

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 615**

51 Int. Cl.:

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/70 (2006.01)

C09J 175/16 (2006.01)

C08F 283/00 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.11.2011 E 11788805 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.07.2014 EP 2643376**

54 Título: **Composición adhesiva de poliuretano de base acuosa y procedimiento para unir artículos**

30 Prioridad:

26.11.2010 EP 10192671

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

07.10.2014

73 Titular/es:

**BAYER INTELLECTUAL PROPERTY GMBH
(100.0%)
Alfred-Nobel-Str. 10
40789 Monheim am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**ACHTEN, DIRK;
ARNDT, WOLFGANG;
KRAUS, HARALD y
WEIKARD, JAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 503 615 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

Composición adhesiva de poliuretano de base acuosa y procedimiento para unir artículos

- 5 La presente invención se refiere a nuevos adhesivos de base acuosa que se pueden polimerizar por luz UV y se pueden activar por calor, y que, en particular, presentan buena adhesión a sustratos difíciles, tales como copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA) con un contenido bajo en acetato de vinilo, o caucho. La invención proporciona además un procedimiento novedoso en el que, después de la aplicación del adhesivo de base acuosa a un artículo y el secado, se realiza la irradiación con luz UV y, al mismo tiempo o después, la activación por calor. La película adhesiva que es irradiada y activa de esta manera se une después a otro artículo. La invención también proporciona el uso de los adhesivos para fabricar objetos tales como zapatos.
- 10 El uso de los adhesivos que se pueden activar por calor y se basan en dispersiones poliméricas de base acuosa está cada vez más extendido, ya que permiten producir películas adhesivas finas de forma sencilla y rápida sin necesidad de liberar, al hacerlo, mas que cantidades despreciables de compuestos orgánicos volátiles tales como disolventes. En particular, las dispersiones de poliuretano cumplen los requisitos más exigentes de la capacidad de carga de las uniones adhesivas. La activación por calor hace que los polímeros cristalinos o parcialmente cristalinos se fundan, volviéndose pegajosos, y después de unirse cristalizan de nuevo y, de este modo, contribuyen a la fuerza de la unión. No obstante, las dispersiones de poliuretano de base acuosa correspondientes tienen la desventaja de que no se adhieren, o lo hacen sólo en un grado insatisfactorio, a diversos materiales que se usan frecuentemente, por ejemplo, en la fabricación de zapatos, como suelas o medias suelas. Para mejorar la adhesión, se pretratan los materiales que se van a recubrir, por ejemplo, por cloración, con ozono, plasma o imprimaciones que contienen disolventes orgánicos agresivos, en combinación con irradiación UV [J. Adhesion Sci. Technol., vol. 19, N.º 1, págs. 19–40 (2005)]. Todos estos procedimientos requieren etapas adicionales del procedimiento, productos químicos perjudiciales para las personas y el medio ambiente y/o equipos complejos. Se conocen recubrimientos de base acuosa que se curan como consecuencia del secado térmico y la luz UV y se basan en dispersiones de poliuretano, por ejemplo, del documento DE-A 10038958. No obstante, estos productos tienen estructuras amorfas y no se pueden activar por calor con fines de unión, y por tanto no son adecuados como adhesivos.
- 25 El documento US 2003/050347 A divulga un adhesivo activable por calor acuoso que se prepara a partir de una dispersión que contiene una dispersión de poliuretano (PU) basado en poliéster aniónico (semi)cristalino estabilizado con grupos sulfonato y monómeros acrílicos que se polimerizan en presencia de dicha dispersión de PU acuosa e iniciadores radicales.
- 30 Resultó sorprendente encontrar que, combinando monómeros polimerizables por UV con dispersiones a base de poliuretanos, poliureas o poliureas de poliuretano cristalinos o parcialmente cristalinos, se pueden preparar adhesivos que, en primer lugar, después del secado y la irradiación con UV, se adhieren bien a sustratos difíciles tales como EVA y caucho y, en segundo lugar, a pesar de que la polimerización de los monómeros polimerizables por UV da lugar a estructuras amorfas y parcialmente curadas tras la activación por calor, eran lo suficientemente pegajosas para unirse.
- 35 Por lo tanto, la invención proporciona una dispersión de base acuosa, que contiene
- el 30,0 – 94,9 % en peso de al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas o poliureas de poliuretano,
- el 5,0 – 60,0 % en peso de al menos un monómero que puede polimerizar por polimerización por radicales,
- 40 el 0,1 – 10,0 % en peso de al menos uno fotoiniciador y
- opcionalmente, el 0,5 – 15,0 % en peso de al menos un agente de reticulación,
- en la que las cifras en porcentaje en peso se refieren al contenido en sólidos y suman un total de 100, y en la que, cuando se mide por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, el polímero tiene un máximo de fusión correspondiente a una entalpía de fusión > 3 J/g.
- 45 Preferentemente, el polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano, cuando se mide por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, tiene un máximo de fusión correspondiente a una entalpía de fusión > 15 J/g, de forma particularmente preferente > 30 J/g y lo más preferentemente > 50 J/g. El máximo de fusión lo provoca la fusión de estructuras cristalinas regulares del polímero.
- 50 Preferentemente, la dispersión de base acuosa contiene del 50 al 90 % en peso, de forma particularmente preferente del 70 al 85 % en peso, de al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano, en cada caso en relación con el contenido en sólidos de la dispersión.
- La invención proporciona además el uso de la dispersión de base acuosa mencionada anteriormente como adhesivo que se puede activar por calor.

La invención proporciona además un procedimiento para unir artículos, que incluye al menos las siguientes etapas:

- 5
- (I) recubrir un artículo con la dispersión de base acuosa de acuerdo con la invención;
 - (II) eliminar el agua;
 - (III) irradiar con radiación actínica;
 - (IV) simultáneamente con o después de (III), introducir calor en la película irradiada;
 - (V) poner el artículo en contacto consigo mismo o con otro artículo.

Preferentemente, el otro artículo de la etapa V) también está recubierto con la dispersión de base acuosa de acuerdo con la invención o con otro adhesivo que es activado por calor.

10 Preferentemente, no se ha tratado el artículo con una imprimación antes de recubrirlo con una dispersión de acuerdo con la invención.

La invención también proporciona los artículos que se unen por el procedimiento de acuerdo con la invención, y objetos fabricados a partir de los mismos.

15 El polímero está seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano. Los polímeros correspondientes se conocen como dispersiones de base acuosa y están disponibles a escala industrial. De forma general se llaman dispersiones de poliuretano (PUD).

Como componentes estructurales, los polímeros de poliuretano, poliurea o poliurea de poliuretano contienen:

- 20
- (A) al menos un componente de diol y/o polioli
 - (B) al menos un componente de di- y/o poliisocianato
 - (C) al menos un componente que incluye al menos un grupo hidrofílicante
 - (D) opcionalmente compuestos mono-, di- y/o tri-aminofuncionales y/o hidroxilamino-funcionales y
 - (E) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato.

25 Son componentes de diol- y/o polioli A) adecuados los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno que reaccionan con isocianatos y, tienen un peso molecular promedio preferentemente de 62 a 18000 y, de forma particularmente preferente, de 62 a 4000 g/mol. Son ejemplo de componentes estructurales adecuados poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polilactonas y poliamidas. Preferentemente, los polioles A) preferentes tienen de 2 a 4, de forma particularmente preferente de 2 a 3 grupos hidroxilo, y de la forma más particularmente preferente 2 grupos hidroxilo. También son posibles mezclas de diferentes compuestos de este tipo.

30 Posibles poliéster polioles son, en particular, poliéster dioles lineales o poliéster polioles poco ramificados, como los que se pueden preparar de manera conocida a partir de ácidos di- o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, tales como ácido succínico, metilsuccínico, glutárico, adípico, pimérico, subérico, azelaico, sebácico, nonanodicarboxílico, decanodicarboxílico, tereftálico, isoftálico, o-ftálico, tetrahidroftálico, hexahidroftálico, ciclohexanodicarboxílico, maleico, fumárico, malónico o trimelítico y anhídridos de ácido, tales como anhídrido o-ftálico, trimelítico o succínico o mezclas de los mismos con alcoholes polihidroxílicos, tales como etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiclohexano, 1,4-dimetilciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol o mezclas de los mismos, opcionalmente con el uso de polioles de funcionalidad superior, tales como trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Huelga decir que también son posibles como alcoholes polihídricos para la preparación de los poliéster polioles compuestos di- y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos. En lugar de ácido policarboxílico libre, también es posible usar para preparar los poliésteres los anhídridos de ácido policarboxílico correspondientes o los ésteres de ácido policarboxílico de alcoholes inferiores correspondientes o mezclas de los mismos.

45 No es necesario mencionar que los poliéster polioles también pueden ser homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas que, preferentemente, se pueden obtener por la adición de lactonas o mezclas de lactonas, tales como butirrolactona, ε-caprolactona y/o metil-ε-caprolactona, a moléculas de partida adecuadas con dos o más funcionalidades, tales como los alcoholes polihidroxílicos de bajo peso molecular mencionados anteriormente como componentes estructurales para poliéster polioles. Son preferentes los polímeros de ε-caprolactona correspondientes.

