro separador) siliconada por ambas caras, se evapora el disolvente a 70°C y las capas resultantes de 100 µm de grosor se van apilando una sobre otra hasta alcanzar un grosor aprox. de 1 mm. El diámetro de las probetas se sitúa en cada caso en 25 mm. La tensión (esfuerzo) previa se produce por una carga de 3 N. La tensión (estrés) a que se someten las probetas es de 2500 Pa en todas las mediciones.

### 15 Fuerza adhesiva

Se determina la fuerza adhesiva a temperatura ambiente con arreglo a la norma PSTC-101. Por este método se deposita en primer lugar una fina capa de imprimación sobre el sustrato (la base). Esto se lleva a cabo con un pincel  
20 que deja una capa de imprimación sobre el sustrato. Una vez evaporado el disolvente se coloca (se pega) la cinta adhesiva a medir sobre la base o sustrato provisto ahora de una imprimación que tiene un grosor de capa aprox. de 3 µm a 10 µm. Para ello se pega una tira de cinta adhesiva de una anchura definida (estándar es 20 mm) sobre la base recubierta con la imprimación que tiene las medidas siguientes: 50 mm x 125 mm x 1,1 mm pasando sobre ella diez veces un rodillo de acero de 5 kg.

25 El tiempo entre el último paso de rodillo sobre la cinta adhesiva y el arrancado de la misma es de: a) 1 hora, b) 3 días. El ángulo de extracción de la bobina es de 90° en cada caso, la velocidad de desbobinado es de 300 mm/min. La fuerza requerida para el desbobinado es la fuerza adhesiva, que se indica en las unidades N/cm y que, por lo tanto, se refiere a una anchura normalizada de cinta adhesiva de 1 cm. Aparte de la fuerza adhesiva se determina el  
30 tipo de fallo de la unión pegada. Las cintas adhesivas medidas están reforzadas por el revés con una lámina de poliéster de 23 µm de grosor, mordentada con ácido tricloroacético. Todas las mediciones se realizan en un recinto climatizado a 23 °C y un 50 % de humedad relativa del aire.

### 35 Almacenado climatizado

Las uniones constituidas por el sustrato recubierto con la imprimación de la invención y la cinta adhesiva pegada sobre él se someten a un almacenado en las condiciones climáticas seleccionadas con el fin de determinar la resistencia de la unión pegada a dichas condiciones climáticas. Almacenado a): almacenado en un clima de 85 °C y un 85 % de humedad relativa del aire durante dos semanas.

40 Almacenado b): almacenado en clima alternante durante dos semanas, con ciclos de -40 °C durante 4 horas, calentar / enfriar durante 4 horas, 80°C/80 % de humedad relativa del aire durante 4 horas.

45 Una vez transcurrido el período de almacenado, las probetas de 23 µm de grosor, reforzadas por el reverso con una lámina de poliéster mordentada con ácido tricloroacético, se someten al ensayo de la fuerza adhesiva tirando de ellas desde un ángulo de desbobinado de 90° en cada caso y con una velocidad de desbobinado de 300 mm/min en un recinto climatizado a 23 °C y un 50 % de humedad relativa del aire.

### 50 Medición de la transmisión en un espectrómetro UV/VIS

La medición de la transmisión de la luz se realiza en un espectrómetro UV/VIS de la marca UVIKON 923 de la empresa Kontron en un intervalo de longitudes de onda de 190 a 850 nm.

### 55 Temperatura de transición vítrea estática

La determinación de la temperatura de transición vítrea estática se lleva a cabo por calorimetría diferencial dinámica con arreglo a la norma DIN 53765. Los datos de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  se refieren al valor de la temperatura de transición vítrea  $T_g$  determinado con arreglo a la norma DIN 53765, 1994-03, a menos que en algún caso concreto se indique otra cosa. Las curvas de calentamiento se generan con una velocidad de calentamiento de  
60 10 K/min. Las probetas se analizan en un crisol de Al con tapa agujereada y en atmósfera de nitrógeno. Se evalúa la según curva de calentamiento. La temperatura de transición vítrea se reconoce como punto de inflexión del termograma.

