

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 522 268**

51 Int. Cl.:

<b>C08G 18/08</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/12</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/67</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/72</b>	(2006.01)
<b>C09J 175/16</b>	(2006.01)
<b>A43B 13/32</b>	(2006.01)
<b>C08J 5/12</b>	(2006.01)
<b>C08G 18/75</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.11.2011 E 11785423 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.08.2014 EP 2643375**

54 Título: **Uso de dispersiones acuosas como imprimaciones**

30 Prioridad:

**26.11.2010 WO PCT/CN2010/001898**  
**11.03.2011 EP 11157800**

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

**14.11.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ARNDT, WOLFGANG;**  
**LÜHMANN, ERHARD;**  
**SOMMER, STEFAN;**  
**WEIKARD, JAN;**  
**BAI, LUCY;**  
**SUM, JANE y**  
**ZHAO, HENRY**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 522 268 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 dispersiones acuosas como imprimaciones

La presente invención se refiere un procedimiento de unión de artículos usando imprimaciones acuosas reactivas con UV para el revestimiento de sustratos basados en copolímeros de etileno y acetato de vinilo (copolímeros de EVA) o caucho.

Los adhesivos activables por calor basados en dispersiones acuosas de polímeros se están extendiendo incesantemente debido a que se pueden usar para producir sencilla y rápidamente capas adhesivas delgadas sin que se liberen en el procedimiento cantidades considerables de compuestos orgánicos volátiles tales como disolventes. En particular, las dispersiones de poliuretano cumplen las demandas más altas con respecto a la capacidad de carga de las uniones adhesivas que se producen. La activación por calor conduce a la fusión de los polímeros de poliuretano cristalinos o semicristalinos, que se vuelven pegajosos y cristalizan de nuevo después de la unión y por lo tanto contribuyen a la resistencia de la unión.

Sin embargo, las dispersiones acuosas de poliuretano tienen la desventaja de que no se adhieren o solo se adhieren insatisfactoriamente a diversos materiales que se usan frecuentemente, por ejemplo, en la fabricación de calzado como suelas o entresuelas. Para mejorar la adhesión, se pretratan los materiales que se van a revestir, por ejemplo mediante tratamiento con cloro u ozono, irradiación de plasma o tratamiento con imprimaciones agresivas que contienen disolventes orgánicos en combinación con irradiación UV [J. Adhesion Sci. Technol., Vol. 19, No. 1, pp. 19-40, 2005].

El documento de Patente EP 2 105 452 describe una composición acuosa de poliuretano que contiene una resina acuosa de uretano, un monómero etilénicamente insaturado y un fotoiniciador para su uso como revestimiento, adhesivo, imprimación o tinta.

El documento de Patente WO 97/19121 se refiere a una composición acuosa que comprende una resina de uretano, un monómero etilénicamente insaturado y un iniciador activado por calor. La composición se puede usar como revestimiento, imprimación o adhesivo en particular en el campo del calzado deportivo.

Todos estos procedimientos requieren el uso de etapas de procedimiento o dispositivos complejos y/o productos químicos tóxicos o perjudiciales. Se conocen lacas acuosas que se basan en dispersiones de poliuretano y se curan mediante secado térmico y luz UV, por ejemplo, en el documento DE-A 100 38 958. Sin embargo, estos productos se usan preferentemente sobre sustratos porosos y absorbentes tales como madera. No se describe una adhesión inusualmente buena a materiales plásticos - en particular a copolímeros de EVA que tienen un contenido bajo de acetato de vinilo o a caucho - para las lacas acuosas que se curan por medio de luz UV.

Por lo tanto, un objeto de la presente invención fue proporcionar un procedimiento para la unión de artículos que permitiera que se usaran como imprimaciones dispersiones acuosas que contuvieran al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretanos-poliureas, sin la necesidad de usar sustancias tóxicas o perjudiciales.

Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante la combinación de monómeros etilénicamente insaturados que se pueden polimerizar usando luz UV con dispersiones de poliuretano que pueden portar asimismo grupos polimerizables con UV, es posible preparar imprimaciones que, después del secado y de la irradiación UV, se adhieren bien a sustratos tales como, por ejemplo, copolímeros de EVA y caucho sin el uso de disolventes orgánicos.

Por lo tanto, la presente invención implica un procedimiento de unión de artículos que comprende compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en copolímeros de etileno acetato de vinilo, caucho, poliolefinas y las mezclas de los mismos, que comprende al menos las siguientes etapas

I) revestir un artículo con una dispersión acuosa que comprende

- a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretanos-poliureas,
- b) al menos un compuesto etilénicamente insaturado y
- c) al menos un fotoiniciador como imprimación;

II) retirar el agua;

III) irradiar con radiación actínica;

IV) revestir el artículo con un adhesivo;

V) retirar el agua;

VI) poner en contacto el artículo consigo mismo o con un artículo adicional que se ha tratado opcionalmente de acuerdo con las etapas del procedimiento I) a V) o IV) a V).

En principio, la imprimación de acuerdo con la invención es adecuada para cualquier sustrato que se vaya a unir. Se usa en particular con sustratos a los que los adhesivos acuosos convencionales activables por calor se adhieren solo insatisfactoriamente y cuyas propiedades superficiales se modifican por la imprimación de modo que los

adhesivos mencionados se adhieren bien. Son ejemplos copolímero de etileno y acetato de vinilo (EVA), por ejemplo Phylon<sup>®</sup>, EVA moldeado por compresión, y EVA troquelado, 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 Preferentemente, el sustrato es un sustrato seleccionado entre el grupo que consiste en copolímeros de etileno y acetato de vinilo y caucho. De forma particularmente preferente, el sustrato es un copolímero de etileno y acetato de vinilo. Se da la preferencia más particular a un sustrato que contiene EVA, teniendo el EVA un contenido de acetato de vinilo preferentemente en el intervalo de un 8 a un 28% en peso, de forma particularmente preferente de un 14 a un 22% en peso de acetato de vinilo.

10 La imprimación acuosa contiene al menos un polímero seleccionado entre el grupo de poliuretanos, poliureas o poliuretano-poliureas. Los polímeros correspondientes se conocen en forma de dispersiones acuosas y están disponibles a escala industrial. Generalmente se denominan dispersiones de poliuretano (PUD).

Los polímeros de poliuretano, poliurea y poliuretano-poliurea contienen como componentes de extensión de cadena:

(A) al menos un componente de diol y/o poliol

15 (B) al menos un componente de di y/o poliisocianato

(C) al menos un componente que contiene al menos un grupo hidrofílicante

(D) opcionalmente compuestos con funcionalidad mono, di y/o triamino y/o con funcionalidad hidroxiamino y

(E) opcionalmente otros compuestos reactivos con isocianato.

20 Los componentes de diol y/o poliol A) adecuados son compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivo frente a isocianatos y un peso molecular promedio preferentemente de 62 a 18.000 g/mol, de forma particularmente preferente de 62 a 4.000 g/mol. Son ejemplos de componentes de extensión de cadena adecuados poliéteres, poliésteres, policarbonatos, polilactonas y poliamidas. Los polioles A) preferentes contienen preferentemente de 2 a 4, de forma particularmente preferente de 2 a 3 grupos hidroxilo, de la forma más particularmente preferente 2 grupos hidroxilo. También son adecuadas las mezclas de diversos compuestos de ese tipo.

