

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 696**

51 Int. Cl.:
C09J 5/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09151589 .0**

96 Fecha de presentación: **29.01.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2090629**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **Uso de promotor de adherencia en una disolución de limpieza**

30 Prioridad:
15.02.2008 FR 0850985

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.10.2012

73 Titular/es:
**ARKEMA FRANCE
420, RUE D'ESTIENNE D'ORVES
92700 COLOMBES, FR**

72 Inventor/es:
**D'Herbecourt, Bruno y
Eustache, René-Paul**

74 Agente/Representante:
Carvajal y Urquijo, Isabel

ES 2 388 696 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

Uso de un promotor de adherencia en una disolución de limpieza

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere al ensamblado mediante encolado de un primer sustrato S1 a base de elastómero termoplástico (abreviado como TPE) y/o de poliamida (PA), homopolímero o copolímero, y de un segundo sustrato S2, pudiendo ser los sustratos S1 y S2 de la misma naturaleza o de naturaleza diferente.

10 A continuación, se denominan (TPE-PA) estas diferentes posibilidades de composición para el sustrato S1 y eventualmente para el sustrato S2 si es de la misma naturaleza. Además, por sustrato (TPE-PA) se entiende un sustrato que comprende al menos un elastómero TPE o bien al menos una PA, o incluso una mezcla de al menos un TPE y de al menos una PA.

15 La presente invención también se refiere a un producto estratificado formado por el ensamblado de tales sustratos S1 y S2 por medio de una unión de cola acuosa (J).

20 Por unión de cola acuosa se entiende una unión en la que composiciones de capas de preparación y/o de colas acuosas usadas en capas sucesivas sobre los sustratos de (TPE-PA) comprenden menos del 5% de disolventes orgánicos.

25 La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una estructura estratificada de este tipo y a su uso en la industria del calzado, concretamente para el ensamblado de elementos constitutivos de suelas y muy particularmente de suelas de calzado deportivo.

Técnica anterior

30 Uno de los principales conocimientos técnicos de la industria del calzado se encuentra en un buen control de las técnicas de encolado destinadas a ensamblar materiales de naturaleza química y de propiedades mecánicas diferentes. Este conocimiento técnico es particularmente importante en el campo del calzado deportivo en el que los materiales usados, concretamente para la fabricación de las suelas, son con frecuencia materiales nuevos. Esta exigencia se aumenta por la búsqueda del rendimiento generalmente asociado al calzado deportivo.

35 Durante la última década algunos materiales a base de TPE y/o de PA, tales como los materiales comercializados por la sociedad Arkéma con la marca Pébax® o Rilsan®, se han impuesto progresivamente en el campo del calzado de gama alta, en particular deportivo, gracias a sus propiedades mecánicas y concretamente su propiedad de retorno elástico excepcional.

40 Los sustratos fabricados de estos materiales de copolímero de poliamida-bloque-poliéter, concretamente para la fabricación de suelas de calzado deportivo, se ensamblan generalmente mediante encolado a otros sustratos por medio de una unión de cola.

45 De manera general, el encolado de este tipo de sustrato para realizar una estructura estratificada necesita al menos las siguientes operaciones:

- la limpieza de las superficies de los sustratos que van a encolarse, por ejemplo con un disolvente orgánico tal como metiletilcetona (MEK) o bien con una disolución detergente de base acuosa;

50 - la aplicación, generalmente con pincel, sobre al menos la superficie de acercamiento del sustrato S1 (TPE-PA), de una capa de unión de cola con disolvente o acuosa, que puede comprender eventualmente la aplicación de una capa de preparación generalmente con disolvente.

- el acercamiento de los dos sustratos; y

55 - la puesta en prensa del conjunto resultante del acercamiento.

Durante este encolado, tanto las composiciones de capa de preparación como las colas de la técnica anterior conducen a una evaporación de una gran cantidad de disolvente orgánico. Por tanto, en el caso de la fabricación de una estructura estratificada para calzado, se estima que la cantidad media de cola usada para un calzado es de 5 g y la de composición de capa de preparación de 3 g, y puede evaluarse que la emisión de disolvente es de 2,9 g por calzado. Admitiendo una producción de 10.000 unidades de calzado al día para una unidad de producción, la cantidad total de disolvente emitido por esta unidad es de 29 kg al día.

65 El uso de una unión de cola de base acuosa permite disminuir este inconveniente. Desgraciadamente, los niveles de adherencia y la calidad del encolado, expresada por la fuerza de pelado de los sustratos a base de (TPE-PA), de los

sistemas de la técnica anterior están lejos de ser óptimos. Así, con sustratos de copolímero de poliamida-bloque-poliéster con una dureza de 55 a 70 Shore D de media (por ejemplo Pébax® 55 -1, Pébax® 70 -1) se obtienen fuerzas de pelado bajas comprendidas entre aproximadamente 0,5 y 3 kg/cm. Ahora bien, los fabricantes de calzado imponen una resistencia al pelado superior a 3 kg/cm. En general, las uniones de cola acuosa se adhieren muy difícilmente, y en la mayoría de los casos no se adhieren en absoluto sobre los sustratos (TPE-PA), con los que son poco o nada compatibles.

Se han realizado esfuerzos con el fin de mejorar la adherencia sobre los sustratos (TPE-PA) mediante incorporación de polímeros promotores de adherencia tales como silanos en las formulaciones de las capas de preparación o de las colas.

El documento WO2007083072 describe el uso de butanodiol para activar la adherencia de las uniones de cola acuosa (capa de preparación de adhesión o cola) sobre soportes de polímeros termoplásticos. No obstante, el tiempo de activación sólo dura algunos minutos tras la aplicación del butanodiol sobre el sustrato y cuando transcurre este tiempo de activación, la cola ya no puede reaccionar con el sustrato. Por ello es preferible usar este tipo de promotor en combinación con un catalizador de tipo amina, de tipo sales metálicas, o de tipo organometálico, tal como se describe en el documento WO2008003914. Un catalizador de este tipo permite aumentar el tiempo de activación de las superficies que van a encolarse, y aporta más flexibilidad al encargado del ensamblado en su gestión del tiempo para el encolado, la manipulación y el acondicionamiento de las piezas que van a ensamblarse. No obstante, esta mezcla proporciona resultados de adherencia variables en función de la rigidez de las calidades de TPE o de PA.

También existen técnicas de tratamientos de superficie tales como: el flameado, tratamiento con rayos ultravioletas, tratamiento de descarga corona, plasma, tratamientos con haz de electrones...

Otras técnicas conocidas incluyen tratamientos químicos, tales como por ejemplo el ataque de los sustratos que van a encolarse con ayuda de disoluciones ácidas o básicas, o bien con ayuda de disolventes especiales y específicos para los materiales. A modo de ejemplo, el metacresol está particularmente bien adaptado como disolvente de los polímeros a base de poliamida.

No obstante, estas disoluciones ácidas o básicas o estos disolventes son difícilmente manipulables a causa de su toxicidad, de su ecotoxicidad y/o de su carácter corrosivo. Por tanto, su empleo es con frecuencia limitado y requiere equipos apropiados de protección, de aplicación y de tratamiento de los residuos.

Con frecuencia se necesitan varias etapas complementarias, tales como la neutralización de los tratamientos químicos, el aclarado y el secado. Estas etapas son el origen de residuos, generadores de contaminación. Estas etapas adicionales del procedimiento de ensamblado consumen energía y reducen la productividad, concretamente cuando el ensamblado se realiza en procedimiento continuo en líneas industriales.

El documento EP0409120 describe un material compuesto de caucho reforzado por un material textil cuya superficie está revestida con un agente adherente que puede contener un isocianato bloqueado en combinación con un poliepóxido. Esta combinación de resina con un agente de reticulación forma una cola latente. Las colas latentes tal como se describen en este documento se usan sobre matrices que deben ser muy resistentes a las altas presiones y altas temperaturas para experimentar en un segundo momento, generalmente alejado tras el almacenamiento, transporte y/o un dimensionamiento del sustrato previamente encolado con la cola latente, un encolado a presión y temperatura elevadas, y un embutido. Ahora bien, este tipo de procedimiento de encolado no está adaptado en el caso de los sustratos TPE/PA ya que corre el riesgo de dañar, deteriorar, deformar y modificar las propiedades mecánicas del sustrato TPE-PA.

Por el contrario, en el caso de los TPE-PA, se trata del campo del encolado de estructuras estratificadas de formas complejas que necesitan encolados rápidos sucesivos, por ejemplo para la fabricación de calzado deportivo.

La presente invención tiene por tanto como objetivo mejorar la adherencia de los materiales a base de (TPE-PA) a las uniones de cola acuosa al tiempo que se reducen las emisiones de compuestos orgánicos volátiles (COV) generados habitualmente durante el uso de capas de preparación y/o de colas en disolución en disolventes orgánicos.

La presente invención también tiene por tanto como objetivo proporcionar una estructura estratificada que comprenda al menos un sustrato a base de (TPE-PA), así como un procedimiento de fabricación de una estructura estratificada de este tipo, que solucionen los inconvenientes de la técnica anterior, evitando concretamente un desprendimiento importante de disolvente.

La presente invención también tiene como objetivo proporcionar una estructura estratificada de este tipo cuya resistencia al pelado se mejora cuando se usan sustratos de (TPE-PA) encolados mediante uniones de cola acuosa.

La presente invención tiene además como objetivo aumentar el nivel de adherencia de los materiales (TPE-PA), sin

alterar sus propiedades mecánicas. La presente invención también tiene como objetivo mejorar la resistencia al envejecimiento de esta adherencia.