### 65 Pesos moleculares

La determinación del peso molecular  $M_w$  medio o del peso molecular  $M_n$  medio y de la polidispersidad D se realiza por cromatografía de permeación a través de gel (GPC). Como eluyente se emplea el THF con un 0,1 % en volumen de ácido trifluoroacético. La medición se lleva a cabo a 25 °C. Se emplea como columna previa PSS-SDV, 5 µm, 103 Å (10-7 m), diámetro interior 8,0 mm x 50 mm. Para la separación se emplean columna de PSS-SDV, 5 µm, 103 Å (10-7 m), 105 Å (10-5 m) y 106 Å (10-4 m) en cada caso con un diámetro interior de 8,0 mm x 300 mm. La concentración de las muestras es de 4 g/l, el caudal es de 1,0 ml por minuto. Las determinaciones se realizan frente a un patrón de PMMA.

Contenido de sólidos

El contenido de sólidos es un indicativo de la porción de sólidos no vaporizables de una solución de polímero. Se determina por gravimetría, para ello se pesa la solución, después se evaporan las porciones volátiles a 120 °C durante 2 horas en la vitrina de secado y finalmente se pesa el residuo.

Valor K (según FIKENTSCHER)

El valor K es un índice del tamaño molecular medio de las sustancias de peso molecular elevado. Para la medición se preparan soluciones de polímero al uno por ciento (1 g/100 ml) en tolueno y se determina su viscosidad cinemática con un viscosímetro VOGEL-OSSAG. Después de la normalización con respecto a la viscosidad del tolueno se obtiene la viscosidad relativa, a partir de la cual puede calcularse el valor K según FIKENTSCHER (Polymer 8/1967, 381 y sig.)

Como sustrato (soporte, sobre el que aplica la imprimación en primer lugar y después se pega la cinta adhesiva sobre él) se emplean probetas de vidrio de la empresa Rocholl GmbH: las cintas adhesivas (cintas adhesivas de ensayo), con las que se comprueba la imprimación, se basan en autoadhesivos de poliácrlato. Para la fabricación de estos autoadhesivos de poliácrlato se emplean las materias primas siguientes.

compuesto químico	nombre comercial	fabricante o suministrador	n° CAS
peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1
2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo)	Vazo® 67	DuPont	13472-08-7
tetraglicidiléter de pentaeritrita	Polypox® R16	UPPC AG	3126-63-4
3,4-epoxiciclohexanocarboxilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo	Uvacure® 1500	Cytec Industries Inc.	2386-87-0
trietilenotetramina	Epikure® 925	Hexion Speciality Chemicals	112-24-3
microesferas (MB), (microesferas expandidas en seco, diámetro: de 9 a 15 µm, temperatura inicial de la expansión: de 106 a 11 °C, densidad en TMA ≤ 25 kg/m³)	Expancel® 051 DU 40	Expancel Nobel Industries	
resina terpeno-fenólica (punto de reblandecimiento: 110 °C; PM = de 500 a 800 g/mol; D = 1,50)	Dertophene® T110	DRT Resins	25359-84-6
acrilato de n-butilo	acrilato de n-butilo	Rohm & Haas	141-32-2
ácido acrílico	ácido acrílico puro	BASF	79-10-7
acrilato de 2-etilhexilo		Brenntag	103-11-7
acrilato de metilo		BASF	96-33-3

La capacidad de expansión de las microesferas puede describirse con la determinación de la densidad en TMA [kg/m³] (Stare Thermal Analysis System de la empresa Mettler Toledo; velocidad de calentamiento: 20 °C/min). La densidad TMA es la densidad mínima alcanzable a una temperatura  $T_{m\acute{a}x}$  determinada a presión normal, antes de que las microesferas se colapsen.