50 También son posibles como los componentes polihidroxilados A) los policarbonatos que tienen grupos hidroxilo, p. ej., los que se pueden preparar haciendo reaccionar dioles tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol con carbonatos de diarilo, tales como carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo, tales como carbonato de dimetilo, o fosgeno. Como consecuencia del uso al menos parcial de policarbonatos que tienen grupos hidroxilo, se puede mejorar la resistencia a la hidrólisis de los adhesivos de dispersión de poliuretano o urea de poliuretano.

55 Son poliéter polioles adecuados, por ejemplo, los productos de poliadición de óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahydrofurano, óxido de butileno, epíclorhidrina, y productos de adición mixta e injerto de los mismos, y los poliéter polioles obtenidos por condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos, y

5 por alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes. Son poliéter polioles adecuados como componentes estructurales A) los homopolímeros, polímeros mixtos y polímeros de injerto de óxido de propileno y óxido de etileno que se pueden obtener mediante la adición de dichos epóxidos a dioles o trioles de bajo peso molecular, tales como los mencionados anteriormente como componentes estructurales para poliéster polioles, o a polioles de bajo peso molecular y funcionalidad mayor tales como pentaeritritol o azúcares, o a agua.

10 Otros componentes A) adecuados son dioles, trioles y/o tetraoles de bajo peso molecular tales como etanodiol, di-, tri-, tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di-, tri-, tetrapropilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-dihidroxiciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-, 1,3-, 1,2-dihidroxibenceno o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), TCD-diol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o mezclas de los mismos, usando también opcionalmente otros dioles o trioles no mencionados.

Los polioles adecuados son productos de reacción de dichos polioles, en particular polioles de bajo peso molecular, con óxido de etileno y/o propileno.

15 Preferentemente, los componentes A) de bajo peso molecular tienen un peso molecular de 62 a 400 g/mol y se usan preferentemente en combinación con poliéster polioles, polilactonas, poliéteres y/o policarbonatos mencionados anteriormente.

Preferentemente, el contenido en componente de polioliol A) del poliuretano de acuerdo con la invención es del 20 al 95, de forma particularmente preferente del 30 al 90 y lo más preferentemente del 65 al 90 % en peso.

20 Es adecuado como componente B) cualquier compuesto orgánico que tenga al menos dos grupos isocianato libres en cada molécula. Preferentemente, se usan diisocianatos $Y(NCO)_2$, en los que Y representa un radical hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 15 átomos, un radical carbonado aromático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono. Son ejemplos de tales diisocianatos que se
25 usan preferentemente diisocianato de tetrametileno, diisocianato de metilpentametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= IPDI, diisocianato de isoforona), 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianato-difenilmetano, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xilileno, diisocianato de p-isopropilideno y mezclas de estos compuestos.

30 Además de estos diisocianatos sencillos, son también adecuados los poliisocianatos que contienen heteroátomos en el radical de unión de los grupos isocianato y/o que tienen una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato en cada molécula. Los primeros son, por ejemplo, poliisocianatos que se obtienen por modificación de diisocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos sencillos y que comprenden al menos dos diisocianatos con una
35 estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminoxadiazindiona y/u oxadiazintriona. Como ejemplo de poliisocianato no modificado que tiene más de 2 grupos isocianato en cada molécula, se puede mencionar, por ejemplo, el diisocianato de 4-isocianatometil-1,8-octano (nonanotriisocianato).

40 Son diisocianatos B) preferentes diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de dodecametileno, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexil-metano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianato-difenilmetano y mezclas de estos compuestos.

Son componentes B) particularmente preferentes diisocianato de hexametileno y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

45 Preferentemente, el contenido en componente B) del poliuretano de acuerdo con la invención es del 5 al 60, preferentemente del 6 al 45 y de forma particularmente preferente del 7 al 25 % en peso.

50 Son componentes C) adecuados, por ejemplo, componentes que contienen grupos sulfonato o carboxilato, tales como compuestos diamina o compuestos dihidroxilo que contienen adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como las sales de sodio, litio, potasio, terc-amina del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropanosulfónico, ácidos carboxílicos análogos, ácido dimetilolpropiónico, ácido dimetilolbutírico, los productos de reacción de una adición de Michael de 1 mol de diamina tal como 1,2-etanodiamina o isoforandiamina con 2 mol de ácido acrílico o ácido maleico.

55 Frecuentemente, los ácidos se usan directamente en su forma salina como sulfonato o carboxilato. No obstante, también es posible añadir el agente neutralizador necesario para la formación de la sal en porciones o en su totalidad sólo durante o después de haber preparado los poliuretanos.

- 5 Para formar sales, son terc-aminas especialmente adecuadas y preferentes, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina y etildiisopropilamina. También es posible usar para la formación de sales otras aminas, tales como amoniaco, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, aminometilpropanol y también mezclas de estas y, de hecho, otras aminas. Lo razonable es añadir restar aminas únicamente después de que se haya formado el prepolímero.
- También es posible usar otros agentes netralizadores tales como hidróxido de sodio, potasio, litio o calcio para fines de neutralización.
- 10 Otros componentes C) adecuados son poliéteres mono- o difuncionales que tienen una acción hidrofílica no iónica y están basados en polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno que parten de alcoholes o aminas, tales como poliéter LB 25 (Bayer MaterialScience AG; Alemania) o MPEG 750: metoxipoli(etilenglicol), peso molecular de 750 g/mol (p. ej., Pluriol® 750, BASF AG, Alemania).
- Preferentemente, los componentes C) con N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato y las sales del ácido dimetilol propiónico y ácido dimetilolbutírico.
- 15 Preferentemente, el contenido en componente C) del poliuretano de acuerdo con la invención es del 0,1 al 15 % en peso, de forma particularmente preferente del 0,5 al 10 % en peso, de forma muy particularmente preferente del 0,8 al 5 % en peso, y de forma aún más particularmente preferente del 0,9 al 3,0 % en peso.
- 20 Son componentes D) adecuados aminas mono-, di-, trifuncionales y/o hidroxilaminas mono-, di-, trifuncionales, tales como monoaminas alifáticas y/o alicíclicas primarias y/o secundarias tales como etilamina, dietilamina, propilaminas y butilaminas isómeras, monoaminas alifáticas lineales superiores y monoaminas cicloalifáticas tales como ciclohexilamina. Otros ejemplos son aminoalcoholes, es decir, compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula, tales como etanolamina, N-metiletanolamina, dietanolamina, diisopropanolamina, 1,3-diamino-2-propanol, N-(2-hidroxi)etil etilendiamina, N,N-bis(2-hidroxi)etil etilendiamina y 2-propanolamina. Otros ejemplos son diaminas y triaminas, tales como 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil ciclohexano (isoforondiamina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano y dietilentriamina.
- 25 También son posibles dihidrazida, hidrazina e hidrato de hidrazina del ácido adípico. Huelga decir que también se pueden usar mezclas de una pluralidad de dichos compuestos D), opcionalmente también aquellas con compuestos no mencionados.
- Son componentes D) preferentes 1,2-etanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil ciclohexano, dietilentriamina, dietanolamina, etanolamina, N-(2-hidroxi)etil-etilendiamina y N,N-bis(2-hidroxi)etil-etilendiamina.
- 30 Preferentemente, los componentes D) sirven como extensores de cadena para obtener pesos moleculares mayores o como compuestos monofuncionales para limitar pesos moleculares y/u opcionalmente, de forma adicional, para incorporar otros grupos reactivos, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo libres, como puntos de reticulación adicionales.
- 35 Preferentemente, el contenido en componente D) del poliuretano de acuerdo con la invención es del 0 al 10, de forma particularmente preferente del 0 al 5 y de forma más particularmente preferente del 0,2 al 3 % en peso.
- 40 Son componentes E) que se pueden usar opcional y adicionalmente, por ejemplo, monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 22 átomos de C, tales como etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, isobutanol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, 2-etiletanol, ciclohexanol; agente bloqueantes convencionales para grupos isocianato y que se puede separar de nuevo a temperatura elevada, tales como oxima de butanona, dimetilpirazol, caprolactama, ésteres malónico, triazol, dimetiltriazol, terc--butil-bencilamina, carboxietiléster de ciclopentanona.
- Preferentemente, el contenido en componentes E) del poliuretano de acuerdo con la invención puede ser en cantidades del 0 al 20, lo más preferentemente del 0 al 10 % en peso.
- 45 El uso de componente E) puede dar lugar, por ejemplo, a dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención que, además de los grupos carboxilo reactivos, contienen otros grupos reactivos que, por ejemplo, permiten aplicar diferentes mecanismos de curado (curado doble) para lograr propiedades específicas, tales como curado en dos etapas, opcionalmente escalonado, o una densidad de reticulación particularmente alta.
- 50 Los polímeros de poliuretano y poliurea de poliuretano usados de acuerdo con la invención contienen, preferentemente, poliéster polioles de funcionalidad doble o superior A), a base de ácidos dicarboxílicos lineales y/o derivados de los mismos, tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácido y polioles alifáticos o cicloalifáticos lineales o ramificados. Son particularmente preferentes los ácidos carboxílicos seleccionados del grupo que comprende ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico, y el más particularmente preferente como componente A) es el ácido adípico. Se usan en cantidades de al menos el 80 % en mol, preferentemente del 85 al 100 % en mol, de forma particularmente preferente del 90 al 100 % en mol, en relación
- 55 con la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.