Sumario de la invención

La presente invención tiene por tanto por objeto el uso de un promotor de adherencia (P) incorporado en cantidad eficaz en una disolución de limpieza habitual (N), poco tóxica y poco ecotóxica, por ejemplo metiletilcetona. Dicha disolución de limpieza está destinada a la limpieza de la superficie de un sustrato en material (TPE-PA), es decir de material que comprende al menos un elastómero termoplástico (TPE) y/o al menos una poliamida (PA) y/o su mezcla, y aumenta la adherencia de dicho material con uniones de cola acuosa. Esto permite por tanto evitar el uso de capas de preparación y/o de colas a base de disolventes. Dicho promotor de adherencia (P) según la invención comprende al menos una molécula orgánica que comprende grupos isocianato bloqueados por al menos un agente de bloqueo.

Descripción detallada de la invención

Mediante la presente invención, se usa un promotor de adherencia en una disolución de limpieza de una superficie de un sustrato S1 a base de (TPE-PA), lo que permite aumentar la adherencia de dicha superficie a cualquier sustrato S2, concretamente mediante una unión de cola acuosa.

1- Sustrato S1

Los materiales (TPE-PA) del sustrato S1 según la invención comprenden al menos un elastómero termoplástico (TPE) y/o al menos una poliamida (PA) y/o una mezcla de al menos un TPE y de al menos una PA.

Por "polímero termoplástico elastómero (TPE)", se entiende un copolímero de bloques que comprende, en alternancia, bloques o segmentos denominados duros o rígidos y bloques o segmentos denominados elásticos o flexibles.

A modo de ejemplo de copolímero de bloques duros y de bloques elásticos, pueden mencionarse respectivamente (a) los copolímeros de bloques de poliésteres y bloques de poliéteres (también denominados COPE o copolietésteres), (b) los copolímeros de bloques de poliuretanos y bloques de poliéteres o poliésteres (también denominados TPU abreviatura de poliuretanos termoplásticos) y (c) los copolímeros de bloques de poliamida y bloques de poliéter (también denominados PEBA según la IUPAC).

(a) En cuanto a los COPE o copolietésteres, son copolímeros de bloques de poliésteres y bloques de poliéteres. Están constituidos por bloques de poliéteres elásticos procedentes de polieterdioles y de bloques de poliésteres rígidos que resultan de la reacción de al menos un ácido dicarboxílico con al menos un motivo diol corto alargador de cadena. Los bloques de poliésteres y los bloques de poliéteres se unen mediante enlaces ésteres resultantes de la reacción de las funciones ácidas del ácido dicarboxílico con las funciones OH del polieterdiol. El encadenamiento de los poliéteres y de los diácidos forma los bloques elásticos mientras que el encadenamiento del glicol o del butanodiol con los diácidos forma los bloques rígidos del copolietéster. El diol corto alargador de cadena puede elegirse del grupo constituido por neopentilglicol, ciclohexanodimetanol y los glicoles alifáticos de fórmula $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ en la que n es un entero que va de 2 a 10.

Ventajosamente, los diácidos son ácidos dicarboxílicos aromáticos que tienen de 8 a 14 átomos de carbono. Hasta el 50% en moles del ácido aromático dicarboxílico puede sustituirse por al menos otro ácido aromático dicarboxílico que tiene de 8 a 14 átomos de carbono, y/o hasta el 20% en moles puede sustituirse por un ácido alifático dicarboxílico que tiene de 2 a 14 átomos de carbono.

A modo de ejemplo de ácidos aromáticos dicarboxílicos, pueden mencionarse el ácido tereftálico, isoftálico, bibenzoico, naftalendicarboxílico, el ácido 4,4'-difenilendicarboxílico, el ácido bis(p-carboxifenil)metano, el ácido etilen-bis-p-benzoico, el ácido 1-4 tetrametilen-bis(p-oxibenzoico), el ácido etilen-bis(p-oxobenzoico), el ácido 1,3-trimetilen-bis(p-oxibenzoico).

A modo de ejemplo de glicoles, pueden mencionarse el etilenglicol, el 1,3-trimetilenglicol, el 1,4-tetrametilenglicol, el 1,6-hexametilenglicol, el 1,3-propilenglicol, el 1,8-octametilenglicol, el 1,10-decametilenglicol y el 1,4-ciclohexilendimetanol. Los copolímeros de bloques de poliésteres y bloques de poliéter son, por ejemplo, copolímeros que tienen motivos poliéteres derivados de polieterdioles tales como polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politrimetilenglicol (PO3G) o politetrametilenglicol (PTMG), motivos ácido dicarboxílico tales como ácido tereftálico y motivos glicol (etanodiol) o butanodiol, 1-4. Tales copolietésteres se describen en las patentes EP 402 883 y EP 405 227. Estos polieterésteres son elastómeros termoplásticos. Pueden contener plastificantes.

(b) En cuanto a los TPU, pueden mencionarse los polieteruretanos que resultan de la condensación de bloques de poliéteres elásticos que son polieterdioles y de bloques rígidos poliuretanos procedentes de la reacción de al menos

un diisocianato que puede elegirse de los diisocianatos aromáticos (por ejemplo: MDI, TDI) y los diisocianatos alifáticos (por ejemplo: HDI o diisocianato de hexametileno) con al menos un diol corto. El diol corto alargador de cadena puede elegirse de los glicoles mencionados anteriormente en la descripción de los copoliésteres. Los bloques de poliuretanos y los bloques de poliéteres se unen mediante enlaces resultantes de la reacción de las funciones isocianatos con las funciones OH del polieterdiol.

También pueden mencionarse los poliesteruretanos que resultan de la condensación de bloques de poliésteres elásticos que son poliesterdioles y de bloques rígidos de poliuretanos procedentes de la reacción de al menos un diisocianato con al menos un diol corto. Los poliesterdioles resultan de la condensación de ácidos dicarboxílicos ventajosamente elegidos de los diácidos alifáticos dicarboxílicos que tienen de 2 a 14 átomos de carbono y de glicoles que son dioles cortos alargadores de cadena elegidos de los glicoles mencionados anteriormente en la descripción de los copoliésteres. Pueden contener plastificantes.

(c) En cuanto a los PEBA, resultan de la policondensación de bloques de poliamidas con extremos reactivos con bloques de poliéteres con extremos reactivos, tales como, entre otros:

1) bloques de poliamidas con extremos de cadena de diaminas con bloques de polioxialquilenos con extremos de cadenas dicarboxílicos.

2) bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos con bloques de polioxialquilenos con extremos de cadenas de diaminas, obtenidos mediante cianoetilación e hidrogenación de bloques de polioxialquileo alfa-omega dihidroxilados alifáticos denominados polieterdioles

3) bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos con polieterdioles, siendo los productos obtenidos, en este caso particular, polieteresteramidas.

Los bloques de poliamidas con extremos de cadenas dicarboxílicos proceden, por ejemplo, de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de un ácido dicarboxílico limitador de cadena.

Los bloques de poliamidas con extremos de cadenas de diaminas proceden por ejemplo de la condensación de precursores de poliamidas en presencia de una diamina limitadora de cadena. La masa molar en número Mn de los bloques de poliamidas está comprendida entre 400 y 20000 g/mol y preferiblemente entre 500 y 10000 g/mol.

Los polímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres también pueden comprender motivos distribuidos de manera aleatoria.

Pueden usarse ventajosamente tres tipos de bloques de poliamidas.

Según un primer tipo, los bloques de poliamidas proceden de la condensación de un ácido dicarboxílico, en particular los que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente los que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y de una diamina alifática o aromática, en particular las que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente las que tienen de 6 a 14 átomos de carbono.

A modo de ejemplos de ácidos dicarboxílicos, pueden mencionarse el ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico, los ácidos butanodioico, adípico, azelaico, subérico, sebácico, dodecanodicarboxílico, octadecanodicarboxílico y los ácidos tereftálico e isoftálico, pero también los ácidos grasos dimerizados.

A modo de ejemplos de diaminas, pueden mencionarse la tetrametilendiamina, la hexametilendiamina, la 1,10-decametilendiamina, la dodecametilendiamina, la trimetilhexametilendiamina, los isómeros de bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano (BMACM) y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP), y para-amino-di-ciclo-hexil-metano (PACM), y la isoforonadiazina (IPDA), el 2,6-bis-(aminometil)-norbornano (BAMN) y la piperazina (Pip).

Ventajosamente, se dispone de bloques PA4.12, PA4.14, PA4.18, PA6.10, PA6.12, PA6.14, PA6.18, PA9.12, PA10.10, PA10.12, PA10.14 y PA10.18.

Según un segundo tipo, los bloques de poliamidas resultan de la condensación de uno o varios ácidos alfa-omega aminocarboxílicos y/o de una o varias lactamas que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en presencia de un ácido dicarboxílico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono o de una diamina.

A modo de ejemplos de lactamas, pueden mencionarse la caprolactama, la enantolactama y la lauril-lactama.

A modo de ejemplos de ácido alfa-omega amino-carboxílico, pueden mencionarse los ácidos aminocaproico, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico.

Ventajosamente los bloques de poliamidas del segundo tipo son de poliamida 11, de poliamida 12 o de poliamida 6.

Según un tercer tipo, los bloques de poliamidas resultan de la condensación de al menos un ácido alfa-omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.