La determinación del punto de reblandecimiento de las resinas se realiza con arreglo a la norma DIN ISO 4625. Se emplean los disolventes siguientes para preparar los autoadhesivos de poliácrlato contenidos en las cintas adhesivas de ensayo:

denominación	n° CAS	fabricante
bencina especial 60/95 o nafta (petróleo) ligera tratada con hidrógeno	64742-49-0	Shell, Exxon
acetona	67-64-1	Shell
isopropanol	67-63-0	Shell

Cinta adhesiva de ensayo 1

Un autoadhesivo de poliacrilato 1 ilustrativo para la fabricación de la cinta adhesiva de ensayo 1 se fabrica del modo siguiente: en un reactor convencional para polimerizaciones por radicales se introducen 54,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 20,0 kg de acrilato de metilo, 5,6 kg de ácido acrílico y 53,3 kg de acetona/isopropanol (94:6). Después de hacer burbujear gas nitrógeno a través de la masa en agitación durante 45 minutos se calienta el contenido del reactor a 58 °C y se le añaden 40 g de Vazo 67, disueltos en 400 g de acetona. A continuación se calienta a 75 °C el baño de calentamiento externo y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Pasada 1 h se añaden otros 40 g de Vazo 67, disueltos en 400 g de acetona, y pasadas 4 h se diluye con 10 kg de una mezcla (94:6) de acetona - isopropanol.

Después de 5 h y también después de 7 h se reinicia de nuevo en cada caso con 120 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en cada caso en 400 g de acetona. Después de un tiempo de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría a temperatura ambiente. El producto tenía un contenido de sólidos del 55,9 % y se eliminan los disolventes que lleva en una extrusora de concentración con vacío (contenido residual de disolvente  $\leq 0,3$  por ciento en peso). El poliacrilato resultante tiene un valor K de 58,8, un peso molecular medio de  $M_w = 746.000$  g/mol, una polidispersidad de  $D (M_w/M_n) = 8,9$  y una temperatura de transición vítrea estática de  $T_g = -35,6$  °C.

Se funde este polímero base en una extrusora forrada (extrusora monohusillo de alimentación de la empresa TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y con ella se trasiega en forma de masa fundida de polímero a través de un tubo flexible calentable hasta una extrusora de cilindros planetarios de la empresa Entex (Bochum). A través de un orificio de dosificación se añade ahora la resina Dertophene T 110 fundida, de modo que se forma una concentración de la resina en la masa fundida del 28,3 por ciento en peso. Se añade también el reticulante Polypox R16. Su concentración dentro de la masa fundida se sitúa en el 0,14 por ciento en peso. Se mezclan todos los componentes para formar una masa fundida polimérica homogénea.

Mediante una bomba de masa fundida y un tubo flexible calefactado se transporta la masa polimérica fundida a una extrusora de doble husillo (empresa Berstorff). Allí se le añade el acelerante Epikure 925. Su concentración dentro de la masa fundida se sitúa en el 0,14 por ciento en peso. A continuación en una cúpula conectada a un vacío de 175 mbares se libera la totalidad de la mezcla polimérica de todos los gases que lleva en su interior. Después de la zona de vacío se añaden las microesferas y mediante un elemento mezclador se incorporan de modo homogéneo a la mezcla polimérica. Su concentración dentro de la masa fundida se sitúa en el 0,7 por ciento en peso. La mezcla fundida resultante se transfiere a una boquilla.

Al salir de la boquilla, es decir, después de la caída de presión, las microesferas incorporadas se expanden, con lo cual la caída de presión provoca un enfriamiento sin cizallamiento de la masa polimérica. Se forma un autoadhesivo de poliacrilato espumado, que seguidamente se transforma en una calandra de rodillos en una banda de 0,8 mm de grosor que se recubre con una lámina antiadhesiva por ambas caras (poliéster de 50  $\mu\text{m}$ ), durante esta operación la reacción de reticulación sigue progresando. La película enrollada se almacena a temperatura ambiente durante cuatro semanas y después se emplea para el ensayo de imprimación. La película enrollada es la cinta adhesiva de ensayo 1.