25 Se tienen en cuenta como poliésteres, en particular polidialciloésteres lineales o también poliésteres débilmente ramificados, como los que se pueden preparar de forma conocida a partir de ácidos di o policarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos tales como, por ejemplo, ácido succínico, metilsuccínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azeláico, sebáico, 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, por ejemplo, etanodiol, di, tri, y tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di, tri, y 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-dimetilolciclohexano, 1,8-octanodiol, 1,10-decanodiol, 1,12-dodecanodiol o mezclas de los mismos, opcionalmente con el uso concomitante de polioles de mayor funcionalidad, tales como trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Como alcoholes polihidroxílicos para la preparación de los poliésteres también existen compuestos di y polihidroxílicos cicloalifáticos y/o aromáticos de origen natural adecuados. En lugar del ácido policarboxílico libre, también se pueden usar para preparar los poliésteres los anhídridos del ácido policarboxílico correspondiente o los ésteres de alcoholes inferiores de los ácidos policarboxílicos correspondientes o las mezclas de los mismos.

40 Los poliésteres también pueden ser, por supuesto, homopolímeros o polímeros mixtos de lactonas, que se obtienen preferentemente por adición de lactonas o mezclas de lactonas, tales como butirrolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y/o metil- $\epsilon$ -caprolactona, a moléculas iniciadoras difuncionales y/o de mayor funcionalidad adecuadas, tales como, por ejemplo, los alcoholes polihidroxílicos de bajo peso molecular mencionados anteriormente, como componentes de extensión de cadena para poliésteres. Son preferentes los polímeros de  $\epsilon$ -caprolactona correspondientes.

45 Los policarbonatos que contienen grupos hidroxilo también se tienen en cuenta como componentes polihidroxílicos A), por ejemplo los que se pueden preparar por reacción de dioles, tales como 1,4-butanodiol y/o 1,6-hexanodiol, con carbonatos de diarilo, tales como, por ejemplo, carbonato de difenilo, carbonatos de dialquilo, tales como, por ejemplo, carbonato de dimetilo, o fosgeno. El uso al menos parcial de policarbonatos que contienen grupos hidroxilo permite que mejore la estabilidad hidrolítica de los adhesivos de dispersiones de poliuretano o de poliuretano-urea.

50 Son adecuados como poliésteres, por ejemplo, los productos de poliadición de óxidos de estireno, óxido de etileno, óxido de propileno, tetrahidrofurano, óxido de butileno, epiclorohidrina, y sus productos mixtos de adición y de injerto, así como los poliésteres obtenidos por condensación de alcoholes polihidroxílicos o mezclas de los mismos y los obtenidos por alcoxilación de alcoholes polihidroxílicos, aminas y aminoalcoholes. Los poliésteres adecuados como componentes de extensión de cadena A) son los homopolímeros, polímeros mixtos y polímeros de injerto de óxido

de propileno y de óxido de etileno, que se obtienen mediante la adición de los epóxidos mencionados a dioles o trioles de bajo peso molecular, como se ha mencionado anteriormente para los componentes de extensión de cadena de poliolésteres, o a polioles de bajo peso molecular de mayor funcionalidad, tales como, por ejemplo, pentaeritritol o azúcares, o a agua.

- 5 Asimismo, son componentes A) adecuados dioles, trioles y/o tetraoles de bajo peso molecular, tales como, por ejemplo, etanodiol, di, tri y tetraetilenglicol, 1,2-propanodiol, di, tri, y 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, neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,4-, 1,3-, y 1,2-dihidroxibenceno o 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano (bisfenol A), TCD-diol, trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, o mezclas de los mismos, opcionalmente con el uso concomitante de dioles o trioles adicionales que no se han mencionado.

También se pueden usar como polioles los productos de reacción de los polioles mencionados, en particular de los polioles de bajo peso molecular, con óxido de etileno y/o óxido de propileno.

- 15 Los componentes A) de bajo peso molecular tienen un peso molecular preferentemente de 62 a 400 g/mol y se usan preferentemente en combinación con los poliolésteres, polilactonas, poliéteres y/o policarbonatos descritos anteriormente.

El componente de poliol A) está presente en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades preferentemente de un 20 a un 95% en peso, de forma particularmente preferente de un 30 a un 90% en peso y de la forma más particularmente preferente de un 65 a un 90% en peso.

- 20 Son adecuados como componente B) cualquier compuesto orgánico deseado que contenga al menos dos grupos isocianato libres por molécula. Se da preferencia al uso de diisocianatos  $Y(NCO)_2$ , en los que Y representa un radical de hidrocarburo alifático divalente que tiene de 4 a 12 átomos de carbono, un radical hidrocarburo cicloalifático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono, un radical de hidrocarburo aromático divalente que tiene de 6 a 15 átomos de carbono o un radical de hidrocarburo aralifático divalente que tiene de 7 a 15 átomos de carbono.
- 25 Son ejemplos de tales diisocianatos que se van a usar preferentemente tetrametilendiisocianato, metilpentametilendiisocianato, hexametilendiisocianato, dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= IPDI, isoforondiisocianato), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 4,4'-diisocianato-diciclohexilpropano-(2,2), 1,4-diisocianatobenceno, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, tetrametilxililendiisocianato, p-xililendiisocianato, p-isopropilendiisocianato, así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

- Además de estos diisocianatos sencillos, también son adecuados los poliisocianatos que contienen heteroátomos en el radical que une los grupos isocianato y/o que tiene una funcionalidad de más de 2 grupos isocianato por molécula. Los primeros son, por ejemplo, poliisocianatos compuestos de al menos dos diisocianatos y que tienen una estructura de uretdiona, isocianurato, uretano, alofanato, biuret, carbodiimida, iminooxadiazinadiona y/o oxadiazinatriona, preparados por modificación de diisocianatos sencillos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos. Se puede mencionar 4-isocianatometil-1,8-octano-diisocianato (nonanotriisocianato) como ejemplo de un poliisocianato sin modificar que tiene más de 2 grupos isocianato por molécula.

- Los diisocianatos B) preferentes son hexametilendiisocianato (= HDI), dodecametilendiisocianato, 1,4-diisocianato-ciclohexano, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano (= IPDI), 4,4'-diisocianato-diciclohexilmetano, 2,4-diisocianatotolueno, 2,6-diisocianatotolueno, 4,4'-diisocianato-difenilmetano, 2,2'- y 2,4'-diisocianatodifenilmetano, así como las mezclas constituidas por estos compuestos.

Los componentes B) particularmente preferentes son hexametilendiisocianato y 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometil-ciclohexano.

- El componente B) está presente en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades de un 5 a un 60% en peso, preferentemente de un 6 a un 45% en peso y de forma particularmente preferente en cantidades de un 7 a un 25% en peso.

- Los componentes C) adecuados son, por ejemplo, componentes que contienen grupos sulfonato o carboxilato, tales como, por ejemplo, diamino compuestos y dihidroxi compuestos que portan adicionalmente grupos sulfonato y/o carboxilato, tales como, por ejemplo, las sales de sodio, litio, potasio, y amina terciaria del ácido N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfónico, del ácido N-(3-aminopropil)-2-aminoetanosulfónico, del ácido N-(3-aminopropil)-3-aminopropanosulfónico, del ácido N-(2-aminoetil)-3-aminopropanosulfónico, de los ácidos carboxílicos análogos, del ácido dimetilolpropiónico, del ácido dimetilolbutírico, y de los productos de reacción dentro del contexto de una adición de Michael de 1 mol de una diamina, tal como, por ejemplo, 1,2-etanodiamina o isoforonadiamina, con 2 moles de ácido acrílico o ácido maleico.