5 En este caso, se preparan los bloques de poliamida PA mediante policondensación:

- de la o de las diaminas alifáticas lineales o aromáticas que tienen X átomos de carbono;

- del o de los ácidos dicarboxílicos que tienen Y átomos de carbono; y

10 - del o de los comonómeros {Z}, elegidos de las lactamas y los ácidos alfa-omega aminocarboxílicos que tienen Z átomos de carbono y las mezclas equimolares de al menos una diamina que tiene X1 átomos de carbono y de al menos un ácido dicarboxílico que tiene Y1 átomos de carbono, siendo (X1, Y1) diferente de (X, Y),

15 - introduciéndose dicho o dichos comonómeros {Z} en una proporción ponderada que va hasta el 50%, preferiblemente hasta el 20%, aún más ventajosamente hasta el 10% con respecto al conjunto de los monómeros precursores de poliamida;

- en presencia de un limitador de cadena elegido de los ácidos dicarboxílicos;

20 Ventajosamente, se usa como limitador de cadena el ácido dicarboxílico que tiene Y átomos de carbono, que se introduce en exceso con respecto a la estequiometría de la o de las diaminas.

25 Según una variante de este tercer tipo los bloques de poliamidas resultan de la condensación de al menos dos ácidos alfa-omega aminocarboxílicos o de al menos dos lactamas que tienen de 6 a 12 átomos de carbono o de una lactama y de un ácido aminocarboxílico que no tienen el mismo número de átomos de carbono en presencia eventual de un limitador de cadena.

30 A modo de ejemplo de ácido alfa-omega aminocarboxílico alifático, pueden mencionarse los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico.

A modo de ejemplo de lactama, puede mencionarse la caprolactama, la enantolactama y la lauril-lactama.

35 A modo de ejemplo de diaminas alifáticas, puede mencionarse la hexametildiamina, la dodecametildiamina y la trimetilhexametildiamina.

A modo de ejemplo de diácidos cicloalifáticos, puede mencionarse el ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico.

40 A modo de ejemplo de diácidos alifáticos, pueden mencionarse los ácidos butanodioico, adípico, azeláico, subérico, sebácico, dodecanodicarboxílico, los ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen preferiblemente un contenido en dímero de al menos el 98%; preferiblemente están hidrogenados; se comercializan con la marca "PRIPOL" por la sociedad "UNICHEMA", o con la marca EMPOL por la sociedad HENKEL) y los polioxialquilenos - a,w diácidos.

45 A modo de ejemplo de diácidos aromáticos, pueden mencionarse los ácidos tereftálico (T) e isoftálico (I).

50 A modo de ejemplo de diaminas cicloalifáticas, pueden mencionarse los isómeros de bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano (BMACM) y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP), y para-amino-di-ciclo-hexil-metano (PACM). Las demás diaminas habitualmente usadas pueden ser la isoforonadiazina (IPDA), el 2,6-bis-(aminometil)-norborno (BAMN) y la piperazina.

A modo de ejemplos de bloques de poliamidas del tercer tipo, pueden mencionarse los siguientes:

55 · 6.6/6 en el que 6.6 designa motivos hexametildiamina condensada con el ácido adípico. 6 designa motivos resultantes de la condensación de la caprolactama.

· 6.6/Pip.10/12 en el que 6.6 designa motivos hexametildiamina condensada con el ácido adípico. Pip. 10 designa motivos resultantes de la condensación de la piperazina y del ácido sebácico. 12 designa motivos resultantes de la condensación de la lauril-lactama.

60 Las proporciones en peso son respectivamente de 25 a 35 / de 20 a 30 / de 20 a 30 / siendo el total de 80 y ventajosamente de 30 a 35 / de 22 a 27 / de 22 a 27 / siendo el total de 80. Por ejemplo, las proporciones de 32 / 24 / 24 / conducen a una temperatura de fusión de 122 a 137°C.

65 · 6.6/6.10/11/12 en el que 6.6 designa la hexametildiamina condensada con el ácido adípico. 6.10 designa la hexametildiamina condensada con el ácido sebácico. 11 designa motivos resultantes de la condensación del

ácido aminoundecanoico. 12 designa motivos resultantes de la condensación de la lauril-lactama.

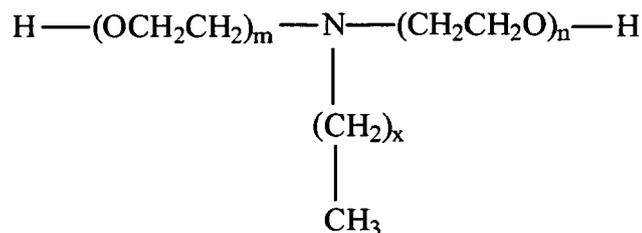
Las proporciones en peso son respectivamente de 10 a 20 / de 15 a 25 / de 10 a 20 / de 15 a 25 siendo el total de 70 y ventajosamente de 12 a 16 / de 18 a 25 / de 12 a 16 / de 18 a 25 siendo el total de 70.

Por ejemplo las proporciones de 14 / 21 / 14 / 21 / conducen a una temperatura de fusión de 119 a 131°C.

Los bloques de poliéteres pueden representar del 5 al 85% en peso del copolímero de bloques de poliamidas y poliéteres. La masa Mn de los bloques de poliéter está comprendida entre 100 y 6.000 g/mol y preferiblemente entre 200 y 3.000 g/mol.

Los bloques de poliéteres están constituidos por motivos óxido de alquileo. Estos motivos pueden ser por ejemplo motivos óxido de etileno, motivos óxido de propileno o tetrahidrofurano (que conduce a encadenamientos de politetrametilenglicol). Se usan por tanto bloques PEG (polietilenglicol) es decir los constituidos por motivos óxido de etileno, bloques PPG (propilenglicol) es decir los constituidos por motivos óxido de propileno, bloques PO3G (politrimetilenglicol) es decir los constituidos por motivos poli(éter de trimetilenglicol) (tales copolímeros con bloques de de poli(éter de trimetileno) se describen en la patente US 6590065), y bloques PTMG es decir los constituidos por motivos tetrametilenglicol también denominados politetrahidrofurano. Se usan ventajosamente bloques PEG o bloques obtenidos mediante oxietilación de bisfenoles, tales como por ejemplo bisfenol A. Estos últimos productos se describen en la patente EP 613 919.

Los bloques de poliéteres también pueden estar constituidos por aminas primarias etoxiladas. Ventajosamente también se usan estos bloques. A modo de ejemplo de aminas primarias etoxiladas pueden mencionarse los productos de fórmula:



en la que m y n están comprendidos entre 1 y 20 y x entre 8 y 18. Estos productos están disponibles en el comercio con la marca NORAMOX® de la sociedad CECA y con la marca GENAMIN® de la sociedad CLARIANT.

Los motivos éter (A2) proceden, por ejemplo, de al menos un poli(éter de alquilenpoliol), concretamente un poli(éter de alquiliendiol), preferiblemente elegido de polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG), politrimetilenglicol (PO3G), politetrametilenglicol (PTMG) y sus mezclas o sus copolímeros.

Los bloques elásticos de poliéteres pueden comprender bloques de polioxialquileo con extremos de cadenas NH₂, pudiendo obtenerse tales bloques mediante cianoacetilación de bloques de polioxialquileo alfa-omega dihidroxilados alifáticos denominados polieterdioles. Más particularmente, podrán usarse las Jeffamine (por ejemplo Jeffamine® D400, D2000, ED 2003, XTJ 542, productos comerciales de la sociedad Huntsman. Véanse también las patentes JP 2004346274, JP 2004352794 y EP1482011).

Los bloques de polieterdioles o bien se usan tal cual y se copolicondensan con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos, o bien se aminan para transformarse en polieterdiaminas y se condensan con bloques de poliamidas con extremos carboxílicos. También pueden mezclarse con precursores de poliamida y un limitador de cadena diácido para realizar los polímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéteres que tienen motivos distribuidos de manera estadística.

Estos polímeros pueden prepararse mediante la reacción simultánea de los bloques de poliéteres y de los precursores de los bloques de poliamidas preferiblemente, se realiza la policondensación a una temperatura de 180 a 300°C. Por ejemplo, puede hacerse reaccionar polieterdiol, precursores de poliamida y un diácido limitador de cadena. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliéteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de manera aleatoria que están distribuidos de manera aleatoria (estadística) a lo largo de la cadena polímero.

También puede hacerse reaccionar polieterdiamina, precursores de poliamida y un diácido limitador de cadena. Se obtiene un polímero que tiene esencialmente bloques de poliéteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de manera aleatoria que están distribuidos de manera aleatoria (estadística) a lo largo de la cadena polímero.

Pero también pueden prepararse ventajosamente mediante la reacción de condensación de los bloques de poliésteres con los bloques de poliamidas.

5 El catalizador se define como que es cualquier producto que permite facilitar la unión de los bloques de poliamida y de los bloques de poliéster mediante esterificación o mediante amidificación. El catalizador de esterificación es ventajosamente un derivado de un metal elegido del grupo formado por el titanio, el circonio y el hafnio o incluso un ácido fuerte tal como el ácido fosfórico o el ácido bórico. Ejemplos de catalizadores son los descritos en las patentes US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 y US 4 332 920.

10 El método general de preparación en dos etapas de los copolímeros PEBA que tienen enlaces éster entre los bloques PA y los bloques PE se conoce y se describe, por ejemplo, en la patente francesa FR 2 846 332. El método general de preparación de los copolímeros PEBA de la invención que tienen enlaces amida entre los bloques PA y los bloques PE se conoce y se describe, por ejemplo, en la patente europea EP 1482 011.

15 La reacción de formación del bloque PA se realiza habitualmente entre 180 y 300°C, preferiblemente de 200 a 290°C, la presión en el reactor se establece a entre 5 y 30 bares, y se mantiene durante aproximadamente de 2 a 3 horas. Se reduce lentamente la presión poniendo el reactor a la presión atmosférica, después se destila el agua excedente por ejemplo durante una hora o dos.