Cinta adhesiva 2 de ensayo

Se prepara del modo siguiente un autoadhesivo de poliacrilato 2A ilustrativo para la fabricación de la capa central de la cinta adhesiva de ensayo 2 de tres capas.

En un reactor convencional de polimerizaciones por radicales se introducen 30,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo, 67,0 kg de acrilato de butilo, 3,0 kg de ácido acrílico y 66,7 kg de acetona/isopropanol (96:4). Se hace burbujear a través de esta mezcla una corriente de gas nitrógeno con agitación durante 45 minutos, se calienta el contenido del reactor a 58 °C y se le añaden 50 g de Vazo 67, disueltos en 500 g de acetona. A continuación se calienta el baño calefactor externo a 70 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Pasada 1 h se añaden de nuevo 50 g de Vazo 67, disueltos en 500 g de acetona, y pasadas 2 h se diluye con 10 kg de una mezcla 96:4 de acetona - isopropanol. Pasadas 5,5 h se añaden 150 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona; pasadas 6 h 30 min se diluye de nuevo con 10 kg de una mezcla 96:4 de acetona - isopropanol. Pasadas 7 h se añaden otros 150 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo), disueltos en 500 g de acetona, y se ajusta el baño de calentamiento a una temperatura de 60 °C.

Después de un tiempo de reacción de 22 h se interrumpe la polimerización y se enfría la mezcla a temperatura ambiente. El producto presenta un contenido de sólidos del 50,2 % y se seca. El poliacrilato resultante tiene un valor K de 75,2, un peso molecular medio de  $M_w = 1\,370\,000$  g/mol, una polidispersidad de  $D (M_w/M_n) = 17,13$  y una temperatura de transición vítrea estática de  $T_g = -38,0$  °C. Se funde este polímero base en una extrusora forrada (extrusora monohusillo de alimentación de la empresa TROESTER GmbH & Co KG, Alemania) y se acarrea en forma de masa fundida polimérica a través de un tubo flexible calentable hasta una extrusora de rodillos planetarios

de la empresa Entex (Bochum). A través de un orificio de dosificación se le añade ahora el reticulante Polypox R16. Su concentración dentro de la masa fundida se sitúa en el 0,22 por ciento en peso. Se mezclan todos los componentes para obtener una masa fundida polimérica homogénea.

5 Con una bomba de masa fundida y un tubo flexible calefactable se transporta la masa fundida polimérica hasta una extrusora de doble husillo (empresa Berstorff). En ella se le añade el acelerante Epikure 925. Su concentración dentro de la masa fundida es del 0,14 por ciento en peso. A continuación se libera la totalidad de esta mezcla polimérica de todas las oclusiones de gas en una cúpula conectada a un vacío de 175 mbares. Después de la zona de vacío se añaden por dosificación las microesferas, que se incorporan a la mezcla polimérica de modo  
10 homogéneo mediante un elemento mezclador. Su concentración dentro de la masa fundida se sitúa en el 2,0 por ciento en peso. La mezcla de masa fundida resultante se transporta a una boquilla.

Al salir de la boquilla, es decir, después de la caída de presión, las microesferas incorporadas se expanden, con lo cual gracias a la caída de la presión tiene lugar un enfriamiento sin cizallamiento de la masa polimérica. Se forma un autoadhesivo de poliacrilato espumado 2A, que seguidamente se transforma en una calandra de cilindros en una banda de 0,8 mm de grosor, que se revista con una lámina antiadherente siliconada por ambas caras (poliéster de 50 µm), durante esta operación la reacción química de reticulación continúa progresando. La película enrollada se almacena a temperatura ambiente durante un día antes de someterla a la transformación posterior (ver más abajo).

20 Se prepara del modo siguiente un autoadhesivo de poliacrilato 2B ilustrativo para la fabricación de las dos capas exteriores de la cinta adhesiva de ensayo 2 de tres capas.