Opcionalmente, también se pueden usar otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos. Son ejemplo de estos ácidos dicarboxílicos ácido glutárico, ácido azelaico, ácido 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Se usan en cantidades de, como máximo, el 20 % en mol, preferentemente del 0 al 15 % en mol, de forma particularmente preferente del 0 al 10 % en mol, en relación con la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.

Los componentes de poliol preferentes para los poliésteres A) son seleccionados del grupo que comprende monoetilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, son particularmente preferentes como componentes de poliol el 1,4-butanodiol y el 1,6-hexanodiol, y el más particularmente preferente es el 1,4-butanodiol. Preferentemente, se usan en cantidades de al menos el 80 % en mol, de forma particularmente preferente del 90 al 100 % en mol, en relación con la cantidad total de todos los polioles.

Opcionalmente, también se pueden usar otros polioles alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados. Son ejemplos de polioles de este tipo dietilenglicol, neopentilglicol del ácido hidroxipiválico, ciclohexanodimetanol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Preferentemente, se usan en cantidades de, como máximo, el 20 % en mol, de forma particularmente preferente del 0 al 10 % en mol, en relación con la cantidad total de todos los polioles.

También son posibles mezclas de dos o más poliésteres A) de este tipo.

Preferentemente, se usan poliésteres A) a base de ácido adípico y 1,4-butanodiol o ácido adípico y 1,6-hexanodiol o ácido adípico y una mezcla de 1,6-hexanodiol y neopentilglicol.

Preferentemente, las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención tienen contenidos en sólidos de desde el 15 hasta el 70 % en peso, de forma particularmente preferente desde el 25 hasta el 60 % en peso, y de forma más particularmente preferente, desde el 30 hasta el 50 % en peso. Preferentemente, el pH está en el intervalo de desde 4 hasta 11, de forma particularmente preferente desde 6 hasta 10.

Las dispersiones de base acuosa de poliuretano o urea de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar de forma que se hacen reaccionar los componentes A), B), opcionalmente C) y opcionalmente E) en una reacción de una sola etapa o en varias etapas para dar un prepolímero con funcionalidad de isocianato que se hace reaccionar después, opcionalmente con el componente C) y opcionalmente con D), en una reacción en una etapa o en dos etapas y después se dispersa en o usando agua, en la que opcionalmente se puede retirar el disolvente usado en ella, parcial o totalmente, por destilación durante o después de la dispersión.

Las dispersiones de base acuosa de poliuretano o urea de poliuretano de acuerdo con la invención se pueden preparar en una o más etapas en una fase homogénea o, en el caso de una reacción en varias etapas, parcialmente dispersa. Una vez se ha realizado la poliadición parcial o totalmente, se lleva a cabo una etapa de dispersión, emulsión o disolución. Después, opcionalmente, se lleva a cabo otra poliadición o modificación en una fase dispersa. Para la preparación, se puede usar cualquier procedimiento conocido de la técnica anterior, tal como el procedimiento emulsionante/de fuerza de cizalladura, el procedimiento de acetona, procedimiento de mezcla de prepolímeros, el procedimiento de fusión/emulsión, el procedimiento de cetiminas y el procedimiento de dispersión espontánea de sólidos, o derivados de los mismos. Se puede encontrar un resumen de estos procedimientos en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weil, volúmenes complementarios a la 4ª edición, volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, págs. 1671-1682). Son preferentes el procedimiento de fusión/emulsión, el procedimiento de mezcla de prepolímeros y el procedimiento de acetona. Es particularmente preferente el procedimiento de acetona.

En principio es posible medir conjuntamente todos los componentes (todos los componentes hidroxilo funcionales), y después añadir todos los componentes isocianato funcionales, y hacerlos reaccionar para dar un poliuretano isocianato funcional, que se hace reaccionar después con los componentes amino funcionales. También es posible la preparación a la inversa, es decir, tomando el componente de isocianato, añadiendo los componentes hidroxilo funcionales, haciéndolos reaccionar para dar poliuretano y después haciéndolo reaccionar con los componentes amino funcionales para dar el productor final.

Convencionalmente, se introducen en el reactor todos o algunos de los componentes hidroxilo funcionales A), opcionalmente C) y opcionalmente E) para preparar un prepolímero de poliuretano, opcionalmente diluidos con un disolvente miscible con agua que, sin embargo, es inerte frente a grupos isocianato, y después de homogeneiza. Después, se añade el componente B) a de temperatura ambiente a 120 °C y se prepara un poliuretano isocianato funcional. Esta reacción se puede realizar en una sola etapa o en varias etapas. Se puede llevar a cabo una reacción en varias etapas en la que, por ejemplo, se hace reaccionar un componente C) y/o E) con el componente isocianato funcional B) y a continuación se les añade un componente A) y después se pueden hacer reaccionar con algunos de los grupos isocianato que quedan presentes.

Son disolventes adecuados, por ejemplo, acetona, metil isobutil cetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, éter dimetílico de dipropilenglicol y 1-metil-2-pirrolidona, que no sólo se pueden añadir al comienzo de la

preparación, sino, opcionalmente, después en porciones. Son preferentes la acetona y la butanona. Es posible realizar la reacción a presión estándar o a presión elevada.

5 Para preparar el prepolímero, se usan cantidades de componentes hidroxilo funcionales y, opcionalmente, amino funcionales tales que se produce una proporción de isocianato, preferentemente, de 1,05 a 2,5, de forma particularmente preferente de 1,15 a 1,95, de forma más particularmente preferente de 1,2 a 1,7.

La reacción posterior, la llamada extensión de cadena, del prepolímero isocianato funcional con otros componentes D) y opcionalmente C) hidroxilo y/o amino funcionales, preferentemente sólo amino funcionales, se realiza de manera que se selecciona un grado de conversión, preferentemente del 25 al 150 %, de forma particularmente preferente del 40 al 85 % de los grupos hidroxilo y/o amino, en relación con el 100 % de grupos isocianato.

10 En el caso de grados de conversión mayores del 100 %, que son posibles aunque menos preferentes, es apropiado hacer reaccionar en primer lugar todos los componentes que son monofuncionales para la reacción de adición con el prepolímero, y después usar los componentes extensores de cadena de funcionalidad doble o superior para obtener el mayor grado de incorporación posible de todas las moléculas extensoras de cadena.

15 Convencionalmente, se realiza un seguimiento del grado de conversión observando el contenido en NCO de la mezcla de reacción. Para esto, se pueden llevar a cabo tanto medidas espectroscópicas, tales como espectros de infrarrojos o cercanos al infrarrojo o la determinación del índice refracción, como análisis químicos tales como la valoración de muestras.

20 Para acelerar la reacción de adición de isocianato, se pueden usar catalizadores convencionales tales como los conocidos por los expertos en la técnica para acelerar reacciones de NCO-OH. Son ejemplo trietilamina, 1,4-diazabicyclo-[2,2,2]-octano, óxido de dibutilestaño, dioctoato de estaño o dilaurato de dibutilestaño, bis-(2-etilhexanoato) de estaño, dioctoato de cinc, bis-(2-etilhexanoato) de cinc u otros compuestos organometálicos.

25 La cadena del prepolímero isocianato funcional se puede extender con el componente D) y, opcionalmente, el C) antes, durante o después de la dispersión. Preferentemente, la extensión de cadena se lleva a cabo antes de la dispersión. Si se usa el componente C) como componente extensor de cadena, entonces es obligatorio que la extensión de cadena con este componente se lleve a cabo antes de la etapa de dispersión.

Convencionalmente, la extensión de cadena se lleva a cabo a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente desde 25 hasta 60 °C.

30 En el contexto de la presente invención, el término extensión de cadena incluye también las reacciones de componentes opcionalmente monofuncionales D) que, como consecuencia de su monofuncionalidad, actúan como terminadores de cadena y, por tanto, no dan lugar a un aumento del peso molecular, sino a una limitación.

Los componentes de extensión de cadena se pueden añadir a la mezcla de reacción diluida con disolventes orgánicos y/o agua. Se pueden añadir sucesivamente, en cualquier orden, o al mismo tiempo, añadiendo una mezcla.

35 Con el objeto de preparar la dispersión de poliuretano, se puede añadir el prepolímero al líquido de dispersión, opcionalmente con cizalladura pronunciada, tal como con agitación enérgica, o por el contrario, se añade con agitación el líquido de dispersión al prepolímero. Después, se lleva a cabo la etapa de extensión de cadena, a menos que ya se haya realizado en la fase homogénea.