20 Habiéndose preparado la poliamida con extremos de ácido carboxílico, se añade a continuación el poliéster y un catalizador. Puede añadirse el poliéster en una o varias veces, al igual que el catalizador. Según una forma ventajosa, se añade en primer lugar el poliéster, la reacción de los extremos OH del poliéster y de los extremos COOH de la poliamida comienza con la formación de enlaces éster y la eliminación de agua. Se elimina lo más posible el agua del medio de reacción mediante destilación, después se introduce el catalizador para lograr la unión de los bloques de poliamidas y de los bloques de poliésteres. Esta segunda etapa se realiza con agitación, preferiblemente a un vacío de al menos 6 mm Hg (800 Pa) a una temperatura tal que los reactivos y los copolímeros obtenidos están en estado fundido. A modo de ejemplo, esta temperatura puede estar comprendida entre 100 y 400°C y lo más frecuentemente entre 200 y 300°C. Se realiza un seguimiento de la reacción midiendo el par de torsión ejercido por el polímero fundido sobre el agitador o midiendo la potencia eléctrica consumida por el agitador. Se determina el final de la reacción mediante el valor del par o de la potencia objetivo.

35 También podrá añadirse durante la síntesis, en el momento considerado más oportuno, una o varias moléculas usadas como antioxidante, por ejemplo Irganox® 1010 o Irganox® 245.

En cuanto a la preparación de los copolímeros de bloques de poliamidas y bloques de poliéster, pueden prepararse mediante cualquier medio que permita enganchar los bloques de poliamida y los bloques de poliéster. En la práctica, se usan esencialmente dos procedimientos, uno denominado en 2 etapas, el otro en una etapa.

40 En el procedimiento en dos etapas, se preparan en primer lugar los bloques de poliamidas, después en una segunda etapa se enganchan los bloques de poliamidas y los bloques de poliésteres. En el procedimiento en una etapa se mezclan los precursores de poliamida, el limitador de cadenas y el poliéster; se obtiene entonces un polímero que tiene esencialmente bloques de poliésteres, bloques de poliamidas de longitud muy variable, pero también los diferentes reactivos que han reaccionado de manera aleatoria que están distribuidos de manera aleatoria (estadística) a lo largo de la cadena polímero. Tanto si es en una o en dos etapas, es ventajoso trabajar en presencia de un catalizador. Pueden usarse los catalizadores descritos en las patentes US 4 331 786, US 4 115 475, US 4 195 015, US 4 839 441, US 4 864 014, US 4 230 838 y US 4 332 920, WO 04 037898, EP 1262527, EP 1270211, EP 1136512, EP 1046675, EP 1057870, EP 1155065, EP 506495 y EP 504058. En el procedimiento en una etapa también se preparan bloques de poliamida, por ello se ha descrito al comienzo de este párrafo que esos copolímeros pueden prepararse mediante cualquier medio para enganchar los bloques de poliamidas (bloque PA) y los bloques de poliésteres (bloque PE).

55 Ventajosamente, los copolímeros PEBA tienen bloques PA de PA 6, de PA 11, de PA 12, PA 6.12, de PA 6.6/6, de PA 10.10 y de PA 6.14 y bloques PE de PTMG, de PPG, de PO3G y de PEG.

(d) En cuanto a las poliamidas: son homopoliamidas o copoliamidas, concretamente estadísticas o regulares.

60 Según un primer tipo, las poliamidas proceden de la condensación de un ácido dicarboxílico, en particular los que tienen de 4 a 20 átomos de carbono, preferiblemente los que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y de una diamina alifática o aromática, en particular las que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, preferiblemente las que tienen de 6 a 14 átomos de carbono.

65 A modo de ejemplos de ácidos dicarboxílicos, pueden mencionarse el ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico, los ácidos butanodioico, adípico, azelaico, subérico, sebácico, dodecanodicarboxílico, octadecanodicarboxílico y los ácidos tereftálico e isoftálico, pero también los ácidos grasos dimerizados.

- 5 A modo de ejemplos de diaminas, puede mencionarse la tetrametilendiamina, la hexametilendiamina, la 1,10-decametilendiamina, la dodecametilendiamina, la trimetilhexametilendiamina, los isómeros de bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano (BMACM) y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP), y para-amino-di-ciclo-hexil-metano (PACM), y la isoforonadiazina (IPDA), el 2,6-bis-(aminometil)-norbornano (BAMN) y la piperazina (Pip).
- Ventajosamente, se dispone de PA 4.12, PA 4.14, PA 4.18, PA 6.10, PA 6.12, PA 6.14, PA 6.18, PA 9.12, PA 10.10, PA 10.12, PA 10.14 y PA 10.18.
- 10 Según un segundo tipo, las poliamidas resultan de la condensación de uno o varios ácidos alfa-omega aminocarboxílicos y/o de una o varias lactamas que tienen de 6 a 12 átomos de carbono en presencia de un ácido dicarboxílico que tiene de 4 a 12 átomos de carbono o de una diamina.
- 15 A modo de ejemplos de lactamas, puede mencionarse la caprolactama, la enantolactama y la lauril-lactama.
- A modo de ejemplos de ácido alfa-omega aminocarboxílico, pueden mencionarse los ácidos aminocaproico, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico.
- 20 Ventajosamente las poliamidas del segundo tipo son d poliamida 11, de poliamida 12 o de poliamida 6.
- Según un tercer tipo, las poliamidas resultan de la condensación de al menos un ácido alfa-omega aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.
- 25 En este caso, se preparan las poliamidas PA mediante policondensación:
- de la o de las diaminas alifáticas lineales o aromáticas que tienen X átomos de carbono;
 - del o de los ácidos dicarboxílicos que tienen Y átomos de carbono; y
 - 30 - del o de los comonómeros {Z}, elegidos de las lactamas y los ácidos alfa-omega aminocarboxílicos que tienen Z átomos de carbono y las mezclas equimolares de al menos una diamina que tiene X1 átomos de carbono y de al menos un ácido dicarboxílico que tiene Y1 átomos de carbono, siendo (X1, Y1) diferente de (X, Y),
 - 35 - introduciéndose dicho o dichos comonómeros {Z} en una proporción ponderada que va hasta el 50%, preferiblemente hasta el 20%, incluso más ventajosamente hasta el 10% con respecto al conjunto de los monómeros precursores de poliamida.
- A modo de ejemplo de ácido alfa-omega aminocarboxílico alifático, pueden mencionarse los ácidos aminocaproicos, amino-7-heptanoico, amino-11-undecanoico y amino-12-dodecanoico.
- 40 A modo de ejemplo de lactama, puede mencionarse la caprolactama, la enantolactama y la lauril-lactama.
- A modo de ejemplo de diaminas alifáticas, puede mencionarse la hexametilendiamina, la dodecametilendiamina y la trimetilhexametilendiamina.
- 45 A modo de ejemplo de diácidos cicloalifáticos, puede mencionarse el ácido 1,4-ciclohexildicarboxílico.
- A modo de ejemplo de diácidos alifáticos, pueden mencionarse los ácidos butanodioico, adípico, azelaico, subérico, sebácico, dodecanodicarboxílico, los ácidos grasos dimerizados (estos ácidos grasos dimerizados tienen preferiblemente un contenido en dímero de al menos el 98%; preferiblemente están hidrogenados; se comercializan con la marca "PRIPOL" por la sociedad "UNICHEMA", o con la marca EMPOL por la sociedad HENKEL) y los polioxilalquilenos - α,ω -diácidos.
- 50 A modo de ejemplo de diácidos aromáticos, pueden mencionarse los ácidos tereftálico (T) e isoftálico (I).
- 55 A modo de ejemplo de diaminas cicloalifáticas, pueden mencionarse los isómeros de bis-(4-aminociclohexil)-metano (BACM), bis-(3-metil-4-aminociclohexil)metano (BMACM) y 2-2-bis-(3-metil-4-aminociclohexil)-propano (BMACP), y para-amino-di-ciclo-hexil-metano (PACM). Las demás diaminas habitualmente usadas pueden ser la isoforonadiazina (IPDA), el 2,6-bis-(aminometil)-norbornano (BAMN) y la piperazina.
- 60 A modo de ejemplos de poliamidas del tercer tipo, pueden mencionarse los siguientes:
- PA6.6/6 en el que 6.6 designa motivos hexametilendiamina condensada con el ácido adípico. 6 designa motivos resultantes de la condensación de la caprolactama.
 - 65 - PA6.6/Pip.10/12 en el que 6.6 designa motivos hexametilendiamina condensada con el ácido adípico. Pip. 10

designa motivos resultantes de la condensación de la piperazina y del ácido sebácico. 12 designa motivos resultantes de la condensación de la lauril-lactama. Las proporciones en peso son respectivamente de 25 a 35 / de 20 a 30 / de 20 a 30 / siendo el total de 80 y ventajosamente de 30 a 35 / de 22 a 27 / de 22 a 27 / siendo el total de 80. Por ejemplo, las proporciones de 32 / 24 / 24 / conducen a una temperatura de fusión de 122 a 137°C.

5 - PA6.6/6.10/11/12 en el que 6.6 designa la hexametildiamina condensada con el ácido adípico. 6.10 designa la hexametildiamina condensada con el ácido sebácico. 11 designa motivos resultantes de la condensación del ácido aminoundecanoico. 12 designa motivos resultantes de la condensación de la lauril-lactama. Las proporciones en peso son respectivamente de 10 a 20 / de 15 a 25 / de 10 a 20 / de 15 a 25 siendo el total de 70 y ventajosamente de 12 a 16 / de 18 a 25 / de 12 a 16 / de 18 a 25 siendo el total de 70. Por ejemplo las proporciones de 14 / 21 / 14 / 21 / conducen a una

El sustrato S1 se elige de los (TPE-PA) definidos anteriormente y/o sus mezclas.