En un reactor de vidrio convencional de 100 l para polimerizaciones iniciadas con radicales se introducen 4,8 kg de ácido acrílico, 11,6 kg de acrilato de butilo, 23,6 kg de de acrilato de 2-etilhexilo y 26,7 kg de una mezcla 1:1 de acetona y una bencina especial 60/95. Después de agitar con burbujeo de nitrógeno gas a través de la mezcla durante 45 minutos se calienta el contenido del reactor a 58 °C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior de calentamiento a 75 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Pasadas 4 h y 8 h se diluye respectivamente con 10,0 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Para reducir los iniciadores residuales se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g de peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un tiempo de reacción de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. A continuación se añade al poliacrilato un 0,2 por ciento en peso del reticulante Uvacure® 1500, se diluye con acetona hasta un contenido de sólidos del 30 % y después con esta solución se recubre una lámina antiadherente siliconada por ambas caras (poliéster de 50 µm) (velocidad de recubrimiento: 2,5 m/min, túnel de secado: 15 m, temperatura en la zona 1: 40 °C, en la zona 2: 70 °C, en la zona 3: 95 °C, en la zona 4: 105 °C). El grosor es de 50 µm. Se enrolla la película formada y se almacena a temperatura ambiente durante dos días, después se emplea para la fabricación de la cinta adhesiva de ensayo 2.

A la película espumada del autoadhesivo de poliacrilato 2A se le añade mediante laminación por ambas caras una película del autoadhesivo de poliacrilato 2B. Inmediatamente antes de la laminación de la película del autoadhesivo de poliacrilato 2B sobre la película espumada del autoadhesivo de poliacrilato 2A se somete en cada caso la superficie a laminar (doblar) de la película del autoadhesivo de poliacrilato 2A a un tratamiento corona en el aire con una dosis corona de 35 Wmin/m<sup>2</sup>. Antes de la segunda laminación (doblado) se arranca la lámina antiadherente siliconada por ambas caras del autoadhesivo poliacrilato espumado 2A. Después de la segunda laminación (doblado) se arranca también una de las láminas antiadherentes siliconadas por ambas caras de los dos autoadhesivos poliacrilato espumados 2B. El conjunto de tres capas formado por el autoadhesivo poliacrilato 2B / el autoadhesivo poliacrilato 2A / el autoadhesivo poliacrilato 2B se enrolla en una bobina y se almacena a temperatura ambiente durante cuatro semanas, después de lo cual se emplea para el ensayo de imprimación. El conjunto enrollado es la cinta adhesiva de ensayo 2.

50 Los autoadhesivos de poliacrilato descritos a título ilustrativo en su composición y método de fabricación se han publicado con detalle en el documento DE 10 2010 062 669. El contenido de dicha publicación se incorpora explícitamente al contenido de esta invención.

55 Para la obtención del copolímero contenido en la imprimación según la invención se emplean las materias primas siguientes.

compuesto químico	nombre comercial	fabricante / suministrador	nº CAS
N-vinilcaprolactama		Sigma-Aldrich	2235-00-9
N-vinil-2-pirrolidona		Sigma-Aldrich	88-12-0
acrilato de n-butilo	acrilato de n-butilo	Rohm & Haas	141-32-2
acrilato de 2-etilhexilo		Brenntag	103-11-7
peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo)	Perkadox® 16	Akzo Nobel	15520-11-3
2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo), AIBN	Vazo® 64	DuPont	78-67-1

Además se emplean los disolventes siguientes para fabricar el copolímero contenido en la imprimación según la invención.

denominación	n° CAS	fabricante
bencina especial 60/95 o nafta (petróleo) ligera tratada con hidrógeno	64742-49-0	Shell, Exxon
acetona	67-64-1	Shell

- 5 Los copolímeros ilustrativos, que se emplean como componentes del autoadhesivo poliacrilato en la imprimación de la invención, se obtienen del modo siguiente.