- Los ácidos se usan con frecuencia directamente en su forma de sal como sulfonato o carboxilato. Sin embargo, también es posible añadir una parte o todo el agente de neutralización necesario para la formación de la sal durante o después de la preparación de los poliuretanos.

- Las aminas terciarias que son particularmente adecuadas y preferentes para la formación de sales son, por ejemplo, trietilamina, dimetilciclohexilamina, etildiisopropilamina. También es posible usar otras aminas para la formación de sales, tales como, por ejemplo, amoniaco, dietanolamina, trietanolamina, dimetiletanolamina, metildietanolamina, aminometilpropanol y también las mezclas de las aminas mencionadas y también de otras aminas. Estas aminas no se añaden convenientemente hasta después de la formación del prepolímero.
- También es posible el uso de otros agentes de neutralización, tales como, por ejemplo, hidróxido de sodio, potasio, litio, o calcio, para los fines de neutralización.
- Otros componentes C) adecuados son poliéteres mono o difuncionales que tienen acción hidrofílica no iónica que se basan en polímeros de óxido de etileno o copolímeros de óxido de etileno/óxido de propileno iniciados sobre alcoholes o aminas, tales como, por ejemplo, poliéter LB 25 (Bayer MaterialScience AG; Alemania) o MPEG 750: metoxipoli(etilenglicol), de peso molecular 750 g/mol (por ejemplo, Pluriol® 750, BASF AG, Alemania).
- Los componentes C) preferentes son N-(2-aminoetil)-2-aminoetanosulfonato y las sales del ácido dimetilpropiónico y del ácido dimetilolbútrico.
- El componente C) está presente en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades preferentemente de un 0,1 a un 15% en peso, de forma particularmente preferente de un 0,5 a un 10% en peso, de la forma más particularmente preferente de un 0,8 a un 5% en peso y aún más preferentemente de un 0,9 a un 3,0% en peso.
- Los componentes D) adecuados son aminas mono, di, y trifuncionales y/o hidroxiaminas mono, di, y trifuncionales, tales como, por ejemplo, monoaminas primarias y/o secundarias alifáticas y/o alicíclicas, tales como etilamina, dietilamina, las propil y butilaminas isómeras, monoaminas superiores lineales alifáticas y monoaminas cicloalifáticas, tales como ciclohexilamina. Ejemplos adicionales son aminoalcoholes, es decir compuestos que contienen grupos amino e hidroxilo en una molécula, tales como, por ejemplo, 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. Ejemplos adicionales son diaminas y triaminas, tales como, por ejemplo, 1,2-etanodiamina, 1,6-hexametilendiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano (isoforonadiazina), piperazina, 1,4-diaminociclohexano, bis-(4-aminociclohexil)-metano y dietilendiamina. También son adecuados la dihidrazida, la hidrazina y el hidrato de hidrazina del ácido adípico. Por supuesto, también se pueden usar mezclas de varios de los compuestos D) mencionados, opcionalmente en combinación con compuestos D) que no se han mencionado.
- Los componentes D) preferentes son 1,2-etanodiamina, 1-amino-3,3,5-trimetil-5-aminometil-ciclohexano, dietilendiamina, dietanolamina, etanolamina, N-(2-hidroxi-etil)-etilendiamina y N,N-bis(2-hidroxi-etil)-etilendiamina.
- Los componentes D) sirven preferentemente, como extensores de cadena, para conseguir mayores pesos moleculares o, como compuestos monofuncionales, para limitar los pesos moleculares y/o opcionalmente incorporar adicionalmente otros grupos reactivos, tales como, por ejemplo, grupos hidroxilo libres, como sitios de reticulación adicionales.
- El componente D) está presente en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades preferentemente de 0 a un 10% en peso, de forma particularmente preferente de 0 a un 5% en peso y de la forma más particularmente preferente en cantidades de un 0,2 a un 3% en peso.
- Los componentes E) que opcionalmente se van a usar concomitantemente pueden ser, por ejemplo, monoalcoholes alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos que tienen de 2 a 22 átomos de carbono, tales como etanol, butanol, hexanol, ciclohexanol, isobutanol, alcohol bencílico, alcohol estearílico, 2-etiletanol, y agentes bloqueantes que son convencionales para los grupos isocianato y se pueden retirar de nuevo a temperaturas elevadas, tales como, por ejemplo, butanonoxima, dimetilpirazol, caprolactama, ésteres malónicos, triazol, dimetiltriazol, terc-butil-bencilamina, y ésteres de ciclopentanocarboxietilo.
- Los componentes E) pueden estar presentes en el poliuretano de acuerdo con la invención en cantidades preferentemente de 0 a un 20% en peso, lo más preferentemente de 0 a un 10% en peso.
- El uso concomitante del componente E) puede conducir, por ejemplo, a dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención que contienen grupos reactivos adicionales además de los grupos reactivos carboxilo, lo que permite, por ejemplo, el uso de diferentes mecanismos de reticulación (curado doble) para conseguir propiedades especiales, tales como, por ejemplo, un curado en dos etapas, opcionalmente escalonado y una densidad de reticulación particularmente alta.
- En una realización preferente de la presente invención, la imprimación contiene al menos un polímero de poliuretano o de poliuretano-poliurea cristalino o semicristalino.
- Cristalino o semicristalino significa en este contexto que en la medición por DSC de acuerdo con la norma DIN 65467 con una velocidad de calentamiento de 20 K/min, el polímero presenta un pico de fusión que corresponde a una entalpía de fusión > 3 J/g, preferentemente > 15 J/g, de forma particularmente preferente > 30 J/g, de forma lo más particularmente preferente > 50 J/g. El pico de fusión está causado por la fusión de las estructuras parciales

regulares del polímero.