15 Evidentemente, el sustrato S1 puede comprender además aditivos tales como catalizadores, concretamente los que son a base de fósforo, estabilizantes frente a UV, colorantes, agentes de nucleación, plastificantes, agentes que mejoran la resistencia a los impactos, antioxidantes, agentes de desmoldeo, adyuvantes o agentes auxiliares de tratamiento o de puesta en práctica, agentes de desmoldeo y de adyuvantes o agentes auxiliares de tratamiento o de puesta en práctica, concretamente estearatos, tales como estearato de calcio, estearato de zinc y estearato de magnesio, ácidos grasos, alcoholes grasos, ésteres de tipo éster montánico, ésteres de ácido sebácico, ésteres de ácido dodecanodioico, ceras de poliolefinas, ceras de amidas, estearamidas tales como etilen-bis-estearamida (EBS), erucamidas, aditivos fluorados, concretamente de tipo Dyneon Dynamer FX 5914 o FX 5911.

2- Sustrato S2

25 El sustrato S2 puede ser idéntico al, o diferente del, sustrato S1.

30 El sustrato S2 se elige de los TPE/PA definidos anteriormente y/o su(s) mezcla(s), los homopolímeros y los copolímeros tales como las poliolefinas, poliaminas, los poliésteres, los poliéteres, los poliésteréteres, las poliimidias, los policarbonatos, las resinas fenólicas, los poliuretanos reticulados o no, concretamente las espumas, los poli(etileno-acetato de vinilo), los elastómeros naturales o sintéticos tales como los polibutadienos, los poliisoprenos, los estireno-butadieno-estireno (SBS), los estireno-butadieno-acrilonitrilo (SBN), los poliacrilonitrilos, los tejidos naturales o sintéticos, concretamente los tejidos de fibras de polímeros orgánicos tales como los tejidos de fibras de polipropileno, polietileno, poliésteres, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poliamida, los tejidos de fibras de vidrio o de fibras de carbono, así como los materiales tales como el cuero, el papel y el cartón.

3- Unión de cola (J)

40 De una manera general, los sustratos (S1) a base de (TPE-PA) se ensamblan mediante encolado con otros sustratos (S2) por medio de una unión de cola. La unión de cola puede aplicarse en una o varias capas de cola de composiciones diferentes o no sobre al menos una de las superficies de los sustratos que van a encolarse. La unión de cola puede comprender además una primera capa de preparación que mejora la humectación de las superficies con la cola. La cola y la capa de preparación pueden tener composiciones más o menos próximas, teniendo la capa de preparación lo más frecuentemente una viscosidad inferior a la de la cola. Una de las ventajas de la invención es que a la vez la(s) capa(s) de preparación de adherencia y/o la(s) cola(s) usadas son principalmente acuosas.

- En cuanto a las colas aplicadas sobre el(los) sustrato(s) a base de (TPE-PA):

50 Las composiciones de cola usadas son las que ya se conocen bien en el campo del encolado de las diferentes piezas para formar de las estructuras estratificadas, concretamente en el calzado deportivo.

55 Las colas empleadas pueden ser monocomponentes, conteniendo por ejemplo un polímero (funcionalizado o no) en dispersión en agua. Las colas también pueden ser pluricomponentes. Son con la mayor frecuencia colas bicomponentes que comprenden un primer componente que puede ser una resina funcionalizada (por ejemplo hidroxilada, carboxilada, epoxídica, de amina, de amida...) o no, en dispersión o en disolución en un disolvente orgánico y/o en agua y un segundo componente (reticulante), tal como una disolución de isocianato en un disolvente orgánico o incluso un isocianato puro o en dispersión en agua. Dicho segundo componente puede comprender un isocianato bloqueado. Para limitar la emisión de disolventes, el procedimiento de encolado según la invención usa preferiblemente las disoluciones acuosas.

60 Evidentemente, pueden usarse otros tipos de cola de base acuosa. Por ejemplo pueden usarse colas "de contacto", que actúan mediante fusión de dos capas en contacto.

- En cuanto a las capas de preparación aplicadas sobre el(los) sustrato(s) a base de (TPE-PA):

65 Las composiciones de capa de preparación usadas en la presente invención son generalmente composiciones

bicomponentes cuyo primer componente es una resina (funcionalizada o no) en disolución en un disolvente orgánico o en un disolvente acuoso o en dispersión en un disolvente acuoso y el segundo componente (reticulante), que se añade al primer componente justo antes de su uso, es un isocianato o mezcla de isocianatos también en disolución en un disolvente orgánico o en un disolvente acuoso o en dispersión en un disolvente acuoso.

5 Según la composición en disolvente de estas capas de preparación, esta etapa de aplicación de la capa de preparación implica por tanto más o menos emisiones de disolventes orgánicos a la atmósfera. El procedimiento de encolado según la invención también prefiere por tanto en este caso las disoluciones acuosas. Evidentemente, puede usarse cualquier otro agente de reticulación, por ejemplo hexametoximetilmelamina (HMMM) que es apropiada en el caso de las capas de preparación con agua.

4- Disoluciones de limpieza (N)

15 Las disoluciones de limpieza (N), en las que se incorpora un promotor de adherencia (P) según la invención, son las usadas generalmente para eliminar las impurezas, grasas, agentes extraños que podrían alterar la adhesión de las capas de preparación y/o de las colas sobre los sustratos.

20 Estas disoluciones de limpieza también pueden contener aditivos tales como agentes humectantes o detergentes para favorecer la eliminación de productos contaminantes y/o para mejorar la humectabilidad de los soportes.

Pueden mencionarse por ejemplo las disoluciones de limpieza a base de agua, a base de disolventes orgánicos alifáticos o a base de disolventes aromáticos y sus mezclas compuestas por 2 o varios de los 3 disolventes anteriores.

25 Los principales grupos de disolventes son:

- El agua
- Las cetonas (por ejemplo: acetona, metiletilcetona).
- Los alcoholes (por ejemplo: metanol, etanol, isopropanol, glicoles).
- Los ésteres (por ejemplo: acetatos, biodisolventes).
- Los éteres (por ejemplo: éteres etílicos, THF, dioxano)
- Los éteres de glicol.
- Los hidrocarburos aromáticos (benceno, tolueno, xileno, cumeno).
- Los disolventes de petróleo (aparte de aromáticos: alcanos, alquenos).
- Los hidrocarburos halogenados: (clorados, bromados o fluorados).
- Disolventes particulares (aminas, amidas, terpenos).

50 Los disolventes orgánicos o las disoluciones a base de agua y/o a base de disolventes orgánicos se elegirán de manera juiciosa para reducir al máximo las emisiones de disolventes, y para reducir los riesgos asociados con la toxicidad y la ecotoxicidad. De manera ventajosa se elegirá la metiletilcetona (MEK) como disolvente de limpieza del tipo orgánico o bien una disolución detergente de base acuosa (dispersión o emulsión), en función de la compatibilidad del promotor. En cuanto a una dispersión en agua o una emulsión acuosa de limpieza, el promotor de adherencia (P) se introduce con aditivos que facilitan la estabilidad de la dispersión o de la emulsión.

55 Con respecto al procedimiento de limpieza, éste puede realizarse según técnicas habitualmente usadas en el campo, tales como: la aplicación con pincel con trapo, la pulverización, el remojo, etc. La técnica preferida para la limpieza de un sustrato (TPE-PA) es el remojo ya que garantiza una homogeneidad del efecto promotor de adherencia de superficie mediante el activador así como un nivel de encolado uniforme. La limpieza mediante remojo permite evitar más fácilmente la contaminación del sustrato mediante eventuales impurezas. Además la técnica del remojo está perfectamente adaptada a los procedimientos de encolado en continuo en una línea de ensamblado. De manera alternativa, puede usarse la limpieza con pincel o con ayuda de un material textil, pero genera residuos sucios.

65 A continuación se realiza un "secado" de la superficie limpiada a una temperatura comprendida en el intervalo que va de 50°C a 140°C, con el fin de poder aplicar directamente sobre la superficie limpiada, la unión de cola, pudiendo esta unión de cola comprender por ejemplo una primera capa de preparación, y una capa de cola aplicada sobre esta primera capa de preparación.

5- Promotor de adherencia

5 El promotor de adherencia (P) usado en la disolución de limpieza según la invención comprende al menos una molécula orgánica que comprende funciones isocianato bloqueadas. Las funciones isocianato se bloquean mediante agentes denominados "agentes de bloqueo".

10 Se designará con (NP) la disolución de limpieza-promotor de adherencia de la invención, que comprende una mezcla de disolución de limpieza (N) y de promotor de adherencia (P) según la invención.

10 Se entiende por molécula orgánica una molécula que comprende una cadena lineal, ramificada, cíclica, saturada o insaturada, que contiene carbonos e hidrógenos.

15 Se entiende por molécula con función/funciones isocianato bloqueada(s), una molécula, concretamente un polímero, cuyas funciones isocianato sólo son activas por encima de una determinada temperatura. En efecto, la liberación de las funciones isocianato se produce a lo largo de una reacción química activada térmicamente, de manera que a temperatura ambiente, ninguna función isocianato está accesible durante la manipulación del promotor de adherencia (P) o de la disolución de limpieza (NP). Este estado limita enormemente los riesgos de contacto de los manipuladores con grupos isocianato, en comparación con las manipulaciones de formulaciones que contienen funciones isocianato libres, conocidas por ser alergénicas.

20 El promotor de adherencia (P) según la invención comprende una o varias moléculas, concretamente polímeros, que contienen funciones isocianato elegidas de al menos una de las siguientes fórmulas químicas: 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isofozona (IPDI) y diisocianato de tolueno (TDI) y sus mezclas.

25 Estas funciones pueden estar asociadas en forma de dímero o trímero o bien injertarse en polímeros u oligómeros. Se denominan por ejemplo prepolímero de TDI, trímero de HDI, trímero de IPDI.