#### Autoadhesivo de imprimación 1

- 10 En un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones iniciadas por radicales se introducen 12,0 kg de N-vinilcaprolactama, 28,0 kg de acrilato de butilo y 26,7 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Después de burbujear nitrógeno gas a través de la mezcla durante 45 min con agitación se calienta el reactor a 58 °C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior a 75 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Después de 4 y 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Para reducir los iniciadores restantes se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. Se diluye el poliacrilato con acetona hasta un contenido de sólidos del 34,9 por ciento en peso. La solución resultante es el autoadhesivo de imprimación 1.

#### Autoadhesivo de imprimación 2

- 25 En un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones iniciadas por radicales se introducen 8,0 kg de N-vinilcaprolactama, 32,0 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 26,7 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Después de burbujear nitrógeno gas a través de la mezcla durante 45 min con agitación se calienta el reactor a 58 °C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior a 75 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Después de 4 y 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Para reducir los iniciadores restantes se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. Se diluye el poliacrilato con acetona hasta un contenido de sólidos del 34,9 por ciento en peso. La solución resultante es el autoadhesivo de imprimación 2.

#### Autoadhesivo de imprimación 3

- 35 En un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones iniciadas por radicales se introducen 8,0 kg de N-vinil-2-pirrolidona, 32,0 kg de acrilato de butilo y 26,7 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Después de burbujear nitrógeno gas a través de la mezcla durante 45 min con agitación se calienta el reactor a 58 °C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior a 75 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Después de 4 y 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Para reducir los iniciadores restantes se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. Se diluye el poliacrilato con acetona hasta un contenido de sólidos del 34,9 por ciento en peso. La solución resultante es el autoadhesivo de imprimación 3.

#### Autoadhesivo de imprimación 4 para un ejemplo comparativo

- 50 En un reactor convencional de vidrio de 100 l para polimerizaciones iniciadas por radicales se introducen 15,6 kg de acrilato de butilo, 24,4 kg de acrilato de 2-etilhexilo y 26,7 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Después de burbujear nitrógeno gas a través de la mezcla durante 45 min con agitación se calienta el reactor a 58 °C y se le añaden 30 g de AIBN. A continuación se calienta el baño exterior a 75 °C y se lleva a cabo la reacción manteniendo constante esta temperatura exterior. Después de un tiempo de reacción de 1 h se añaden de nuevo 30 g de AIBN. Después de 4 y 8 h se diluye en cada caso con 10,0 kg de una mezcla 1:1 de acetona y bencina especial 60/95. Para reducir los iniciadores restantes se añaden después de 8 h y después de 10 h en cada caso 90 g del peroxidicarbonato de bis-(4-tert-butilciclohexilo). Después de un período de reacción de 24 h se interrumpe la reacción y se enfría la mezcla reaccionante a temperatura ambiente. Se diluye el poliacrilato con acetona hasta un contenido de sólidos del 34,9 por ciento en peso. La solución resultante es el autoadhesivo de imprimación 4.

## ES 2 575 081 T3

Se caracterizan brevemente los autoadhesivos de imprimación de 1 a 4 con mediciones de DMA. Las curvas de G' y de G'' de los autoadhesivos de imprimación de 1 a 4 se sitúan dentro de la zona de frecuencia de deformación de 10<sup>0</sup> a 10<sup>1</sup> rad/s a 23 °C, siempre por lo menos en parte dentro de la zona de 10<sup>3</sup> a 10<sup>7</sup> Pa.