- Los polímeros de poliuretano o de poliuretano-poliurea cristalinos o semicristalinos contienen preferentemente poliolésteres A) difuncionales o de mayor funcionalidad basados en ácidos dicarboxílicos lineales y/o sus derivados, tales como anhídridos, ésteres o cloruros de ácido, y polioles alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados. Se da una preferencia particular a los ácidos dicarboxílicos seleccionados entre el grupo que consiste en ácido adípico, ácido succínico, ácido sebácico y ácido dodecanodioico; el ácido adípico es el más particularmente preferente como componente A). Estos se usan en cantidades de al menos un 80% en moles, preferentemente de un 85 a un 100% en moles, de forma particularmente preferente de un 90 a un 100% en moles, en base a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.
- 5 Se pueden usar opcionalmente otros ácidos dicarboxílicos alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos concomitantemente. Los ejemplos de tales ácidos dicarboxílicos son ácido glutárico, ácido azeláico, ácido 1,4-, 1,3- o 1,2-ciclohexanodicarboxílico, ácido tereftálico o ácido isoftálico. Estos se usan en cantidades que no exceden un 20% en moles, preferentemente de 0 a un 15% en moles, de forma particularmente preferente de 0 a un 10% en moles, en base a la cantidad total de todos los ácidos carboxílicos.
- 10 Los componentes de poliol preferentes para los poliésteres A) están seleccionados entre el grupo que consiste en monoetilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol y neopentil glicol; 1,4-butanodiol y 1,6-hexanodiol son particularmente preferentes como componente de poliol, y 1,4-butanodiol es el más particularmente preferente. Estos se usan en cantidades preferentemente de al menos un 80% en moles, de forma particularmente preferente de un 90 a un 100% en moles, en base a la cantidad total de todos los polioles.
- 15 Se pueden usar opcionalmente otros polioles alifáticos o cicloalifáticos, lineales o ramificados concomitantemente. Son ejemplos de tales polioles dietilenglicol, ácido hidroxipiválico neopentil glicol, ciclohexanodimetanol, 1,5-pentanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,9-nonanodiol, trimetilolpropano, glicerol o pentaeritritol. Estos se usan en cantidades que no exceden preferentemente un 20% en moles, de forma particularmente preferente de 0 a un 10% en moles, en base a la cantidad total de todos los polioles.
- 20 También son adecuadas las mezclas de dos o más de tales poliésteres A).
- 25 Se usan preferentemente los poliésteres A) basados en 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.
- Las dispersiones de poliuretano de acuerdo con la invención tienen contenidos de sólidos preferentemente de un 15 a un 70% en peso, de forma particularmente preferente de un 25 a un 60% en peso, de forma lo más particularmente preferente de un 30 a un 50% en peso. El valor de pH está preferentemente en el intervalo de 4 a 11, de forma particularmente preferente de 6 a 10.
- 30 Las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la invención se pueden preparar por reacción de los componentes A), B), opcionalmente C) y opcionalmente E) en una reacción en una o de dos etapas para obtener un prepolímero con funcionalidad isocianato, que reacciona posteriormente en una reacción de una o de dos etapas opcionalmente con el componente C) y opcionalmente D) y a continuación se dispersa en o con agua, siendo posible que parte o todo el disolvente usado concomitantemente se pueda retirar por destilación durante o después de la dispersión.
- 35 La preparación de las dispersiones acuosas de poliuretano o de poliuretano-urea de acuerdo con la invención se puede realizar en una o más etapas en fase homogénea o, en el caso de una reacción de múltiples etapas, en parte en fase dispersa. Cuando se ha realizado completa o parcialmente la poliadición, tiene lugar una etapa de dispersión, emulsión o disolución. A continuación se realiza opcionalmente una poliadición o modificación adicional en fase dispersa. Se pueden usar todos los procedimientos conocidos en la técnica anterior para la preparación, tales como los procedimientos de emulsión/fuerza de cizalla, acetona, mezcla de prepolímero, emulsión en masa fundida, cetimina y dispersión espontánea de sólidos o derivados de los mismos. Se puede encontrar un resumen de estos procedimientos en Methoden der organischen Chemie (Houben-Weilo, Erweiterungs- und Folgebände zur 4, Auflage, Volumen E20, H. Bartl y J. Falbe, Stuttgart, Nueva York, Thieme 1987, p. 1671-1682). Los procedimientos de emulsión en masa fundida, mezcla de prepolímero y acetona son preferentes. El procedimiento de acetona es particularmente preferente.
- 40 En principio, es posible pesar todos los componentes con funcionalidad hidroxilo, a continuación añadir todos los componentes con funcionalidad isocianato y hacer reaccionar la mezcla para obtener un poliuretano con funcionalidad isocianato, que a continuación reacciona con los componentes con funcionalidad amino. También es posible una preparación inversa, la introducción del componente de isocianato en un recipiente de reacción, la adición de los componentes con funcionalidad hidroxilo, la reacción para obtener el poliuretano y a continuación la reacción con los componentes con funcionalidad amino para obtener el producto final.
- 45 Habitualmente, se colocan en un reactor todos o algunos de los componentes con funcionalidad hidroxilo A), opcionalmente C) y opcionalmente E) para la preparación de un prepolímero de poliuretano, opcionalmente diluidos con un disolvente que es miscible en agua pero inerte hacia los grupos isocianato, y a continuación se
- 55

- homogeneizan. A continuación se administra el componente B) de la temperatura ambiente a 120 °C, y se prepara un poliuretano con funcionalidad isocianato. Esta reacción puede tener lugar en una etapa o en varias etapas. Se puede realizar una reacción en una etapa, por ejemplo, colocando un componente C) y/o E) en un reactor y, después de la reacción con el componente con funcionalidad isocianato B), añadiendo un componente A), que a continuación es capaz de reaccionar completamente con algunos de los grupos isocianato todavía presentes.
- Los disolventes adecuados son, por ejemplo, acetona, metil isobutil cetona, butanona, tetrahidrofurano, dioxano, acetonitrilo, dipropilenglicol dimetil éter y 1-metil-2-pirrolidona, que se pueden añadir no solo al comienzo de la preparación sino también opcionalmente, en porciones, más adelante. La acetona y la butanona son preferentes. Es posible realizar la reacción a presión normal o a presión elevada.
- Para la preparación del prepolímero, las cantidades de los componentes con funcionalidad hidroxilo y opcionalmente con funcionalidad amino usados son tales que resulta un índice de isocianato preferentemente de 1,05 a 2,5, de forma particularmente preferente de 1,15 a 1,95, de forma lo más particularmente preferente de 1,2 a 1,7.
- La reacción adicional, la denominada extensión de cadena, del prepolímero con funcionalidad isocianato con componentes D) y opcionalmente C) adicionales con funcionalidad hidroxilo y/o amino, preferentemente solo con funcionalidad amino, se realiza de tal manera que se selecciona un grado de reacción preferentemente de un 25 a un 150%, de forma particularmente preferente de un 40 a un 85%, de grupos hidroxilo y/o amino, en base a un 100% de grupos isocianato.
- En el caso de grados de reacción superiores a un 100%, que son posibles pero menos preferentes, es apropiado hacer reaccionar en primer lugar todos los componentes que son monofuncionales en el sentido de la reacción de adición de isocianato con el prepolímero y a continuación usar los componentes de extensión de cadena difuncionales o de mayor funcionalidad para obtener una incorporación de todas las moléculas de extensión de cadena tan completa como sea posible.
- El grado de reacción se controla habitualmente siguiendo el contenido de NCO de la mezcla de reacción. Para este fin, se pueden realizar tanto mediciones espectroscópicas, por ejemplo espectros de infrarrojo o de infrarrojo cercano, o la determinación del índice de refracción, como análisis químicos, tales como titulaciones de muestras extraídas.
- Para acelerar la reacción de adición de isocianato, se pueden usar catalizadores convencionales como conocen los expertos en la materia para la aceleración de la reacción de NCO-OH. Son ejemplos 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.
- La extensión de cadena del prepolímero con funcionalidad isocianato con el componente D) y opcionalmente C) se puede realizar antes de la dispersión, durante la dispersión o después de la dispersión. Preferentemente, la extensión de cadena tiene lugar antes de la dispersión. Si se usa el componente C) como componente de extensión de cadena, es esencial la extensión de cadena con ese componente antes de la etapa de dispersión.
- La extensión de cadena se realiza habitualmente a temperaturas de 10 a 100 °C, preferentemente de 25 a 60 °C.
- El término de extensión de cadena dentro del ámbito de la presente invención también incluye opcionalmente las reacciones de componentes monofuncionales D) que, debido a su monofuncionalidad, actúan como terminadores de cadena y por lo tanto no conducen a un aumento sino a una limitación del peso molecular.
- Los componentes de la extensión de cadena se pueden diluir con disolventes orgánicos y/o con agua cuando se añaden a la mezcla de reacción. Se pueden añadir en sucesión en cualquier secuencia deseada o simultáneamente mediante la adición de una mezcla.
- Para preparar la dispersión de poliuretano, el prepolímero, opcionalmente con una fuerte cizalla, tal como, por ejemplo, agitación vigorosa, se introduce en el agua de dispersión o, por el contrario, el agua de dispersión se agita en el prepolímero. A continuación se puede realizar la extensión de cadena si todavía no hubiera tenido lugar en la fase homogénea.
- Durante y/o después de la dispersión, se puede retirar por destilación el disolvente orgánico, por ejemplo acetona, que se hubiera usado opcionalmente.
- Un procedimiento de preparación preferente es el que se describe a continuación:
- El componente A), opcionalmente el componente C) y opcionalmente el componente E) y opcionalmente disolvente se colocan en un reactor y se calientan de 20 a 100 °C. Se administra el componente B) tan rápido como sea posible, con agitación. Usando el calor de la reacción, la mezcla de reacción se agita de 40 a 150 °C hasta que el contenido de isocianato alcance o sea ligeramente inferior al valor teórico. Se puede añadir opcionalmente un catalizador. A continuación, la mezcla se diluye hasta un contenido de sólidos de un 25 a un 95% en peso, preferentemente de un 35 a un 80% en peso, mediante la adición de disolvente, y a continuación