30 Para su afinidad con los TPE y su reactividad con las funciones disponibles de los TPE se preferirán las estructuras de isocianatos aromáticos, por ejemplo del tipo TDI o los prepolímeros de TDI.

35 Entre los agentes de bloqueo, puede mencionarse el malonato de dietilo (DME), el 3,5-dimetilpirazol (DMP), la metiletilcetoxima (MEKO), la caprolactama (e-CAP).

40 Entre las moléculas con funciones isocianato bloqueadas se elegirán preferiblemente aquellas bloqueadas con 3,5-dimetilpirazol (DMP) por sus propiedades de desbloqueo a baja temperatura, a partir de 60°C, su estabilidad en disolución en disolventes habituales de limpieza de tipo metiletilcetona (MEK) o isopropanol, y su baja sensibilidad a la humedad.

40 Estos productos están disponibles en el comercio, por ejemplo de la sociedad Baxenden con la denominación Trixene calidades BI, Trixene BI 7641 (prepolímero de TDI), BI 7642 (prepolímero de TDI), BI 7986 y BI 7987 (trímero de HDI).

45 De manera sorprendente, un promotor de adherencia según la invención, por ejemplo el Trixene BI 7641 (prepolímero de TDI) bloqueado con DMP, permanece perfectamente soluble y estable en una cantidad importante de MEK con la que forma una disolución límpida, siendo MEK un disolvente de limpieza clásico muy ampliamente usado en la industria del calzado.

50 Evidentemente, estos ejemplos de moléculas con funciones isocianato bloqueadas sólo son ejemplos de modos de realización de la presente invención. Sólo se facilitan a modo puramente ilustrativo y no limitativo. Otras moléculas con funciones isocianato bloqueadas particularmente bien adaptadas para entrar en la composición del promotor de adherencia según la invención se describen en la patente europea EP 1 358 242. Entre los promotores de adherencia según la invención, algunos comprenden moléculas con isocianatos(s) bloqueado(s) en disolvente, otros comprenden moléculas con isocianatos bloqueados en dispersión acuosa.

60 Según su afinidad, los promotores de adherencia según la invención se introducen por tanto en disolución en un disolvente orgánico de limpieza o bien en dispersión en una composición acuosa de limpieza a razón del 0,5 al 20% en peso de material activo, preferiblemente del 0,5 al 5%, o mejor del 0,5 al 2% en peso de material activo.

60 En cuanto a una disolución orgánica, el promotor de adherencia (P) se solubiliza a temperatura ambiente con agitación hasta una disolución completa.

65 En cuanto a una dispersión acuosa de limpieza o de una emulsión en fase continua acuosa, el promotor de adherencia (P) se introduce con aditivos que facilitan la estabilidad de la dispersión o de la emulsión.

Los promotores de adherencia (P) según la invención sólo se activan durante la operación de “secado” de la disolución de limpieza (NP), a una temperatura comprendida en el intervalo que va de 50°C a 140°C, y preferiblemente que va de 70 a 120°C.

5 Tras la activación con temperatura, las funciones isocianato libres reaccionan con las funciones químicas disponibles en la superficie de los sustratos (TPE-PA) y después con las funciones de la unión de cola aplicada posteriormente desempeñando así su papel de promotor de adherencia.

10 El desbloqueo de las funciones isocianato a baja temperatura (50°C-140°C) se integra perfectamente en los procedimientos industriales de encolado, y permite evitar las deformaciones de los elementos que van a encolarse, sobre todo si éstos son sensibles a los cambios dimensionales en función de la temperatura.

Además, el hecho de usar un promotor de adherencia en una disolución de limpieza, en vez de en una capa de preparación o una cola, presenta varias ventajas:

15 Por un lado, gracias a la presente invención, no es necesario modificar la composición de las capas de preparación o colas usadas habitualmente. En efecto, el tipo de promotor de adherencia usado según la invención en una cola o una capa de preparación tendría el efecto de desequilibrar en esas composiciones el porcentaje de grupos reactivos y por tanto desplazar y disminuir las propiedades de encolado de la capa de preparación y de la cola. Por
20 consiguiente, esto requeriría reformular estas capas de preparación y colas.

Por otro lado, según la presente invención, sólo se usa la cantidad mínima de promotor de adherencia (de media el 1,8% de extracto seco) necesario para conllevar el efecto promotor de adherencia. Por el contrario, usado en la cola o la capa de preparación, el promotor de adherencia debería añadirse en una cantidad de al menos el 5% para
25 observar un efecto sobre el encolado de una estructura estratificada.

Gracias a la presente invención, el promotor de adherencia se encuentra sobre la superficie del sustrato (TPE/PA) que va a encolarse, precisamente en el sitio en el que su acción es necesaria y eficaz directamente. En lugar de distribuirse por todo el grosor de una capa de preparación o de cola, se optimizan la ubicación del promotor de
30 adherencia en la superficie y por tanto su acción.

De manera sorprendente, se observa un efecto promotor de adherencia a temperaturas inferiores a las habitualmente necesarias y recomendadas para el desbloqueo de las funciones isocianato, actualmente usadas en intervalos de temperaturas elevadas ampliamente superiores a 110°C-120°C. El promotor de adherencia usado
35 según la invención hace que aparezca un desbloqueo de funciones isocianato suficiente a partir de 50°C a 70°C, para conllevar un efecto promotor de adherencia. Por tanto, los materiales generalmente susceptibles de deformarse a alta temperatura pueden encolarse gracias al procedimiento de la invención sin riesgo de deformación.

40 6- Procedimiento de fabricación de una estructura estratificada

La presente invención también se refiere a un procedimiento de fabricación de una estructura estratificada. Según la presente invención, el encolado de los tipos descritos de sustratos (S1) sobre sustratos (S2), para la fabricación de estructuras estratificadas, comprende las etapas descritas a continuación.

45 Según un primer modo de realización ventajoso en el caso en el que los sustratos S1 y S2 son de (TPE-PA) de la misma naturaleza o no, el procedimiento de fabricación de una estructura estratificada comprende las etapas de:

(a) limpieza de las superficies S1 y S2 con una disolución de limpieza (NP);

50 (b) secado y activación de (NP) a una temperatura comprendida en el intervalo que va de 60 a 140°C;

(c) aplicación eventual de una capa de preparación de base acuosa sobre S1 y/o S2;

55 (d) curado de la(s) capa(s) de capa de preparación dado el caso;

(e) aplicación de al menos una capa de cola de base acuosa sobre una superficie de al menos uno de los dos sustratos y/o sobre la superficie de la(s) capa(s) de preparación dado el caso previamente depositada(s) sobre S1 y/o S2;

60 (f) curado de las capas de colas a una temperatura del orden de 60°C a 150°C.

(g) acercamiento en caliente de la superficie que comprende la capa de cola acuosa de uno de los sustratos a la superficie, que comprende o no una capa de cola, del otro sustrato

65 (h) puesta en prensa del conjunto, después retirada de la prensa

(i) recuperación del producto estratificado.

La presión aplicada durante la etapa de puesta en prensa es de 1 a 15 kg/cm², preferiblemente de 3 a 10 kg/cm².

5 La puesta en prensa puede realizarse en atmósfera húmeda, teniendo el aire una humedad relativa HR³ superior al 5%, preferiblemente superior al 10%, y mejor superior al 20%.

10 Según un segundo modo de realización ventajoso de la presente invención, en el caso en el que S1 es de (TPE-PA) y S2 es de naturaleza química diferente de (TPE-PA), el procedimiento de fabricación de una estructura estratificada comprende las etapas de:

(a) limpieza de la superficie S1 con una disolución de limpieza (NP). Limpieza y/o preparación del sustrato S2 adaptados a la naturaleza del sustrato, según técnicas habituales conocidas por el experto en la técnica.

15 (b) secado de S1 y activación de (NP) a una temperatura comprendida en el intervalo que va de 60 a 140°.

(c) aplicación eventual (es decir, no esencial) de una capa de preparación de base acuosa sobre S1, seguido dado el caso de un curado de esa capa de preparación.

20 (d) aplicación o no de una capa de preparación apropiada sobre el sustrato S2 seguido dado el caso de un curado de esa capa de preparación.

(e) aplicación de una capa de cola de base acuosa sobre la superficie de S1 o bien sobre la superficie de la capa de preparación dado el caso previamente dispuesta sobre S1.

25 (f) curado de la capa de cola a una temperatura del orden de 60°C a 150°C.

(g) aplicación de una capa de cola sobre la superficie de S2, o bien sobre la superficie de la capa de preparación dado el caso previamente dispuesta sobre S2. Esta cola es preferiblemente acuosa y compatible con la cola depositada sobre el sustrato S1. Ventajosamente, esta cola es idéntica a la depositada sobre el sustrato S1.

30 (h) curado de la cola. Si es la misma cola que para la etapa (f), el curado se realiza a la misma temperatura que en (f). Si se trata de otra cola, la temperatura de curado es función del soporte y de las recomendaciones del formulador.

35 (i) acercamiento en caliente de la superficie que comprende la capa de cola acuosa depositada sobre el sustrato S1 a la capa de cola depositada sobre el sustrato S2.

(j) Puesta en prensa del conjunto; y después retirada de la prensa,

40 (k) recuperación del producto estratificado.

La presión aplicada durante la etapa de puesta en prensa es de 1 a 15 kg/cm², preferiblemente de 3 a 10 kg/cm².

45 La puesta en prensa puede realizarse en atmósfera húmeda, teniendo el aire una humedad relativa HR³ superior al 5%, preferiblemente superior al 10% y mejor superior al 20%.

50 Las prensas usadas en el procedimiento de la invención son prensas clásicas en el campo de la fabricación de las estructuras estratificadas.