Durante y/o después de la dispersión, se elimina por destilación el disolvente orgánico usado opcionalmente, tal como acetona.

40 A continuación se describe un procedimiento de preparación preferente:

45 Se calientan componente A), opcionalmente componente C) y opcionalmente componente E) a de 20 a 100 °C. Se mide componente B) lo más rápidamente posible, con agitación. Después, se agita la mezcla de reacción a de 40 a 150 °C, usando el calor que se genera, hasta alcanzar o casi alcanzar el contenido teórico en isocianato. Opcionalmente, durante esto, se puede añadir un catalizador. Después, se añade disolvente para diluir la mezcla hasta un contenido en sólidos del 25 al 95, preferentemente del 35 al 80 % en peso, y después se realiza la extensión de cadena añadiendo componente D), diluido con agua y/o disolvente, opcionalmente junto con componente C), a de 30 a 120 °C. Después de un tiempo de reacción de 2 a 60 minutos, se realiza la dispersión añadiendo agua destilada o transfiriendo la mezcla a agua destilada, y se elimina parcial o totalmente por destilación el disolvente usado durante o después de la etapa de dispersión.

50 Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden usar por sí mismas o con los aglutinantes, sustancias auxiliares y aditivos conocidos en tecnología de recubrimientos y adhesivos, en particular emulsionantes y estabilizantes lumínicos, tales como absorbentes de luz UV o aminas impedidas estéricamente (HALS), también antioxidantes, extensores y sustancias auxiliares, tales como agentes antisedimentación, agentes antiespumantes y/o humectantes, agentes igualadores de color, diluyentes reactivos, plastificantes, agentes neutralizadores,

catalizadores, codisolventes y/o espesantes y aditivos, tales como pigmentos, colorantes o agentes matificantes. También se pueden añadir adherentes.

5 Los aditivos se pueden añadir a los productos de acuerdo con la invención directamente antes de procesarlos. Sin embargo, también es posible añadir al menos parte de los aditivos antes, durante o después de la dispersión del aglutinante.

En principio, la selección y medida de estas sustancias, que se pueden añadir a los componentes individuales y/o a la mezcla completa, son conocidos por los expertos en la técnica y se pueden determinar mediante pruebas preliminares sencillas adaptadas a la aplicación específica sin grandes gastos innecesarios.

10 En una realización alternativa, el polímero de poliuretano, poliurea o poliurea de poliuretano tiene dobles enlaces etilénicamente insaturados. Preferentemente, estos grupos se incorporan en el polímero usando proporciones apropiadas de componentes hidroxilo funcionales A), C) o E) que tienen grupos acrilato y/o metacrilato [denominados en lo sucesivo en el presente documento (met)acrilatos] en la preparación de los polímeros. La proporción de componentes hidroxilo funcionales de este tipo está limitada por el hecho de que el polímero debe mantener sus propiedades cristalinas o parcialmente cristalinas, con la consecuencia de que una proporción en peso inferior al 75 %, preferentemente inferior al 50 %, en particular inferior al 30 % de componente A es (met)acrilato funcional. Los 15 (met)acrilatos hidroxilo funcionales preferentes son seleccionados del grupo que comprende (met)acrilato de 2-hidroxietilo, mono(met)acrilatos de óxido de polietileno, mono(met)acrilatos de óxido de polipropileno, mono(met)acrilatos de óxido de polialquileno, mono(met)acrilatos de poli(ϵ -caprolactona), tales como Pemcure®12A (Cognis, Düsseldorf, Alemania), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3- 20 hidroxil-2,2-dimetilpropilo y ésteres parciales de ácido acrílico y/o ácido metacrílico de alcoholes polihidroxílicos tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o mezclas de los mismos. Son particularmente preferentes los ésteres de ácido acrílico de monoalcoholes. También son adecuados alcoholes que se pueden obtener haciendo reaccionar ácidos que tienen dobles enlaces con compuestos epoxi monoméricos, opcionalmente con dobles 25 enlaces, por ejemplo, los productos de reacción del ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster glicídico del ácido versático.

Además, se pueden usar compuestos que contienen grupos (met)acrilato insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato, por sí mismos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. Es preferente el uso de poliéster acrilatos que contienen grupos hidroxilo y con un contenido en OH de ≥ 30 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g, es particularmente preferente el uso de aquellos con un contenido en OH de ≥ 60 mg de KOH/g a ≤ 200 mg de KOH/g, y lo más particularmente preferente es el uso de aquellos que tienen un contenido en OH de ≥ 70 mg de KOH/g a ≤ 120 mg de KOH/g. En la preparación de poliéster acrilatos hidroxilo funcionales, se pueden usar un total de siete grupos de constituyentes monoméricos: 30

1. (Ciclo)alcanodiolos tales como alcoholes dihidroxílicos con grupos hidroxilo unidos (ciclo)alifáticamente en el intervalo de pesos moleculares de ≥ 62 g/mol a ≤ 286 g/mol, por ejemplo, etanodiol, 1,2- y 1,3-propanodiol, 1,2-, 1,3- y 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butil propanodiol, dioles que contienen oxígeno éter, tales como dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietileno, polipropileno o polibutilenglicoles con un peso molecular de ≥ 200 g/mol a ≤ 4000 g/mol, preferentemente de ≥ 300 g/mol a ≤ 2000 g/mol, de forma particularmente preferente de ≥ 450 g/mol a ≤ 1200 g/mol. También se pueden usar como dioles los productos de reacción de los dioles mencionados anteriormente con ϵ -caprolactona u otras lactonas. 35

2. Alcoholes trivalentes y de valencia superior en el intervalo de pesos moleculares de ≥ 92 g/mol a ≤ 254 g/mol, tales como glicerol, trimetilol propano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol o poliéteres que parten de estos alcoholes, tales como el producto de reacción de 1 mol de trimetilol propano y 4 mol de óxido de etileno. 40

3. Monoalcoholes tales como etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico. 45

4. Ácidos dicarboxílicos en el intervalo de pesos moleculares de ≥ 104 g/mol a ≤ 600 g/mol y/o anhídridos de los mismos, tales como ácido ftálico, anhídrido del ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido del ácido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido del ácido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido del ácido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido del ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebáico, ácido dodecanodioico, ácidos grados diméricos hidratados. 50

5. Ácidos carboxílicos de funcionalidad superior o anhídridos de los mismos, tales como ácido trimelítico y anhídrido del ácido trimelítico. 55

6. Ácidos monocarboxílicos, tales como ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, ácidos grasos naturales y sintéticos. 60

7. Ácido acrílico, ácido metacrílico o ácido acrílico dimérico.

Los poliéster acrilatos adecuados que contienen grupos hidroxilo incluyen el producto de reacción de al menos un constituyente del grupo 1 o 2 con al menos un constituyente del grupo 4 o 5 y al menos un constituyente del grupo 7. Opcionalmente, también se pueden incorporar en estos poliéster acrilatos grupos que tienen una acción dispersante. Por ejemplo, como componente de alcohol, también se pueden usar polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles en proporciones apropiadas. Son posibles compuestos que se pueden mencionar polietilenglicoles y polipropilenglicoles que parten de alcoholes, copolímeros de bloque de los mismos y los éteres monometílicos de estos poliglicoles. Son particularmente adecuados los ésteres monometílicos de polietilenglicol-1500 y/o polietilenglicol-500.

También es posible, después de la esterificación, hacer reaccionar algunos grupos carboxilo, en particular los del ácido (met)acrílico, con compuestos mono-, di- o poliepoxi. Por ejemplo, son preferentes los epóxidos (éteres glicidílicos) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol, butanodiol y/o trimetilolpropano monoméricos, oligoméricos o poliméricos o los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos. En particular, se puede usar esta reacción para aumentar el valor de OH del poliéster (met)acrilato, ya que se produce un grupo OH correspondiente durante la reacción de epoxi ácido. El valor de ácido del producto resultante está preferentemente entre ≥ 0 mg de KOH/g y ≤ 20 mg de KOH/g, de forma particularmente preferente entre ≥ 1 mg de KOH/g y ≤ 10 mg de KOH/g, y lo de forma más particularmente preferente entre ≥ 2 mg de KOH/g y ≤ 5 mg de KOH/g. Preferentemente, la reacción se cataliza por catalizadores tales como trifenilfosfina, tiodiglicol, haluros de amonio y/o fosfonio y/o compuestos de circonio o estaño tales como etilhexanoato de estaño (II).