se realiza la extensión de cadena mediante la adición del componente D) diluido con agua y/o disolvente, opcionalmente junto con un componente C), de 30 a 120 °C. Después de un periodo de reacción de 2 a 60 minutos, se realiza la dispersión mediante la adición de agua destilada o mediante la transferencia al seno de agua destilada en un matraz, y parte o todo el disolvente usado se retira por destilación durante o después de la etapa de dispersión.

Las dispersiones de acuerdo con la invención se pueden usar por sí mismas o en combinación con aglutinantes, sustancias auxiliares y aditivos conocidos en la tecnología del revestimiento y los adhesivos, en particular emulsionantes y fotoestabilizadores, tales como absorbentes de UV y aminas impedidas estéricamente (HALS), también antioxidantes, cargas y sustancias auxiliares, por ejemplo agentes antisedimentantes, agentes antiespumantes y/o humectantes, mejoradores de flujo, diluyentes de reactivo, plastificantes, agentes de neutralización, catalizadores, disolventes auxiliares y/o espesantes, y aditivos tales como, por ejemplo, pigmentos, colorantes o agentes matificantes. También se pueden añadir pegamentos.

Los aditivos se pueden añadir a los productos de acuerdo con la invención inmediatamente antes de su procesamiento. Sin embargo, también es posible añadir al menos alguno de los aditivos antes de o durante la dispersión del aglutinante.

La selección y la adición dosificada de estas sustancias, que se pueden añadir a los componentes individuales y/o a la mezcla en su conjunto, se conoce en principio por los expertos en la materia y se puede determinar y ajustar a la aplicación específica sin una inversión excesiva por medio de ensayos preliminares sencillos.

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

Los fotoiniciadores son compuestos disponibles en el mercado conocidos por sí mismos, haciéndose una distinción entre iniciadores unimoleculares (tipo I) y bimoleculares (tipo II). Los sistemas de tipo I son, por ejemplo, compuestos cetónicos aromáticos, tales como benzofenonas, en combinación con aminas terciarias, alquilbenzofenonas, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona (cetona de Michler), antrona y benzofenonas halogenadas o mezclas de los tipos mencionados. También son adecuados los 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, ésteres del ácido fenilgloxílico, canfoquinona,  $\alpha$ -aminoalquilfenonas,  $\alpha,\alpha$ -dialcoxiacetofenonas y  $\alpha$ -hidroxialquilfenonas. También puede ser ventajoso el uso de mezclas de estos compuestos. Los iniciadores adecuados se obtienen comercialmente, por ejemplo con el nombre comercial Irgacure<sup>®</sup> y Darocur<sup>®</sup> (Ciba, Basel, CH) y Esacure<sup>®</sup> (Fratelli Lamberti, Adalate, IT).

Los fotoiniciadores se usan en concentraciones que conocen los expertos en la materia y/o se pueden determinar opcionalmente en ensayos preliminares sencillos. Se va a dar una consideración particular a la longitud de onda, intensidad y dosis de radiación UV y al contenido de oxígeno con respecto a la imprimación en la irradiación. Se da preferencia a concentraciones de un 0,1% en peso a un 10% en peso, de forma particularmente preferente de un 1,0% en peso a un 4,5% en peso, en cada caso en base al contenido de sólidos de la imprimación.

En una realización alternativa, el polímero de poliuretano, poliurea o poliuretano-poliurea contiene dobles enlaces etilénicamente insaturados. La incorporación de estos grupos en el polímero se efectúa preferentemente a través del uso proporcionado de componentes con funcionalidad hidroxilo A), C) o E) que contienen grupos acrilato y/o metacrilato [denominados (met)acrilato en lo sucesivo en el presente documento] en la preparación de los polímeros. Los (met)acrilatos con funcionalidad hidroxilo preferentes están seleccionados entre el grupo que consiste en (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 polialquileño, mono(met)acrilatos de poli( $\epsilon$ -caprolactona), tales como Pemcure<sup>®</sup> 12A (Cognis, Düsseldorf, DE), (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxi-2,2-dimetilpropilo, y los ésteres parciales del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico de alcoholes polihidroxílicos tales como trimetilolpropano, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol, sorbitol, trimetilolpropano etoxilado, propoxilado o alcoxilado, glicerol, pentaeritritol, dipentaeritritol o mezclas comerciales de los mismos. Los ésteres de monoalcoholes del ácido acrílico son particularmente preferentes. También son adecuados los alcoholes que se pueden obtener a partir de la reacción de ácidos que contienen dobles enlaces con compuestos monoméricos de epóxido que contienen opcionalmente dobles enlaces, por ejemplo los productos de reacción del ácido (met)acrílico con (met)acrilato de glicidilo o el éster de glicidilo del ácido versático.

Además es posible usar compuestos insaturados oligoméricos o poliméricos reactivos con isocianato que contienen grupos (met)acrilato, en sí mismos o en combinación con los compuestos monoméricos mencionados anteriormente. Se da preferencia al uso de acrilatos de poliéster que contienen grupos hidroxilo que tienen un contenido de OH de  $\geq 30$  mg KOH/g a  $\leq 300$  mg KOH/g, de forma particularmente preferente de  $\geq 60$  mg KOH/g a  $\leq 200$  mg KOH/g, de forma lo más particularmente preferente de  $\geq 70$  mg KOH/g a  $\leq 120$  mg KOH/g. Se pueden usar un total de 7 grupos de constituyentes monoméricos en la preparación de los acrilatos de poliéster con funcionalidad hidroxilo:



- 5 1. (Ciclo)alcanodiolos tales como alcoholes dihidroxílicos que tienen grupos hidroxilo unidos (ciclo)alifáticamente con un peso molecular en el intervalo de  $\geq 62$  g/mol a  $\leq 286$  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, neopentil glicol, ciclohexano-1,4-dimetanol, 1,2- y 1,4-ciclohexanodiol, 2-etil-2-butilpropanodiol, dioles que contienen oxígeno de éter, tales como, por ejemplo, glicoles de dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, polietileno, polipropileno o polibutileno que tienen un peso molecular de  $\geq 200$  g/mol a  $\leq 4.000$  g/mol, preferentemente de  $\geq 300$  g/mol a  $\leq 2.000$  g/mol, de forma particularmente preferente de  $\geq 450$  g/mol a  $\leq 1.200$  g/mol. Se pueden usar asimismo como dioles los productos de reacción de los dioles mencionados anteriormente con  $\epsilon$ -caprolactona u otras lactonas.
- 10 2. Alcoholes trihidroxílicos y con mayor número de hidroxilos que tienen un peso molecular en el intervalo de  $\geq 92$  g/mol a  $\leq 254$  g/mol, tales como, por ejemplo, glicerol, trimetilolpropano, pentaeritritol, dipentaeritritol y sorbitol, o poliéteres iniciados en estos alcoholes, tales como, por ejemplo, el producto de reacción de 1 mol de trimetilolpropano con 4 moles de óxido de etileno.
- 15 3. Monoalcoholes tales como, por ejemplo, etanol, 1- y 2-propanol, 1- y 2-butanol, 1-hexanol, 2-etilhexanol, ciclohexanol y alcohol bencílico.
- 20 4. Ácidos dicarboxílicos que tienen un peso molecular en el intervalo de  $\geq 104$  g/mol a  $\leq 600$  g/mol y/o sus anhídridos, tales como, por ejemplo, ácido ftálico, anhídrido ftálico, ácido isoftálico, ácido tetrahidroftálico, anhídrido tetrahidroftálico, ácido hexahidroftálico, anhídrido hexahidroftálico, ácido ciclohexanodicarboxílico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido malónico, ácido succínico, anhídrido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecanodioico, o dímeros hidrogenados de ácidos grasos.
- 5 5. Ácidos carboxílicos de mayor funcionalidad o sus anhídridos, tales como, por ejemplo, ácido trimelítico y anhídrido trimelítico.
- 25 6. Ácidos monocarboxílicos, tales como, por ejemplo, ácido benzoico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido 2-etilhexanoico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido cáprico, ácido láurico, o ácidos grasos naturales y sintéticos.
7. Ácido acrílico, ácido metacrílico o dímero del ácido acrílico.

30 Los poliésteracrilatos que contienen grupos hidroxilo adecuados 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. También se pueden incorporar en tales acrilatos de poliéster grupos que tienen una acción de dispersión. Por lo tanto, se pueden usar proporcionalmente polietilenglicoles y/o metoxipolietilenglicoles como componente de alcohol. Los compuestos que se pueden mencionar incluyen, por ejemplo, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y sus copolímeros en bloque iniciados en alcohol, así como los monometiléteres de estos poliglicoles. Polietilenglicol 1500 y/o polietilenglicol 500 monometil éter son particularmente adecuados.

35 Además es posible hacer reaccionar algunos de los grupos carboxilo, en particular los del ácido (met)acrílico con mono, di o poliepóxidos después de la esterificación. Se da preferencia, por ejemplo, a los epóxidos (éteres de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol, butanodiol y/o trimetilolpropano o sus derivados etoxilados y/o propoxilados, monoméricos, oligoméricos o poliméricos. Esta reacción se puede usar en particular para aumentar el índice de OH del poliéster(met)acrilato debido a que se forma en cada caso un grupo OH en la reacción epóxido/ácido. El índice de ácido del producto resultante es preferentemente de  $\geq 0$  mg KOH/g a  $\leq 20$  mg KOH/g, de forma particularmente preferente de  $\geq 1$  mg KOH/g a  $\leq 10$  mg KOH/g y de forma lo más particularmente preferente de  $\geq 2$  mg KOH/g a  $\leq 5$  mg KOH/g. La reacción se cataliza preferentemente mediante catalizadores tales como trifenilfosfina, tioglicol, haluros de amonio y/o fosfonio, y/o compuestos de circonio o compuestos de estaño, tales como etilhexanoato de estaño(II).

40

45 Asimismo son preferentes los epoxi (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo que tienen contenidos de OH de  $\geq 20$  mg KOH/g a  $\leq 300$  mg KOH/g, de forma particularmente preferente de  $\geq 100$  mg KOH/g a  $\leq 280$  mg KOH/g, de forma lo más particularmente preferente de  $\geq 150$  mg KOH/g a  $\leq 250$  mg KOH/g, o poliuretano(met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo que tienen contenidos de OH preferentemente de  $\geq 20$  mg KOH/g a  $\leq 300$  mg KOH/g, de forma particularmente preferente de  $\geq 40$  mg KOH/g a  $\leq 150$  mg KOH/g, de forma lo más particularmente preferente de  $\geq 50$  mg KOH/g a  $\leq 100$  mg KOH/g, así como las mezclas de los mismos entre sí y las mezclas con poliésteres insaturados que contienen grupos hidroxilo así como las mezclas con poliéster(met)acrilatos o las mezclas de poliésteres que contienen grupos hidroxilo con poliéster(met)acrilatos. Los epoxi (met)acrilatos que contienen grupos hidroxilo se basan en particular en los productos de reacción del ácido acrílico y/o del ácido metacrílico con epóxidos (compuestos de glicidilo) de bisfenol A, bisfenol F, hexanodiol y/o butanodiol o sus derivados etoxilados y/o propoxilados, monoméricos, oligoméricos o poliméricos.

50

55 Los compuestos etilénicamente insaturados están seleccionados preferentemente entre el grupo que consiste en ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, ésteres del ácido crotónico, ésteres de vinilo, ésteres de vinilo y compuestos vinil aromáticos. Preferentemente, los compuestos etilénicamente insaturados contienen grupos

aromáticos o cicloalifáticos. Habitualmente tienen un peso molecular por debajo de 500 g/mol. Se da preferencia particular a los ésteres del ácido acrílico y metacrílico, en particular a los que tienen una funcionalidad de grupos de ácido acrílico y/o metacrílico [denominados "(met)acrilato" en lo sucesivo en el presente documento] de 2 o inferior. Los compuestos correspondientes se pueden usar en sí mismos o en una mezcla.

- 5 Los ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos que tienen de 1 a 20 átomos de carbono son, por ejemplo, laurato de vinilo, estearato de vinilo, propionato de vinilo, ésteres de vinilo del ácido versático, y acetato de vinilo. Los ejemplos de ésteres de vinilo que se pueden mencionar incluyen vinil metil éter o vinil isobutil éter. Los ésteres de vinilo de alcoholes que contienen de 1 a 4 átomos de carbono son preferentes. Se tienen en cuenta como compuestos vinil aromáticos viniltolueno, o- y p-metilestireno, o-butilestireno, 4-n-butilestireno, 4-n-decilestireno y preferentemente estireno.

10 Se da la mayor preferencia particular a compuestos etilénicamente insaturados que tienen un grupo cicloalifático o aromático. Tales compuestos etilénicamente insaturados están seleccionados, por ejemplo, entre el grupo que consiste en (met)acrilato de fenoxietilo, (met)acrilato de fenoxi(etoxi)n-etilo, (met)acrilato de etilo etoxilado de bisfenol A que tiene un grado medio de etoxilación  $n =$  de 0,1 a 4,0, (met)acrilato de ciclohexilo, los (met)acrilatos de terc-butilciclohexilo isómeros, (met)acrilato de norbornilo, isobornilo, dicitopentadienilo o tetrahidrofurfurilo, (met)acrilato de trimetilopropanoformal cíclico, di(met)acrilato de triclododecanodimetanol. Aún más preferentes son (met)acrilato de tetrahidrofurano, di(met)acrilato de triclododecanodimetanol y (met)acrilato de dicitopentadienilo.

15 El compuesto etilénicamente insaturado o la mezcla de compuestos etilénicamente insaturados se usa en cantidades de  $\geq 5,0\%$  en peso a  $\leq 50\%$  en peso, de forma particularmente preferente de  $\geq 10,0\%$  en peso a  $\leq 30,0\%$  en peso, en base al polímero.