- 5 Para la fabricación de la imprimación de la invención se emplean, en lo tocante a su producción y composición, los autoadhesivos de imprimación descritos previamente así como las siguientes materias primas.

compuesto químico / descripción (datos de fabricante)	nombre comercial	fabricante o suministrador	n° CAS
3-glicidoxipropiltrimetoxisilano	Geniosil® GF 80	Wacker Chemie	2530-83-8
3-aminopropiltriethoxisilano	Geniosil® GF 93	Wacker Chemie	919-30-2
viniltrimetoxisilano	Geniosil® XL 10	Wacker Chemie	2768-02-7

- 10 Por otro lado, además de los disolventes contenidos en los autoadhesivos de imprimación, se emplea el siguiente disolvente para la fabricación de la imprimación de la invención.

denominación	n° CAS	fabricante o suministrador
isopropanol	67-63-0	Shell

A título ilustrativo se incorporan los siguientes colorantes o pigmentos a la imprimación por mezclado.

compuesto químico / descripción (datos de fabricante)	nombre comercial	fabricante o suministrador	n° CAS
colorante de complejo de cromo C.I.Solvent Black 29	Neozapon® Black X55	BASF	117527-94-3
cromita de cobre negra espinela C.I. Pigment Black 28	Black® 30C965	Shepherd	68186-91-4

### 15 Ejemplos

#### Ejemplo 1

- 20 Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 1 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® GF80	1,0
Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

25

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	64 (K)	59 (K)	64 (K)	65 (K)
2	vidrio	60 (K)	62 (K)	61 (K)	60 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

Una capa de 5 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

#### 30 Ejemplo 2

Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 1 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® GF93	1,0

## ES 2 575 081 T3

Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	54 (K)	62 (K)	60 (K)	64 (K)
2	vidrio	52 (K)	62 (K)	59 (K)	58 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

5 Una capa de 10 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

### Ejemplo 3

10 Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 1 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® XL10	1,0
Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

15 La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	50 (K)	59 (K)	61 (K)	58 (K)
2	vidrio	49 (K)	56 (K)	59 (K)	59 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

20 Una capa de 5 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

### Ejemplo 4

25 Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 2 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® GF 80	1,0
Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima

## ES 2 575 081 T3

1	vidrio	59 (K)	63 (K)	59 (K)	61 (K)
2	vidrio	60 (K)	60 (K)	62 (K)	65 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

Una capa de 8 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

### 5 Ejemplo 5

Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 3 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® GF 80	1,0
Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

- 10 La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	55 (K)	60 (K)	62 (K)	65 (K)
2	vidrio	54 (K)	61 (K)	63 (K)	65 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

- 15 Una capa de 9 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

### Ejemplo 6

Composición de la imprimación:

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 1 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	15,5
GENIOSIL® GF 80	2,0
Black® 30C965	10,0
isopropanol	73,5

La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	52 (K)	59 (K)	63 (K)	64 (K)
2	vidrio	51 (K)	60 (K)	67 (K)	66 (K)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).

- 25 Una capa de 10 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

### Ejemplo comparativo

- 30 Composición de la imprimación:

## ES 2 575 081 T3

materia prima / componente	porcentaje en peso
autoadhesivo imprimación 4 (34,9 por ciento en peso de sólidos)	10,5
GENIOSIL® GF 80	1,0
Neozapon® Black X55	5,0
isopropanol	83,5

La imprimación se prueba en cintas adhesivas de ensayo del modo siguiente, obteniéndose los resultados siguientes.

cinta adhesiva de ensayo	sustrato	fuerza adhesiva (300 mm/min) (N/cm)		fuerza adhesiva después de almacenado climatizado (300 mm/min) (N/cm)	
		después de 1 hora	después de 3 d	a) 2 semanas 85°C / 85 % humedad rel.	b) 2 semanas con cambios de clima
1	vidrio	9 (A)	15 (A)	25 (A)	20 (10 % de K)
2	vidrio	3 (A)	10 (A)	22 (10 % de K)	10 (A)

K = separación cohesiva de la cinta adhesiva (el porcentaje indicado se refiere a la porción cohesiva. La porción no cohesiva es la porción adhesiva).  
A = separación adhesiva de la cinta adhesiva de la imprimación o de la imprimación del sustrato

5

Una capa de 10 µm de grosor de esta imprimación sobre vidrio es opaca. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda entre 300 nm y 650 nm es el 0 %.