Aplicadas a la fabricación de estructuras estratificadas, las limpiezas a base de promotor de adherencia (NP) sobre los materiales del tipo (TPE-PA) según la presente invención permiten por tanto el empleo de un procedimiento que es a la vez:

55 - fiable, permitiendo una adherencia mejorada de los (TPE-PA) con las uniones de cola acuosa, y

- segura, usando una unión de cola totalmente acuosa (incluidas la cola y/o capa de preparación).

60 En efecto, la emisión de disolventes a lo largo del procedimiento de la invención se reduce considerablemente. Según un modo de realización ventajoso de la invención, la limpieza de las superficies de los sustratos que van a encolarse se realiza con una disolución detergente en base acuosa, la cola usada es acuosa, así como la eventual capa de preparación de adherencia usada.

65 Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención sin limitar su alcance. En los ejemplos, salvo que se indique lo

contrario, todos los porcentajes y las partes se expresan en peso.

Pruebas de adherencia: Ensayos n.º 1 a 13

5 Sustratos:

MX 1940: PEBA de tipo PA12-PTMG (poliamida 12 - politetrametilenglicol), comercializado por la sociedad ARKEMA con la denominación "PEBAX® MX 1940".

10 5533: PEBA de tipo PA12-PTMG (poliamida 12 - politetrametilenglicol), comercializado por la sociedad ARKEMA con la denominación "PEBAX® 5533".

7033: PEBA de tipo PA12-PTMG (poliamida 12 - politetrametilenglicol), comercializado por la sociedad ARKEMA con la denominación "PEBAX® 7033".

15 El PEBAX® 7033 es más duro que el PEBAX® 5533 o el PEBAX® MX 1940.

Geometría de los sustratos:

20 Ancho: 15 mm

Longitud: 100 mm

Grosor: 1 mm

25 En los siguientes ejemplos, la capa de preparación tiene un grosor seco (tras el secado) de 1 a 20 µm y la capa de cola un grosor seco de 30 a 50 µm.

Promotor de adherencia:

30 Trixene BI 7641 (prepolímero de TDI - 60% de extracto seco en peso)

Disolución de limpieza (N):

35 MEK: metiletilcetona

Disolución de "limpieza-promotor de adherencia" (NP):

40 Se solubilizan 3 gramos de Trixéne BI 7641 (prepolímero de TDI - 60% de extracto seco en peso) con agitación en 97 g de MEK. La disolución NP debe ser perfectamente incolora tras la disolución.

Capas de preparación:

45 W104: capa de preparación de base acuosa comercializada por la sociedad DONGSUNG con la denominación "Aquace® W104". (Extracto seco - 30 min a 150°C= 40% en peso).

Agente de reticulación ARF-40® comercializado por la sociedad Dongsung. (Extracto seco - 30 min a 150°C= 83,5% en peso).

50 Dply 171-2: capa de preparación a base de disolvente comercializado por la sociedad DONGSUNG con la denominación "DPLY® 171-2" (extracto seco - 30 min a 150°C= 10% en peso).

Agente de reticulación RFE® comercializado por la sociedad Bayer. (Extracto seco - 30 min a 150°C= 26,9% en peso).

55 DPLY 007: Capa de preparación de disolvente usada para el caucho, comercializada por la sociedad DONGSUNG con la denominación "DPLY 007".

Se añade un segundo componente "compuesto clorado" a razón del 3 al 5% en peso en DPLY007.

60 Cola:

W01: cola acuosa comercializada por la sociedad DONGSUNG con la denominación "Aquace® W01" (extracto seco - 30 mn a 150°C= 46,9% en peso).

65 Agente de reticulación ARF-40® comercializado por la sociedad Dongsung.

Material:

Los ensayos se realizaron usando el siguiente material:

- 5
- prensa hidráulica (de 8 a 15 kg/cm²);
 - estufa de convención Heraeus con una consigna de 70°C, ventilada;
- 10
- troquel ISO 34;
 - prensa neumática para recortar probetas.

Modo operatorio general de ensablado:

15

➤ Preparación del sustrato (S1)

- Disolución de limpieza: MEK + 3,0% (extracto seco en peso: 1,8%) de promotor de adherencia (prepolímero del tipo TDI bloqueado con DMP);
- 20
- limpieza con trapo o remojo de una cara lisa del sustrato S1; tiempo de limpieza: de 3 a 20 s;
 - secado durante 5 minutos a temperaturas comprendidas entre 60 y 120°C;
- 25
- aplicación de la capa de preparación W104 acuosa (+5% agente de reticulación ARF-40®) con pincel;
 - secado durante 5 minutos a 70°C en estufa ventilada;
 - enfriamiento durante 2 minutos a la temperatura ambiente;
- 30
- aplicación de la cola acuosa W01 (+5% agente de reticulación ARF-40®) con pincel;
 - secado: 5 minutos a 70°C en estufa ventilada.

35

➤ Preparación del sustrato (S2)

En el caso en el que el sustrato S2 es de naturaleza (TPE-PA) y la capa de preparación usada es de base acuosa, la preparación del sustrato S2 es idéntica a la del sustrato S1 definido en el párrafo anterior denominado: Preparación del soporte S1.

- 40
- En el caso en el que el sustrato S2 es de naturaleza (TPE-PA) y la capa de preparación usada es base de disolvente, la preparación del sustrato S2 se describe tal como sigue:
- limpieza con el disolvente MEK de una cara lisa del sustrato S2; tiempo de limpieza de 3 a 20 s;
- 45
- secado durante 2 minutos a temperatura ambiente;
 - aplicación de la capa de preparación Dply 171-2 (+5% agente de reticulación RFE®) con pincel;
- 50
- secado durante 5 minutos a 70°C en estufa ventilada;
 - enfriamiento durante 2 minutos a temperatura ambiente;
 - aplicación de la cola W01 (+5% agente de reticulación ARF-40®) acuoso con pincel;
- 55
- secado durante 5 minutos a 70°C en estufa ventilada.

En el caso en el que el sustrato S2 es un caucho:

- 60
- El caucho se lija previamente, se eliminan las partículas de caucho con un chorro de aire, a continuación se limpia abundantemente el sustrato con MEK, después se seca durante 5 min a 70°C en una estufa ventilada.

Se aplica la capa de preparación DPLY 007 aditiva con pincel y después se seca durante 5 minutos a 70°C en una estufa ventilada. El resto de las etapas de preparación permanece sin cambios.

65

➤ Ensayos de pelado

La adherencia de los sustratos está directamente asociada con los valores de fuerzas de pelado.

5 Se ha realizado con las estructuras estratificadas de cada uno de los ejemplos n.º 1 a 13 un ensayo de pelado según la norma ISO11339 con una velocidad de 100 mm/minuto. Los ensayos de pelado se realizan preferiblemente en un plazo comprendido entre 2 horas y 48 horas tras el encolado.

Los resultados de estos ensayos se facilitan en la tabla 1.

10 Los resultados muestran, independientemente de la dureza del Pebax® usado, resistencias al pelado elevadas, muy superiores a 3 Kg/cm gracias al procedimiento de fabricación de estructuras estratificadas según la invención, con una limpieza-promotor de adherencia. Los resultados de adherencia se optimizan, con fuerzas de pelado superiores a 8, concretamente para las estructuras estratificadas cuyos dos sustratos son a base de (TPE-PA), y para temperaturas de secado del orden de 60 a 120°C.

15

Tabla 1: ensayos 1 a 13

Nº	Soporte S1	Limpieza	Capa de preparación	Cola	Cola	Capa de preparación	Limpieza	Soporte S2	Temperatura de secado y activación de (N) o (NP) en °C	Prueba de pelado	Observaciones
										Fuerza de pelado Kg/cm	
1	Pebax®5533 SP01	MEK	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax®5533 SA01	20°C	<3	Adherencia muy débil
2	Pebax® MX 1940 SP01	MEK	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax®5533 SA01	20°C	<3	Adherencia muy débil
3	Pebax®7033 SP01	MEK	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax®5533 SA01	20°C	<3	Adherencia muy débil
4	Pebax® MX 1940 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax® MX 1940 SP01	60°C	> 5.0	Adherencia regular
5	Pebax® MX 1940 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax® MX 1940 SP01	70°C	> 7.0	Adherencia regular
6	Pebax® MX 1940 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax® MX 1940 SP01	80°C	>8.0	Adherencia regular
7	Pebax® MX 1940 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax® MX 1940 SP01	90°C	>9.0	Adherencia regular
8	Pebax®7033 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax®7033 SA01	90°C	> 8	Adherencia regular
9	Pebax®7033 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax®7033 SA01	100°C	> 8	Adherencia regular
10	Pebax®7033 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax®7033 SA01	120°C	> 8	Adherencia regular
9	Pebax®5533 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax®5533 SA01	100°C	>8	Adherencia regular
10	Pebax®7033 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 171-2	MEK	Pebax®5533 SA01	100°C	> 8	Adherencia regular
11	Pebax®5533 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	Aquace W104	NP*	Pebax®5533 SA01	90°C	>8	Adherencia regular
12	Pebax®5533 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY00 7	MEK	Caucho	100°C	>8	Deslaminado del caucho
13	Pebax®7033 SP01	NP*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY00 7	MEK	Caucho	100°C	>8	Deslaminado del caucho

Pruebas de resistencia al envejecimiento: ensayos n.º 14 a 17

5 En los ejemplos 14 y 16 según la invención, se encolan sustratos S1 respectivamente de Pebax 5533 y 7033 a un sustrato S2 de caucho, siguiendo el mismo modo operatorio de ensamblado que el definido anteriormente.