20 La incorporación de los compuestos etilénicamente insaturados y del fotoiniciador se puede realizar de diversas maneras. Ambos se pueden incorporar solos o juntos en diversos puntos durante o después la preparación del polímero. Si se usan fotoiniciadores sólidos, el compuesto etilénicamente insaturado se puede usar preferentemente en primer lugar como disolvente para el fotoiniciador o fotoiniciadores. Es posible usar el compuesto etilénicamente insaturado y/o el fotoiniciador como disolvente en la preparación del polímero y para emulsionarlo en agua con el polímero. El procedimiento de mezcla y el procedimiento de dispersión fundida del prepolímero son adecuados en particular para usar compuesto etilénicamente insaturado y/o del fotoiniciador como disolvente y por lo tanto disminuir la viscosidad del fundido o de la solución polímero/prepolímero, que es ventajoso para la formación de la emulsión. Si los compuestos etilénicamente insaturados o el fotoiniciador tienen grupos funcionales que también reaccionan en la preparación del polímero, la adición del compuesto correspondiente puede tener lugar después de la síntesis del polímero.

25 Asimismo es posible, sin embargo, incorporar posteriormente los fotoiniciadores y/o el compuesto etilénicamente insaturado en la emulsión del polímero en agua. Son necesarias fuerzas de cizalla, que se pueden aplicar por medio de agitadores, dispersadores y mezcladoras, en particular mezcladoras estáticas. En términos de procedimiento, estos son procedimientos conocidos para la incorporación de líquidos hidrófobos o parcialmente hidrófilos en emulsiones de polímeros. Es posible, pero no preferente, ayudar a la incorporación por medio de sustancias auxiliares tales como emulsionantes o sustancias que son capaces de formar coloides protectores.

30 En una realización adicional es posible incorporar en la imprimación de acuerdo con la invención, en una cantidad secundaria, hasta un 30% en peso de polímeros adicionales, en particular polímeros que emulsionan o son emulsionables en agua. Los ejemplos son poliolefinas modificadas, menos preferentemente también poliolefinas halogenadas, acetatos o alcoholes de polivinilo, así como copolímeros de los mismos, poli(met)acrilatos y/o copolímeros de poliestireno y poli(met)acrilato.

35 Las imprimaciones de acuerdo con la invención pueden contener aditivos y/o sustancias auxiliares y/o disolventes convencionales en la tecnología de adhesivos, revestimientos de superficie, pinturas y tintas de impresión. Tales sustancias son en particular estabilizadores, agentes antienviejecimiento, fotoestabilizadores tales como absorbentes de UV y aminas impedidas estéricamente (HLAS), también antioxidantes así como sustancias auxiliares, por ejemplo agentes antisedimentantes, agentes antiespumantes y/o humectantes, mejoradores de flujo, plastificantes, antiestáticos, catalizadores y/o aditivos para el control de la reología, tales como espesantes, así como pigmentos y/o colorantes.

40 El uso de disolventes no es preferente y, si se usan, se hace en cantidades secundarias.

Se pueden usar como cargas, cargas minerales, opcionalmente también fibras de vidrio, negro de humo, materiales a nanoescala, tales como sol de sílice u óxidos de aluminio u otros óxidos metálicos, y nanotubos de carbono (por ejemplo Baytubes<sup>®</sup>, Bayer MaterialScience AG, Leverkusen).

45 La imprimación usada de acuerdo con la invención tiene preferentemente un contenido de sólidos de un 1 a un 75% en peso. El contenido de sólidos y la viscosidad de la imprimación se van a adaptar en particular al procedimiento de aplicación y a la capa de película deseada obtenida después del secado. El contenido de sólidos se puede ajustar dentro de amplios intervalos, en particular en el intervalo de un 3 a un 55% en peso, dependiendo de las sustancias usadas, mediante la preparación de una dispersión concentrada y diluyéndola posteriormente con agua. La

viscosidad y otras propiedades reológicas se pueden controlar dentro de amplios intervalos, como se conoce y es convencional en la tecnología de revestimientos acuosos, por medio de espesantes y/o aditivos convencionales para alterar la reología. Preferentemente, para la aplicación por medio de un revestimiento por cepillo, la imprimación se ajusta a un contenido de sólidos preferentemente de un 3 a un 40% en peso, de forma particularmente preferente de un 5 a un 25% en peso, y para ser Newtoniana y ligeramente pseudoplástica con respecto a las propiedades reológicas. Por lo tanto, la imprimación tiene una viscosidad compleja, que corresponde al menos a la del agua.

Se da preferencia a un procedimiento para la unión de artículos que comprende al menos las siguientes etapas

I) revestir un artículo con una dispersión acuosa que comprende

- a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretano-poliureas,
- b) al menos un compuesto etilénicamente insaturado y
- c) al menos un fotoiniciador como imprimación;

II) retirar el agua;

III) irradiar con radiación actínica;

IV) revestir el artículo con un adhesivo activable por calor que comprende al menos una dispersión acuosa que comprende al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretano-poliureas;

V) retirar el agua;

VI) aplicar calor; y

VII) poner en contacto el artículo consigo mismo o con un artículo adicional que se ha tratado opcionalmente de acuerdo con las etapas del procedimiento I) a VI) o IV) a VI).

La imprimación se puede aplicar en la etapa I) a la totalidad de la superficie o solo a parte de la superficie del artículo.

Antes de que el sustrato se revista con la imprimación de acuerdo con la invención en la etapa I), se puede someter opcionalmente a uno o más pretratamientos. Las superficies que se van a unir preferentemente se limpian de polvo, suciedad, grasa y cualquier agente desmoldeante adherido que provenga de la producción del sustrato. Esta limpieza se puede realizar mediante lavado y/o influencias mecánicas. Se pueden usar para el lavado disolventes o, preferentemente, soluciones acuosas de limpieza. El lavado es notablemente más eficaz cuando se combina con una acción mecánica tal como un tratamiento de frotado, cepillado, irradiación o ultrasonidos. El tratamiento adicional de la superficie con radiación de alta energía, en particular con radiación ionizante tal como plasma, o la activación de la superficie por medio de ozono o raspado mecánico puede ser ventajoso en casos especiales.

La aplicación de la imprimación de acuerdo con la invención en la etapa I) se realiza preferentemente por medio de cepillado, inmersión o pulverización. También son posibles procedimientos de aplicación por rodillo, aplicación con cuchilla, inundación, vertido e impresión y procedimientos de transferencia. La aplicación debería tener lugar con la exclusión de radiación, que puede conducir a una polimerización prematura de los dobles enlaces de la imprimación.

En la etapa II), se retira el agua. La retirada del agua se realiza preferentemente por secado a temperaturas elevadas en hornos y con movimiento y también opcionalmente con aire deshumidificado (hornos de convección, secadoras por pulverización) así como por radiación térmica (IR, NIR). También se pueden usar microondas. Es posible y ventajoso combinar varios de estos procedimientos de secado.

De forma ventajosa, las condiciones para el secado están seleccionadas de modo que la máxima temperatura alcanzada permanezca por debajo del límite en el que el sustrato se deforma de forma no controlada o sufre otro daño.

En la etapa III), el artículo se expone a radiación actínica. La energía calorífica introducida en la capa de imprimación durante el secado se usa ventajosamente.