También son preferentes epoxi (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo y con contenidos en OH de ≥ 20 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g, son particularmente preferentes aquellos con contenidos en OH de ≥ 100 mg de KOH/g a ≤ 280 mg de KOH/g, los más particularmente preferentes son aquellos con contenidos en OH de ≥ 150 mg de KOH/g a ≤ 250 mg KOH/g, o (met)acrilatos de poliuretano que contienen grupos hidroxilo y, preferentemente, tienen contenidos en OH de ≥ 20 mg de KOH/g a ≤ 300 mg de KOH/g, son particularmente preferentes aquellos con contenidos en OH de ≥ 40 mg de KOH/g a ≤ 150 mg de KOH/g, son los más particularmente preferentes aquellos con contenidos en OH de ≥ 50 mg de KOH/g a ≤ 100 mg de KOH/g y mezclas de los mismos entre sí y mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo y mezclas con poliéster (met)acrilatos o mezclas de poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo con poliéster (met)acrilatos. En particular, los epoxi (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan en productos de reacción de ácido acrílico y/o ácido metacrílico con epóxidos (compuesto de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol monomérico, oligomérico o polimérico y/o butanodiol o los derivados etoxilados y/o propoxilados de los mismos.

Los monómeros que pueden polimerizar mediante polimerización por radicales son compuestos etilénicamente insaturados y, preferentemente, son seleccionados del grupo que comprende ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido crotónico, éteres vinílicos, ésteres vinílicos y compuestos vinilaromáticos. Preferentemente, los compuestos etilénicamente insaturados incluyen grupos aromáticos o cicloalifáticos. Convencionalmente, tienen un peso molecular inferior a 500 g/mol. Son particularmente preferentes ésteres de ácido acrílico y metacrílico, en particular los que tienen una funcionalidad de grupo ácido acrílico y/o metacrílico [denominado en lo sucesivo en el presente documento "(met)acrilato"] de 2 o menos. Los compuestos correspondientes se pueden usar por sí mismos o en una mezcla.

Ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos con de 1 a 20 átomos de C son, por ejemplo, laurato o estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres vinílicos del ácido versático y acetato de vinilo. Como éteres vinílicos se pueden mencionar, por ejemplo, éter metilvinílico o éter isobutylvinílico. Son preferentes los éteres vinílicos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de C. Son compuestos vinilaromáticos posibles viniltolueno, o- y p-metil estireno, o-butyl estireno, 4-n-butyl estireno, 4-n-decil estireno y, preferentemente, estireno.

En este caso, los más particularmente preferentes son los compuestos etilénicamente insaturados con un grupo cicloalifático o aromático. Los compuestos etilénicamente insaturados de este tipo son seleccionados, por ejemplo, del grupo que comprende (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de fenoxi(etoxi)n-etilo, etil(met)acrilato de bisfenol A etoxilado con grados de etoxilación promedio donde $n = 0, 1$ a $4, 0$, (met)acrilato de ciclohexilo, los (met)acrilatos de terc-butyl ciclohexilo isómeros, (met)acrilato de norbornilo, isobornilo, dicitlopentadienilo o tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de trimetilolpropanoformal cíclico y di(met)acrilato triclodecandimetanol. Son aún más preferentes (met)acrilato de tetrahidrofurano, di(met)acrilato de triciclodecandimetanol y (met)acrilato de dicitlopentadienilo.

Preferentemente, la dispersión de base acuosa contiene del 8 al 40 % en peso, de forma particularmente preferente del 12 al 30 % en peso, en relación con el contenido en sólidos, de la menos un monómero que puede polimerizar mediante polimerización por radicales.

Los fotoiniciadores son iniciadores que se pueden activar por radiación actínica y desencadenar la polimerización por radicales de los compuestos etilénicamente insaturados. La radiación activadora es actínica, por ejemplo, luz UV y/o visible con una longitud de onda de 200 a 750 nm, preferentemente de 200 a 600 nm, de forma particularmente preferente de 200 a 500 nm.

Los fotoiniciadores son compuestos conocidos por sí mismos y están disponibles comercialmente, haciéndose distinción entre los iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Son sistemas de tipo I, por ejemplo, compuestos de cetona aromáticos tales como benzofenonas combinadas con aminas terciarias, alquilbenzofenonas,

4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y bezofenonas halogenadas o mezclas de dichos tipos. También son adecuados iniciadores de tipo II tales como benzoína y sus derivados, bencilcetales, óxidos de acilfosfina, por ejemplo, óxido de 2,4,6-trimetil-benzoil-difenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina, éster del ácido fenilgloxílico, canforquinona, α -aminoalquifenonas, α,α -dialcoxiacetofenonas e α -hidroxialquilfenonas. También puede ser ventajoso el uso de mezclas de estos compuestos. Existen iniciadores adecuados disponibles comercialmente, por ejemplo, con el nombre Irgacure® y Darocur® (BASF SE, Ludwigshafen, Alemania) y Esacure® (Fratelli Lamberti, Adalate, Italia).

Los fotoiniciadores se usan en concentraciones conocidas por los expertos en la técnica y/o que opcionalmente se determinan con pruebas preliminares sencillas. Aquí, se han de tener en cuenta en particular la longitud de onda, la intensidad y la dosis de radiación UV durante la irradiación. Son preferentes concentraciones del 0,1 % en peso al 10,0 % en peso, son especialmente preferentes las del 0,5 % en peso al 8,0 % en peso, son aún más preferentes las del 1,0 % en peso al 4,5 % en peso, en cada caso en relación con el contenido en sólidos de la dispersión de base acuosa.

La incorporación del monómero que puede polimerizar mediante polimerización por radicales y el fotoiniciador se puede realizar de diferentes maneras. No obstante, se puede incorporar por sí mismo o junto en diferentes puntos temporales durante o después de la preparación del polímero. Preferentemente, si se usan fotoiniciadores sólidos, se puede usar el monómero en primer lugar como disolvente para el fotoiniciador. Es posible usar el monómero y/o el fotoiniciador como disolvente ya en la etapa de preparación del polímero y emulsionarlo con el polímero en agua. En particular el procedimiento de mezcla de prepolímeros y el procedimiento de fusión/dispersión son adecuados para usar el monómero y/o el fotoiniciador como disolvente y, por tanto, reducir la viscosidad del fundido o la solución de polímero/prepolímero, lo que es ventajoso para formar una emulsión. Si el monómero o el fotoiniciador tienen grupos funcionales que participan en la reacción cuando se prepara el polímero, entonces se puede añadir el compuesto pertinente únicamente después de la síntesis del polímero.

No obstante, también es posible incorporar fotoiniciadores y/o compuestos etilénicamente insaturados en la emulsión del polímero en agua posteriormente. Para ello, son necesarias fuerzas de cizalladura, y se pueden aplicar mediante agitadores, dispersores y mezcladoras, en particular mezcladoras estáticas. Desde el punto de vista del procedimiento, se trata de procedimientos conocidos de incorporación de líquidos hidrófobos o parcialmente hidrófilos en emulsiones poliméricas. Es posible, aunque no preferente, facilitar la incorporación por medio de sustancias auxiliares tales como emulsionantes o sustancias capaces de formar coloides protectores.

La dispersión de base acuosa de acuerdo con la invención tiene, preferentemente, un contenido en sólidos del 5 al 75 % en peso. En particular, se debería adaptar el contenido en sólidos y la viscosidad al comportamiento de la aplicación y la capa de película deseada resultante después del secado. En función de las sustancias usadas, se puede ajustar el contenido en sólidos en un intervalo amplio, en particular en el intervalo de desde el 5 hasta el 55 % en peso, preparando una dispersión concentrada y diluyendo posteriormente con agua. Se pueden controlar la viscosidad y otras propiedades reológicas para ajustar la reología en un intervalo amplio, como se conoce y es convencional en la tecnología de los recubrimientos de base acuosa, mediante espesantes y/o aditivos disponibles de forma general. Preferentemente, para una aplicación con brocha, se ajusta el producto a un contenido en sólidos de, preferentemente, el 35 al 55 % en peso, de forma particularmente preferente del 45 - 55 % en peso, para dar propiedades reológicas newtonianas o pseudoplásticas.

Preferentemente, los posibles agentes de reticulación son poliisocianatos o, de hecho, poliisocianatos con reactividad latente o bloqueados, poliaziridinas y policarbodiimidas y quizás también melaminas. Los poliisocianatos hidrofílicos son particularmente preferentes para recubrimientos de base acuosa. En particular, se debería hacer coincidir la cantidad y funcionalidad de los agentes de reticulación con la fuerza deseada de la unión adhesiva, en particular bajo carga térmica, y opcionalmente determinada por pruebas sencillas. Además, al seleccionar el agente de reticulación, se debería hacer coincidir la temperatura necesaria para la reacción del agente de reticulación del adhesivo durante el curado con el comportamiento de secado y curado.

Muchos de los posibles agentes de reticulación reducen la duración en almacenamiento del recubrimiento, dado que ya se someten a una reacción lenta en la dispersión de base acuosa. Por este motivo, se deberían añadir los agentes de reticulación de forma correspondiente justo antes de la aplicación. En función del grado de hidrofílicidad, se deberían usar para incorporar el agente de reticulación en la dispersión de base acuosa procedimientos correspondientes conocidos por sí mismo, tales como agitación con una fuerza de cizalladura apropiada, dispersión o incorporación usando mezcladoras. Existen poliisocianatos hidrofílicos disponibles, por ejemplo, con el nombre Desmodur® y Bayhydur® (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania) y Rhodocoat® (Perstorp, Suecia).