## REIVINDICACIONES

1. Imprimación, que consta de una mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes, formada por:
- 5 - un copolímero obtenido por copolimerización, con ventaja por copolimerización iniciada con radicales, a partir de la vinilcaprolactama y/o de la vinilpirrolidona y de uno o varios de los siguientes monómeros a) y b):
- a) un acrilato de un alcohol lineal primario de 2 a 10 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,  
 b) un acrilato de un alcohol ramificado no cíclico de 4 a 12 átomos de carbono en el resto alquilo del alcohol,
- 10 - uno o varios silanos organofuncionales de la estructura general (I):
- $$(R^1O)_xSi(R^2)_y(R^3)_z \quad (I),$$
- 15 en la que los restos  $R^1$  con independencia entre sí significan un resto alquilo  $C_1-C_4$ , un resto alcoxilalquilo  $C_2-C_6$  o un resto acetilo;  
 el resto  $R^2$  significa un resto aminoalquilo, un grupo vinilo, un resto metacriloxialquilo, un resto isocianatoalquilo, un resto O-metilcarbamatoalquilo, un resto glicidiloxialquilo o un resto fenilo;  
 los restos  $R^3$  con independencia entre sí significan un resto alquilo  $C_1-C_{18}$ ; y
- 20  $x = 1, 2 \text{ ó } 3$ ;  $y = 0 \text{ ó } 1$  y  $z = 4 - x - y$ ;
- un material colorante en un porcentaje en peso por lo menos del 80 %, porcentaje referido al copolímero, dicho material colorante es un complejo metálico o un óxido metálico de tipo espinela.
- 25 2. Imprimación según la reivindicación 1, caracterizada porque el copolímero es un autoadhesivo.
3. Imprimación según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada porque el copolímero contiene además hasta un 10 por ciento en peso de otros monómeros copolimerizables, porcentaje referido a la suma de los monómeros.
- 30 4. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero contiene como máximo un 50 por ciento en peso, con preferencia como máximo un 40 por ciento en peso de vinilcaprolactama y/o vinilpirrolidona, porcentaje referido a la suma de todos los monómeros del copolímero.
- 35 5. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero contiene por lo menos un 15 por ciento en peso, con preferencia por lo menos un 20 por ciento en peso de vinilcaprolactama y/o vinilpirrolidona, porcentaje referido a la suma de todos los monómeros del copolímero.
- 40 6. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el copolímero contiene como máximo un 20 por ciento en peso, con preferencia como máximo un 10 por ciento en peso, con preferencia especial un 0 por ciento en peso de ácido acrílico, porcentaje referido a la suma de todos los monómeros del copolímero.
7. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque uno de los monómeros constitutivos del copolímero es el acrilato de butilo.
- 45 8. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el resto  $R^2$  de la estructura general (I) es un resto glicidiloxialquilo, un resto aminoalquilo o un resto vinilo.
9. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material colorante es negro.
- 50 10. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el material colorante es un colorante de complejo de cromo del nº CAS 117527-94-3 o una cromita de cobre negra espinela del nº CAS 68186-91-4.
- 55 11. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque el disolventes es isopropanol u otro alcohol o contiene isopropanol u otro alcohol.
12. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la concentración del copolímero de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes es mayor que la del silano o de los varios silanos organofuncionales.
- 60 13. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la concentración del copolímero de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes se sitúa entre el 1,0 por ciento en peso y el 30,0 por ciento en peso, ambos incluidos, con preferencia entre el 2,0 por ciento en peso y el 20,0 por ciento en peso, ambos incluidos, con preferencia especial entre el 3,0 por ciento en peso y el 10,0 por ciento en peso, ambos incluidos.
- 65

14. Imprimación según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada la concentración del material colorante de la mezcla disuelta o dispersada en uno o en varios disolventes es mayor que la del silano o de los varios silanos organofuncionales, con preferencia es mayor que la concentración del copolímero, con preferencia especial es mayor que la del silano o de los varios silanos organofuncionales y el copolímeros juntos.

5

15. Uso de una imprimación según una de las reivindicaciones anteriores para la fabricación de una capa adherente.