10 En los ejemplos comparativos 15 y 17 (que no son según la invención), se encolan sustratos S1 respectivamente de Pebax 5533 y 7033 a un sustrato S2 de caucho, siguiendo el mismo modo operatorio, excepto por el hecho de que la disolución de limpieza (MEK) no contiene promotor de adherencia según la invención, y que la etapa de limpieza va seguida por una etapa de activación mediante una mezcla de 1,3-butanodiol/n-butanol con una razón volumétrica de 70/30 (abreviado bb* en la tabla).

15 Se realiza en una parte de las estructuras estratificadas de cada uno de los ejemplos n.º 14 a 17 un ensayo de pelado según la norma ISO11339 con una velocidad de 100 mm/minuto. Estos ensayos de pelado se realizan en un plazo de 12 horas tras el encolado (antes del envejecimiento).

En otra parte de las estructuras estratificadas de cada uno de los ensayos n.º 14 a 17, en un plazo de 12 horas tras el encolado, se realiza una prueba de envejecimiento.

20 Prueba de envejecimiento: se coloca cada una de las estructuras estratificadas en una estufa a 70°C y con una tasa de humedad del 50% durante 5 días.

Al final de esos 5 días, se realiza un ensayo de pelado según la norma ISO1133 con estas estructuras estratificadas que han experimentado un envejecimiento.

25 La tabla 2 resume los resultados de medidas de las fuerzas de pelado antes del envejecimiento y después del envejecimiento:

Tabla 2: ensayos 14 a 17

30

Nº	Soporte S1	Limpieza	Activación	Capa de preparación	Cola	Cola	Capa de preparación	Limpieza	Soporte S2	Temperatura de secado y activación de (N) o (NP) en °C	Prueba de pelado	Prueba de pelado
											Fuerza de pelado kg/cm antes del envejecimiento	Fuerza de pelado kg/cm después del envejecimiento
14	Pebax® 7033 SP01	NP*		Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 007	MEK	Caucho	100 °C	8,5	7 deslaminación del caucho
15	Pebax® 7033 SP01	MEK	bb*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 007			100 °C	3,5	0,5
16	Pebax® 5533 SP01	NP*		Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 007			100 °C	9	7,5 deslaminación del caucho
17	Pebax® 5533 SP01	MEK	bb*	Aquace W104	Aquace W01	Aquace W01	DPLY 007			100 °C	9	5 deslaminación del caucho

35 Comparando los ensayos 14 y 15, se observa que el uso según la invención (ensayo 14) de un promotor de adherencia en MEK permite encolar incluso sobre las calidades duras de Pebax con una fuerza de pelado superior a 8 Kg/cm, mientras que para el ensayo 15 (que no es según la invención), incluso una etapa de activación mediante una mezcla 1,3-butanodiol/n-butanol realizada tras un limpieza con MEK sola únicamente proporciona una fuerza de pelado inferior a 3,5 Kg/cm sobre la misma calidad dura de Pebax.

40 Comparando los ensayos 14 y 17, se observa que la fuerza de pelado de las estructuras estratificadas obtenidas según el procedimiento de la invención (ensayos 14 y 16) sigue siendo importante (al menos igual a 7) incluso tras el envejecimiento de las estructuras estratificadas, y superior a la fuerza de pelado de los ensayos 15 y 17 que no han experimentado limpieza con una disolución de promotor de adherencia en MEK.

En conclusión, el uso de un promotor de adherencia según la invención permite aumentar la adherencia de materiales TPE-PA, incluso sobre las calidades más duras, y la adherencia obtenida mediante uniones de cola acuosa es más estable que con las técnicas de encolado de la técnica anterior sobre TPE-PA.

5

REIVINDICACIONES

1. Uso de un promotor de adherencia (P) en cantidad eficaz en una disolución de limpieza (N) para formar una disolución de limpieza-promotor de adherencia (NP), estando dicha disolución (NP) destinada a limpiar la superficie de un sustrato de un material (TPE-PA) que comprende al menos un elastómero termoplástico (TPE) y/o al menos una poliamida (PA) y/o su(s) mezcla(s) y a aumentar la adherencia de dicha superficie con uniones de cola acuosa, comprendiendo dicho promotor de adherencia (P) al menos una molécula orgánica que comprende al menos una función isocianato bloqueada por al menos un agente de bloqueo, en el que dicha disolución de limpieza-promotor de adherencia (NP) tiene un contenido en promotor de adherencia (P) que representa del 0,5 al 20% en masa de material activo con respecto a la masa total de la disolución de limpieza (NP).
2. Uso según la reivindicación 1, en el que dicha disolución de limpieza-promotor de adherencia (NP) tiene un contenido en promotor de adherencia (P) que representa del 0,5 al 2% en masa de material activo con respecto a la masa total de la disolución de limpieza (NP).
3. Uso según la reivindicación 1 ó 2, en el que dicho promotor de adherencia (P) comprende al menos una de las siguientes moléculas orgánicas: 4,4'-diisocianato de difenilmetano (MDI), 1,6-diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isoforona (IPDI) y diisocianato de tolueno (TDI) y/o sus mezclas.
4. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho promotor de adherencia (P) comprende al menos un isocianato aromático, preferiblemente de tipo TDI.
5. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un agente de bloqueo se elige de malonato de dietilo (DME), 3,5-dimetilpirazol (DMP), metiletilcetoxima (MEKO), caprolactama (e-CAP) y/o sus mezclas.
6. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho al menos un agente de bloqueo es 3,5-dimetilpirazol (DMP).
7. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la limpieza con ayuda de dicha disolución de limpieza-promotor de adherencia (NP) se realiza mediante uno o varios de los siguientes procedimientos:
 - mediante aplicación directa con pincel o con trapo,
 - mediante pulverización,
 - mediante remojo.
8. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material comprende al menos un TPE elegido de los COPE y/o los TPU y/o los PEBA y/o su mezcla.
9. Uso según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho material es el material de al menos un primer sustrato (S1) y de un segundo sustrato (S2) adherentes entre sí por medio de una unión de cola acuosa, para formar una estructura estratificada.
10. Uso según la reivindicación 9, en el que el material del sustrato S1 y el material del sustrato S2 son de la misma naturaleza.
11. Uso según la reivindicación 9, en el que el material del sustrato S1 y el material del sustrato S2 son de naturaleza diferente, eligiéndose S2 de los TPE, los homopolímeros y los copolímeros tales como las poliolefinas, poliaminas, los poliésteres, los poliéteres, los poliesteréteres, las poliimidias, los policarbonatos, las resinas fenólicas, los poliuretanos reticulados o no, concretamente en forma de espuma, los poli(etilenoacetato de vinilo), los elastómeros naturales o sintéticos tales como los polibutadienos, los poliisoprenos, los estireno-butadieno-estireno (SBS), los estireno-butadieno-acrilonitrilo (SBN), los poliacrilonitrilos; los tejidos naturales o sintéticos, concretamente los tejidos de fibras de polímeros orgánicos tales como los tejidos de fibras de polipropileno, polietileno, poliésteres, poli(alcohol vinílico), poli(acetato de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poliamida; los tejidos de fibras de vidrio o de fibras de carbono, así como los materiales tales como el cuero, el papel y el cartón.
12. Uso según la una de las reivindicaciones 9 a 11, en el que dicha unión de cola acuosa comprende al menos una capa de preparación acuosa y/o al menos una capa de cola acuosa.
13. Uso según la reivindicación 12, en el que dicha cola y/o dicha capa de preparación son de naturaleza bicomponente:

- un primer componente que comprende una resina funcionalizada o no en disolución en agua o en dispersión en agua, y
- 5 - un segundo componente que comprende un reticulante tal como un isocianato, puro o en disolución en un disolvente o en dispersión en agua.
14. Uso según la reivindicación 13, en el que dicho segundo componente comprende un isocianato bloqueado.
- 10 15. Procedimiento de ensamblado mediante encolado de dos sustratos S1 y S2 por medio de una unión de cola acuosa, siendo al menos uno de dichos dos sustratos de material (TPE-PA) que comprende al menos un elastómero termoplástico TPE y/o al menos una poliamida PA, comprendiendo dicho procedimiento las etapas:
- 15 (a) de limpieza de la superficie del/de los sustrato(s) (TPE-PA) con una disolución de limpieza que comprende un promotor según el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6;
- (b) de aplicación de una unión de cola acuosa sobre una superficie de al menos uno de los dos sustratos;
- 20 (c) de acercamiento de la superficie que comprende la unión de cola acuosa (J) de uno de los sustratos a una superficie del otro de los sustratos para formar un conjunto que comprende los dos sustratos con la unión de cola acuosa entre ellos;
- (d) de puesta en prensa del conjunto, y tras la retirada de la prensa;
- 25 (e) de recuperación del conjunto en forma de un producto estratificado.
16. Producto estratificado, concretamente suela de calzado, que comprende un primer sustrato (S1) y un segundo sustrato (S2) adherentes entre sí por medio de una unión de cola acuosa (J), comprendiendo la superficie al menos uno del primer y del segundo sustrato al menos un promotor de adherencia según el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 17. Disolución de limpieza-promotor de adherencia (NP), destinada a limpiar la superficie de sustrato(s) de material (TPE-PA) que comprende al menos un elastómero termoplástico (TPE) y/o al menos una poliamida (PA) y/o su(s) mezcla(s), comprendiendo dicha disolución un promotor de adherencia (P) según el definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6; para aumentar la adherencia de dicha superficie con uniones de cola acuosa, representando el contenido en promotor de adherencia (P) del 0,5 al 20% en masa de material activo con respecto a la masa total de la disolución de limpieza (NP).
- 35 18. Disolución de limpieza según la reivindicación 17, caracterizada porque dicho promotor de adherencia está en disolución en metiletilcetona o bien en disolución o en dispersión en una disolución acuosa.
- 40