La presente invención proporciona además un procedimiento para unir artículos, que incluye al menos las siguientes etapas:

- I) recubrir un artículo con la dispersión de base acuosa de acuerdo con la invención;
- II) eliminar el agua;
- III) irradiar con radiación actínica;

- IV) simultáneamente con o después de III), introducir calor en la película irradiada;
- V) poner el artículo en contacto consigo mismo o con otro artículo.

En principio, el procedimiento de acuerdo con la invención es adecuado para todos los sustratos que se quieran unir. En particular, se usa con los sustratos a los que los adhesivos de base acuosa que se pueden activar por calor convencionales se adhieren sólo en un grado insatisfactorio. Por ejemplo, éstos son copolímeros de etileno y acetato de vinilo (EVA), p. ej., Philon, EVA moldeado por compresión o EVA cortado con boquilla, pero también caucho tal como SBR (caucho de estireno/butadieno), NBR (caucho de nitrilo/butadieno), TR (caucho termoplástico), caucho natural, EPDM (caucho de etileno/propileno/dieno), poliolefinas y otros materiales termoplásticos y mezclas de los mismos.

5 Es posible aplicar la dispersión de acuerdo con la invención en la etapa I) por toda la superficie o sólo en una o más partes de la superficie del artículo.

10 Antes de recubrir el sustrato con la dispersión de acuerdo con la invención en la etapa I), se puede someter opcionalmente a uno o más pretratamientos. En este punto, es preferible limpiar las superficies que se quieren unir de polvo, suciedad, grasa y cualquier agente de desmoldeo adherido resultante de la preparación del sustrato. En este caso, se puede realizar la limpieza por lavado y/o trabajo mecánico. Para el lavado, se pueden usar disolventes o, preferentemente, soluciones limpiadoras acuosas. El lavado se hace significativamente más eficaz en combinación con la intervención mecánica tal como frotando, cepillando, irradiando o con tratamiento de ultrasonidos. En casos concretos, puede ser ventajoso otro tratamiento de la superficie con radiación de alta energía, en particular radiación ionizante tal como plasma, o la activación de la superficie por ozono o raspado mecánico. Huelga decir que también es posible usar imprimaciones, aunque es menos preferente, dado que una de las ventajas del procedimiento de acuerdo con la invención es, específicamente, que no necesita imprimaciones.

15 Preferentemente, la dispersión de acuerdo con la invención se aplica en la etapa I) con brocha, por inmersión o por pulverización. También son posibles el recubrimiento con rodillo, recubrimiento con cuchilla, recubrimiento fluido, colado, procedimientos de impresión y procedimientos de transferencia. La aplicación debería excluir el uso de radiación, que puede dar lugar a la reacción prematura de los fotoiniciadores o la polimerización de los dobles enlaces.

20 En la etapa II) se elimina el agua. Preferentemente, el agua se elimina por secado a temperatura elevada en hornos, con aire en movimiento y, opcionalmente, también deshumidificado (hornos de convección, secadores a chorro) y radiación térmica (IR, NIR). También se pueden usar microondas. Es posible y ventajoso combinar una pluralidad de estos procedimientos de secado.

De forma ventajosa, las condiciones de secado se seleccionan de forma que la máxima temperatura alcanzada permanezca por debajo del umbral al que se deforma el sustrato de forma descontrolada o sufre otros daños.

En la etapa III), se irradia el artículo con radiación actínica. De forma ventajosa, durante el proceso se utiliza la energía térmica que se introduce en la capa durante el secado.

35 Preferentemente, el curado con radiación se realiza bajo la acción de radiación de alta energía, es decir, radiación UV o luz natural, preferentemente luz con longitud de onda de ≥ 200 nm a ≤ 750 nm. Como fuentes de radiación de luz o luz UV sirven, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de presión media o alta, en las que se puede modificar el vapor de mercurio dopándolo con otros elementos tales como galio o hierro. También se pueden usar láser, lámparas de luz pulsada (conocidas con el nombre de lámparas de destellos UV), lámparas halógenas o medios de radiación de excímeros. Los medios de radiación se pueden instalar en una posición fija, de forma que el artículo que se va a irradiar se mueve por delante de la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico, o los medios de radiación pueden ser móviles y el artículo que se va a irradiar no cambia de posición cuando se está curando. La dosis de radiación que, convencionalmente, es suficiente para curar con curado por UV está en el intervalo de desde ≥ 80 mJ/cm² hasta ≤ 5000 mJ/cm² con una intensidad de radiación de ≥ 80 mW/cm² a ≤ 3000 mW/cm².

40 Opcionalmente, también se puede llevar a cabo la irradiación con la exclusión del oxígeno, por ejemplo, en una atmósfera de gas inerte o una atmósfera con disminución de oxígeno. Preferentemente, son gases inertes adecuados el nitrógeno, el dióxido de carbono, los gases nobles o los gases de combustión. Además, se puede realizar la irradiación cubriendo la capa seca con medios que son transparentes a la radiación. Ejemplos de esto son, por ejemplo, películas sintéticas, vidrio o líquidos tales como agua.

50 En función de la dosis de radiación, la intensidad de la radiación, la distancia y otras condiciones del curado, se debería variar u optimizar el tipo y la concentración del fotoiniciador usado de manera conocida por los expertos en la técnica o usando pruebas preliminares como guía. Para curar la dispersión seca sobre superficies tridimensionales de forma compleja, es particularmente ventajoso realizar el curado usando una pluralidad de medios de radiación, cuya disposición se debería seleccionar de forma que cada punto del recubrimiento esté lo más lejos posible dada la dosis de radiación óptima y la intensidad para el curado. En particular, se debería evitar la existencia de regiones que no se irradian (en sombra).

Para que la polimerización de los dobles enlaces de la dispersión seca sea lo más completa posible, se ha demostrado que son ventajosas la mayor temperatura posible durante la irradiación y la mayor intensidad y dosis posible. Por el contrario, puede ser ventajoso, en función del artículo usado, seleccionar las condiciones de irradiación de forma que la carga térmica sobre el artículo no sea demasiado grande. En particular, los artículos finos o artículos fabricados de materiales con una temperatura de transición vítrea baja pueden tender a una deformación descontrolada si la irradiación hace que se supere una temperatura en particular. En estos casos, es ventajoso permitir que actúe sobre el artículo la mínima radiación infrarroja posible, usando filtros adecuados o la construcción de los medios de radiación. Además, reduciendo la dosis de radiación correspondiente, es posible contrarrestar la deformación descontrolada. No obstante, aquí es importante destacar que para la polimerización más completa posible, son necesarias una dosis e intensidad de irradiación determinadas. En estos casos, es particularmente ventajoso curar en condiciones con disminución de oxígeno, dado que cuando disminuye la proporción de oxígeno en la atmósfera sobre la dispersión seca, se reduce la dosis necesaria para el curado.

Es particularmente preferente usar para el curado medios de radiación de mercurio en instalaciones fijas. Para curar estos recubrimientos, se usa preferentemente una dosis de $\geq 200 \text{ mJ/cm}^2$ a $\leq 2000 \text{ mJ/cm}^2$ con una intensidad de radiación de $\geq 100 \text{ mW/cm}^2$ a $\leq 2000 \text{ mW/cm}^2$.

En la etapa IV), se introduce calor en la capa irradiada, como consecuencia de lo cual son activados los constituyentes cristalinos o parcialmente cristalinos de la dispersión seca. En este punto, es posible usar el calor que se introducía opcionalmente durante la etapa III) de irradiación y posteriormente proceder directamente a la etapa V). No obstante, también es posible realizar la activación en una etapa posterior suministrando calor de nuevo. Preferentemente, esto se logra mediante un tiempo de permanencia breve en hornos a temperatura elevada (hornos de convección, secadores a chorro) y/o mediante irradiación térmica (IR, NIR). También se pueden usar microondas.

Finalmente, también se puede transferir el calor poniendo en contacto el segundo artículo con el artículo que estaba recubierto con la dispersión seca de acuerdo con la invención. Este artículo, que opcionalmente está dotado de una capa de adhesivo, se puede calentar por procedimientos como los descritos para la etapa IV) y usar este calor para activar constituyentes cristalinos o parcialmente cristalinos de la dispersión seca.

En la etapa VI), se unen los dos artículos mediante la aplicación de presión, opcionalmente a temperatura elevada. La etapa de unión en sí no tiene características de procedimiento particulares, sino que corresponde a la técnica anterior. Las condiciones en las que se realiza la unión se deberían adaptar a las películas de adhesivo y los sustratos usados. Pueden determinarlas los expertos en la técnica usando pruebas sencillas.

Opcionalmente, la etapa de unión puede ir seguida de otro tratamiento térmico, en el que se mantiene el adhesivo unido a una temperatura elevada para hacer reaccionar todos los agentes de reticulación que puedan estar presentes. Además, esto puede ir seguido de enfriamiento, como consecuencia de lo cual los artículos unidos se enfrían de nuevo hasta la temperatura ambiente.

La invención también proporciona artículos que se fabrican por el procedimiento de acuerdo con la invención. Son artículos fabricados por el procedimiento de acuerdo con la invención, por ejemplo, zapatos, en particular zapatos deportivos, objetos deportivos tales como pelotas, raquetas y equipaciones, y también muebles, telas, láminas y compuestos de los mismos, objetos del sector informático, las telecomunicaciones y los productos electrónicos de consumo, vehículos de automoción y aeronaves y, en particular, piezas interiores.

Ejemplos

La presente invención se describirá con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. En estos ejemplos, las unidades usadas tienen el siguiente significado:

Viscosidades: viscosímetro rotatorio (de Haake, tipo VT 550), medidas a 23 °C y tasas de cizalladura (a menos que se indique lo contrario) de $D \text{ 1/40 s}^{-1}$.

A menos que se indique lo contrario, las cifras dadas en porcentajes en los ejemplos son porcentajes en peso.

En los ejemplos, los compuestos enumerados con su nombre comercial son los siguientes:

Dispercoll® U 54 – dispersión aniónica de poliuretano de alto peso molecular (contenido en sólidos de aproximadamente el 50 %), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania (U 54) para preparar adhesivos de base acuosa que se pueden activar por calor.

Dispercoll U XP 2682 - dispersión aniónica de poliuretano (contenido en sólidos del aproximadamente el 50 %), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania (XP 2682) para preparar adhesivos de base acuosa que se puede activar por calor a baja temperatura.

Desmodur® DN - poliisocianato alifático hidrófilo que se puede emulsionar en dispersiones poliméricas de base acuosa, a base de diisocianato de hexametileno (HDI). contenido en NCO 21,8 %; viscosidad 1250 mPa·s. Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, Alemania.

Borchi® Gel L 75 N - espesante líquido no iónico a base de poliuretano. OMG Borchers GmbH, Langenfeld, Alemania.

Irgacure® 500, Irgacure 819 DW, Lucirin® TPO-L – fotoiniciadores, BASF SE, Ludwigshafen, Alemania.

Esacure® TZT - fotoiniciador, Fratelli Lamberti SpA, Adelate, Italia.

5 Se obtuvieron los siguientes monómeros de SARTOMER, una división de CRAY VALLEY, F-92062 - PARÍS LA DÉFENSE CEDEX, Francia:

SR256 acrilato de 2-(2-etoxietoxi)etilo (EOEOEA)

SR285 acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA)

SR339C acrilato de 2-fenoxietilo (PEA)

10 SR506D acrilato de isobornilo (IBOA)

SR423 metacrilato de isobornilo (IBOMA)

SR833S diacrilato de triciclohexanodimetanol (TCDDA)

Se obtuvieron los siguientes monómeros de BASF SE, Ludwigshafen, Alemania:

Laromer® DCPA acrilato de dihidrociclopentadienilo (DCPA)

15 Laromer® HDDA diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA)

Sustratos:

EVA1 – Media suela de EVA moldeado por inyección Philon que contiene aproximadamente el 16 % de acetato de vinilo

20 EVA2 – Media suela de EVA moldeado por compresión Philon que contiene aproximadamente el 20 % de acetato de vinilo

EVA3 – Media suela de EVA moldeado por inyección Philon que contiene aproximadamente el 18 % de acetato de vinilo

Sustrato de prueba de cuero: Cuero superior estándar SATRA (de SATRA UK)

25 Caucho – caucho de suela de zapato negra de NBR (a base de caucho de polibutadieno al 73 % BR150L de Ube Industries Ltd.)

Determinación de la entalpía de fusión del máximo de fusión de dispersiones aniónicas de poliuretano usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) - DIN 65467-A

30 Se produjeron películas poliméricas secas de Dispercoll U 54 y U XP 2682, respectivamente, colando la dispersión en moldes de teflón y dejándolos secar después a temperatura ambiente durante siete días. Se cortaron de estas películas piezas con una masa de 10 mg y se dispusieron en crisoles de DSC que después se cerraron con tapas en la prensa de crisoles. Se dispusieron los crisoles en la célula de medida del calorímetro a temperatura ambiente y se enfriaron hasta -100 °C. Después, se calentaron tres veces en el intervalo de temperatura de desde -100 °C hasta +100 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 K/min, y se llevó a cabo el enfriamiento a 320 K/min entre las etapas de calefacción. El acoplamiento térmico entre el bloque de enfriamiento y la célula de medida se creó purgando con nitrógeno al mismo tiempo que un compresor enfriaba la célula de medida.

35 Para U 54 se halló un máximo de fusión a +48,5 °C con una entalpía de fusión de 51,3 J/g, mientras que XP 2682 presentó un máximo a +51,0 °C con una entalpía de fusión de 64,5 J/g (valores obtenidos de la 1ª calefacción en ambos casos).

40 Preparación de una mezcla de una dispersión de poliuretano, un monómero de (met)acrilato curable por UV y fotoiniciador(es)

45 A las cantidades de la dispersión de poliuretano mencionada indicadas en la tabla de prueba correspondiente se les añadió, con agitación energética, la cantidad del monómero mencionado indicada en la tabla de pruebas correspondiente. Después de agitar durante 5 min, se añadió la cantidad del fotoiniciador mencionado indicada en la tabla de pruebas correspondiente, de nuevo con agitación energética. Después, se ajustó el contenido en sólidos al 50 % usando agua desmineralizada. Después de agitar durante 5 min, se dejó reposar la formulación durante la noche.

ES 2 503 615 T3

Preparación de un adhesivo de base acuosa que se puede activar por calor después del curado.

5 A 100,0 g de Dispercoll U 54 se le añadieron, con agitación enérgica, 4,0 g de Desmodur DN. Después de agitar durante 5 min, se le añadió 1,0 g de una solución al 20 % de Borch Gel L 75 N en agua, de nuevo con agitación enérgica. Después de agitar durante 5 min, se dejó reposar la formulación durante 30 min. Después de esto, la viscosidad era de 1250 mPa·s. La formulación de adhesivo se usó en un plazo de 2,5 horas desde su preparación, debido a la vida útil resultante del isocianato de reticulación Desmodur DN.

Preparación de una solución limpiadora acuosa

10 Se mezclaron y disolvieron 50,0 g de hidróxido de sodio, 10,0 g de un agente de aclarado disponible comercialmente, Falterol (concentrado de agente limpiador que contiene el 30 % de sustancia activa, Falter Chemie GmbH & CO KG, Krefeld), 50,0 g de isopropanol y 890,0 g de agua.

Pretratamiento de sustratos de EVA o caucho

Variante A: usando disolvente

15 Se limpiaron las superficies que se iban a unir usando un paño de celulosa empapado en acetato de etilo, frotando 5 veces con una ligera presión. Después, se dejaron al descubierto las superficies durante al menos una hora en un lugar con buena ventilación.

Variante B: usando la solución limpiadora acuosa

20 Se sumergieron las superficies que se iban a unir en la solución limpiadora acuosa en un baño de ultrasonidos y se limpiaron durante 10 min usando ultrasonidos. Después, se dejó escurrir el exceso de líquido de las superficies y se sumergieron brevemente en una solución al 5 % de ácido cítrico. Después de dejar escurrir de nuevo el exceso de líquido, se aclararon las superficies una vez con agua desmineralizada y se dejaron al descubierto durante al menos una hora en un lugar con buena ventilación.

Aplicación de una dispersión de EVA o caucho, secado e irradiación UV

25 Se recubrió una tira de sustrato de EVA o caucho como se indica en la tabla de pruebas, de 3 cm de ancho y 10 cm de largo, con dispersión de base acuosa como se indica en la tabla de pruebas. La aplicación al sustrato se realizó uniformemente usando aproximadamente 150 g/m² (húmedo) con una brocha fina (brocha de cerda china). Después, se secó brevemente el espécimen a 30 °C en un horno de aire circulante hasta eliminar el agua de la película. Se llevó a cabo la irradiación UV con un medio de radiación de mercurio dopado con galio a presión media (salida de la lámpara ajustable: 60, 80 o 120 W/cm de longitud de lámpara). A menos que se indique lo contrario, la irradiación se llevó a cabo inmediatamente después del secado, a la intensidad máxima y la dosis indicada (medida usando un dosímetro IL 390 C de International Light Inc.).

Unión a cuero de un sustrato de EVA o caucho recubierto con dispersión e irradiado con UV

35 Se recubrió una pieza de cuero de 3 cm de ancho y 10 cm de largo dos veces sucesivas con el adhesivo de base acuosa que se puede activar por calor después del curado. La aplicación se realizó con una brocha fina (brocha de cerda china) usando aproximadamente 150 g/m² (húmedo). Después de cada aplicación, se secaron los adhesivos durante 5 min a 65 °C en un horno de aire circulante. La tira de EVA o caucho recubierta con dispersión, seca e irradiada, indicada en la tabla de pruebas se activó con calor, en ambos casos a 65 °C, o no se activó de acuerdo con la tabla de pruebas y, después de colocar enfrentadas las dos superficies, la tira de EVA o caucho recubierta con adhesivo y la tira de cuero, se prensaron inmediatamente en una prensa plana (de PROTOS Schuhmaschinen Frankfurt am Main, Alemania, presión lineal de 4x10⁵ Pa [4 bar], 30 s).

40 Se probó la fuerza de la unión adhesiva después de 3 días usando una prueba de despegado (despegado a 180° a una velocidad de prueba de tracción de 100 mm/min, de acuerdo con la norma DIN EN 1392). Durante el proceso, se realizó una evaluación de si el material de los sustratos se rasgaba (resultado positivo) o si se rompía la unión (resultado negativo).

Tabla de pruebas 1: Efecto del monómero

Ejemplo	Dispersión				Sustrato	Prueba de tracción
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		Material rasgado después de 3 días
1 (V)	U 54	200	(ninguno)	-	EVA3	no
2 (V)	U 54	200	(ninguno)	-	EVA1	no
3	U 54	200	EOEOEA	20	EVA3	parcialmente
4	U 54	200	EOEOEA	20	EVA1	no
5	U 54	200	THFA	20	EVA3	sí
6	U 54	200	THFA	20	EVA1	sí
7	U 54	200	PEA	20	EVA3	parcialmente
8	U 54	200	PEA	20	EVA1	no
9	U 54	200	DCPA	20	EVA3	sí
10	U 54	200	DCPA	20	EVA1	sí
11	U 54	200	IBOA	20	EVA3	parcialmente
12	U 54	200	IBOA	20	EVA1	no
13	U 54	200	IBOMA	20	EVA3	parcialmente
14	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	sí
15	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	sí
16	U 54	200	HDDA	20	EVA3	parcialmente
17	XP 2682	200	TCDDA	20	EVA3	sí
18	XP 2682	200	TCDDA	20	EVA1	sí

5 Como fotoiniciador, se usó Irgacure 500 al 2,0 % en todas las pruebas. El EVA se limpió usando disolvente. La aplicación y el secado fueron como se describe anteriormente; la irradiación fue a una intensidad máxima de 1700 mW/cm² a una dosis de 1200 mJ/cm². Seguido de la unión al cuero como se describe anteriormente, sin activación por separado de la tira de EVA.

10 Los ejemplos comparativos 1(V) y 2(V) muestran que no se logra una buena unión adhesiva sin monómeros. Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran que determinados monómeros dan mejores uniones adhesivas, en función de las propiedades del sustrato.

ES 2 503 615 T3

Tabla de pruebas 3: Efecto de las proporciones de PUD y monómero

Ejemplo	Dispersión				Sustrato	Prueba de tracción
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		Material rasgado después de 3 días
19	XP 2682	200	TCDDA	19	EVA3	parcialmente
20	XP 2682	200	TCDDA	17	EVA3	parcialmente
21	XP 2682	200	TCDDA	15	EVA3	sí
22	XP 2682	200	TCDDA	13	EVA3	no
23	XP 2682	200	TCDDA	11	EVA3	no
24 (V)	*)	*)	TCDDA	200	EVA3	no

*)-El TCDDA se procesó usando Disponil FES 32 al 0,2 % (emulsionante, Cognis SE, Düsseldorf, Alemania) y un Ultra-Turrax para dar una emulsión al 20 %, aunque de duración en almacenamiento limitada.

5 Como fotoiniciador, se usó Irgacure 819 DW al 2,0 % en todas las pruebas. El EVA se limpió con agua. La aplicación y el secado fueron como se describe anteriormente; la irradiación fue a una intensidad máxima de 150 mW/cm² a una dosis de 550 mJ/cm². Seguido de la unión al cuero como se describe anteriormente, sin activación por separado de la tira de EVA.

Las pruebas 19 - 23 muestran que la combinación de PUD y monómero da buenos resultados en un amplio intervalo de concentraciones, pero las cantidades inferiores a 15 g son insuficientes. El monómero solo [24 (V)] no da una buena unión.

10

Tabla de pruebas 4: Sustratos diferentes

Ejemplo	Dispersión				Sustrato	Prueba de tracción
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		Material rasgado después de 3 días
25	XP 2682	200	TCDDA	19	EVA3	parcialmente
26	XP 2682	200	TCDDA	19	EVA1	sí
27	XP 2682	200	TCDDA	19	EVA2	sí
28	XP 2682	200	TCDDA	19	Caucho	sí
29 (V)	XP 2682	200	-	-	EVA3	no
30 (V)	XP 2682	200	-	-	EVA1	no
31 (V)	XP 2682	200	-	-	EVA2	no
32 (V)	XP 2682	200	-	-	Caucho	no

15 Como fotoiniciador, se usó Irgacure 819 DW al 2,0 % en todas las pruebas. El EVA se limpió con agua. La aplicación y el secado fueron como se describe anteriormente; la irradiación fue a una intensidad máxima de 150 mW/cm² a una dosis de 550 mJ/cm². Seguido de la unión al cuero como se describe anteriormente, sin activación por separado de la tira de EVA.

ES 2 503 615 T3

Las pruebas 25 - 28 muestran que una dispersión de acuerdo con la invención usando el procedimiento de acuerdo con la invención da buenas uniones sobre varios sustratos, mientras que en las pruebas de comparación 29 (V) - 32 (V), sin porción curable por UV en la dispersión, no se logra una unión suficiente.

5 La prueba 26 se repitió y se comparó con la prueba 27, activando la tira EVA, además de la tira de cuero, a 65 °C en un horno de aire circulante justo antes de la unión. Todos los demás parámetros de prueba se mantuvieron sin cambios. En ambas pruebas, la prueba de tracción dio lugar al rasgado del material después de 3 días.

REIVINDICACIONES

1. Una dispersión de base acuosa, que contiene
 el 30,0 – 94,9 % en peso de al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano,
- 5 el 5,0 – 60,0 % en peso de al menos un monómero que puede polimerizar por polimerización por radicales,
 el 0,1 – 10,0 % en peso de al menos uno fotoiniciador y
 opcionalmente, el 0,5 – 15,0 % en peso de al menos un agente de reticulación,
- 10 en la que las cifras en porcentaje en peso se refieren al contenido en sólidos y suman un total de 100, **caracterizada porque**, cuando se mide por DSC según la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, el polímero tiene un máximo de fusión correspondiente a una entalpía de fusión > 3 J/g.
2. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la dispersión contiene del 50 al 90 % en peso de al menos un polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano.
- 15 3. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la dispersión contiene del 8 al 40 % en peso de al menos un monómero que puede polimerizar mediante polimerización por radicales.
4. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** la dispersión contiene del 0,5 al 8 % en peso de al menos un fotoiniciador.
- 20 5. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano, cuando se mide mediante DSC de acuerdo con la norma DIN 65467 a una velocidad de calentamiento de 20 K/min, tiene un máximo de fusión que corresponde a una entalpía de fusión de > 15 J/g.
- 25 6. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el polímero seleccionado del grupo que comprende poliuretanos, poliureas y poliureas de poliuretano, tiene dobles enlaces etilénicamente insaturados.
7. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el monómero que puede polimerizar mediante polimerización por radicales está seleccionado del grupo que comprende ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ésteres de ácido crotonico, éteres vinílicos, ésteres vinílicos y compuestos vinilaromáticos.
- 30 8. Una dispersión de base acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** el monómero que puede polimerizar mediante polimerización por radicales incluye grupos aromáticos o cicloalifáticos.
9. Uso de una dispersión de base acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8, como adhesivo que se puede activar por calor.
- 35 10. Un procedimiento para unir artículos, que incluye al menos las siguientes etapas:
 I) recubrir un artículo con una dispersión de base acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8;
 II) eliminar agua;
 III) irradiar con radiación actínica;
 IV) simultáneamente con, o después de, III), introducir calor en la película irradiada; y
 40 V) poner el artículo en contacto consigo mismo o con otro artículo.
11. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el otro artículo de la etapa V) también está recubierto con una dispersión de base acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8 o con otro adhesivo que se activa con calor.
- 45 12. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el artículo no se ha tratado con un imprimador antes de recubrirlo con una dispersión de base acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el artículo no se ha pretratado con un plasma o con ozono antes de recubrirlo con una dispersión de base acuosa de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 1 a 8.

- 5
14. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** el artículo contiene un material seleccionado del grupo que comprende copolímeros de etileno y acetato de vinilo, caucho tal como SBR (caucho de estireno/butadieno), NBR (caucho de nitrilo/butadieno), TR (caucho termoplástico), caucho natural, EPDM (caucho de etileno/propileno/dieno), poliolefinas y otros materiales termoplásticos y mezclas de los mismos.
15. Artículos unidos obtenidos de acuerdo con las reivindicaciones 10 a 14.