El curado por radiación se realiza preferentemente mediante la acción de radiación de alta energía, es decir radiación UV o luz natural, preferentemente luz de una longitud de onda de  $\geq 200$  nm a  $\leq 750$  nm, o mediante irradiación con electrones de alta energía (radiación electrónica, por ejemplo de  $\geq 90$  keV a  $\leq 300$  keV). Las fuentes de radiación usadas para la luz o para la luz UV son, por ejemplo, lámparas de vapor de mercurio de media o alta presión, siendo posible que el vapor de mercurio se modifique por dopado con otros elementos, tales como galio o hierro. Asimismo se puede usar un láser, lámparas pulsadas (conocidas por el nombre de radiadores de destellos UV), lámparas halogenadas o radiadores de dímero excitado (excímero). Los radiadores se pueden instalar de forma estacionaria, de modo que el artículo que se va a irradiar se mueva por delante de la fuente de radiación por medio de un dispositivo mecánico, o los radiadores pueden ser móviles, y el artículo que se va a irradiar no cambia su posición durante la cura. La dosis de radiación que es convencionalmente suficiente para la reticulación en el caso de curado por UV está en el intervalo de  $\geq 80$  mJ/cm<sup>2</sup> a  $\leq 5.000$  mJ/cm<sup>2</sup> con una intensidad de radiación de  $\geq 80$  mW/cm<sup>2</sup> a  $\leq 3.000$  mW/cm<sup>2</sup>.

La irradiación se puede realizar opcionalmente con la exclusión de oxígeno, por ejemplo en atmósfera de un gas inerte o en una atmósfera de oxígeno reducido. Los gases inertes adecuados son preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono, gases nobles o gases de combustión. Además, la irradiación se puede realizar cubriendo la capa de imprimación seca con medios que son transparentes a la radiación. Los ejemplos de los mismos son películas de plásticos, vidrio o líquidos tales como agua.

Dependiendo de la dosis de radiación, la intensidad de radiación, el espaciado y otras condiciones de curado, se variará u optimizará el tipo y la concentración del iniciador usado en la imprimación de manera conocida por los expertos en la materia o mediante ensayos preliminares. Para el curado de la imprimación seca sobre superficies tridimensionales con una forma compleja es particularmente ventajoso realizar el curado con una pluralidad de radiadores, seleccionando la disposición de los mismos de modo que, cuando sea posible, cada punto del revestimiento reciba la dosis y la intensidad óptimas de radiación para el curado. En particular, se deben evitar las zonas no irradiadas (zonas de sombra).

Para que la polimerización de los dobles enlaces en la imprimación seca sea tan completa como sea posible, se ha demostrado ventajoso que las temperaturas de la irradiación sean tan altas como sea posible y que la intensidad y la dosis sean tan altas como sea posible. Por otra parte, puede ser ventajoso, dependiendo del artículo usado, seleccionar las condiciones de irradiación de modo que la carga térmica del artículo no sea demasiado grande. En particular, los artículos delgados o los artículos fabricados con materiales que tienen una baja temperatura de transición vítrea pueden tener tendencia a la deformación no controlada si se excede una temperatura en particular como resultado de la irradiación. En tales casos es ventajoso permitir que incida sobre el artículo, por medio de filtros adecuados o de una construcción adecuada de los radiadores, tan poca radiación infrarroja como sea posible. Además, la deformación no controlada se puede contrarrestar por reducción de la dosis de radiación correspondiente. Se debe observar, sin embargo, que son necesarias una dosis y una intensidad de radiación específicas para que la polimerización sea tan completa como sea posible. Es particularmente ventajoso en tales casos realizar la cura en condiciones inertes o de oxígeno reducido, debido a que la dosis requerida para curar el curado disminuye cuando se reduce el contenido de oxígeno en la atmósfera sobre la imprimación seca.

Se usan de forma particularmente preferente para el curado los radiadores de mercurio en instalaciones estacionarias. Para el curado de estos revestimientos, se usa preferentemente una dosis de  $\geq 200 \text{ mJ/cm}^2$  a  $\leq 2.000 \text{ mJ/cm}^2$  con una intensidad de radiación de  $\geq 200 \text{ mW/cm}^2$  a  $\leq 2.000 \text{ mW/cm}^2$ .

En la etapa IV), se aplica un adhesivo. En una realización preferente de la presente invención, el adhesivo es un adhesivo acuoso activable por calor que comprende al menos un polímero seleccionado entre el grupo de los poliuretanos, poliureas o poliuretano-poliureas. Ni la selección del adhesivo ni de los constituyentes presentes en los mismos ni de los procedimientos de aplicación ofrecen características distintivas sobre la técnica anterior; es decir, el uso de la imprimación dentro del ámbito del procedimiento de acuerdo con la invención permite que se usen adhesivos convencionales de la técnica anterior incluso sobre sustratos a los que tales adhesivos se adhieren solo insatisfactoriamente sin una imprimación.

También es posible usar como adhesivo composiciones adhesivas de dos componentes (2C) que contienen las dispersiones de acuerdo con la invención y al menos un compuesto de poliisocianato que tiene al menos dos grupos isocianato por molécula. El poliisocianato se añade antes de su uso (procesamiento 2C). Se da preferencia en este caso al uso de compuestos de poliisocianato que son emulsionables en agua. Estos son, por ejemplo, los compuestos descritos en los documentos EP-A 0 206 059, DE-A 31 12 117 o DE-A 100 24 624. Los compuestos de poliisocianato se usan en una cantidad de un 0,1 a un 20% en peso, preferentemente de un 0,5 a un 10% en peso, de forma particularmente preferente de un 1,5 a un 6% en peso, en base a la dispersión acuosa.

En la etapa V), se retira el agua. La retirada del agua se realiza preferentemente por secado a temperaturas elevadas en hornos y con movimiento y también opcionalmente con aire deshumidificado (hornos de convección, secadoras por pulverización) así como por radiación térmica (IR, NIR). También se pueden usar microondas. Es posible y ventajoso combinar varios de estos procedimientos de secado. De forma ventajosa, las condiciones para el secado se eligen de modo que la temperatura máxima alcanzada permanezca por debajo del límite en el que el sustrato se deforma de forma no controlable o sufre otro daño.

En la etapa VI), los dos artículos se unen con la aplicación de presión y opcionalmente a temperaturas elevadas. La unión en sí misma no ofrece ninguna característica distintiva en términos de procedimiento, sino que corresponde a la técnica anterior. Las condiciones en las que tiene lugar la unión se van a adaptar a las capas adhesivas y sustratos usados. Estas se pueden determinar por los expertos en la materia mediante ensayos adecuados.

La unión puede ir seguida opcionalmente de tratamiento con calor, en el que la unión adhesiva se mantiene a una temperatura elevada para hacer que cualquier reticulante presente reaccione. Además, se puede realizar un enfriamiento, por medio del cual los artículos unidos se enfrían de nuevo a temperatura ambiente.

Los reticulantes adecuados son preferentemente poliisocianatos, también en forma de poliisocianatos, poliaziridinas y policarbodiimidias, y opcionalmente también melaminas, de reactividad latente o bloqueados. Los poliisocianatos hidrofílicos son particularmente preferentes para composiciones acuosas de revestimiento. La cantidad y la

funcionalidad de los reticulantes se ajustan en particular a la resistencia deseada de la unión adhesiva en particular bajo carga térmica y se determina opcionalmente por medio de ensayos sencillos. Además, la temperatura necesaria para la reacción del reticulante del adhesivo durante el curado se ajusta a los procedimientos de secado y de curado cuando se selecciona el reticulante. Muchos de los posibles reticulantes reducen la vida de almacenamiento de la composición de revestimiento debido a que todavía reaccionan lentamente en la dispersión acuosa. Por lo tanto, la adición de los reticulantes debería tener lugar en consecuencia poco antes de la aplicación. Dependiendo del grado de hidrofilia, se usan procedimientos apropiados conocidos por sí mismos, tales como agitación con una fuerza de cizalla apropiada, dispersión o incorporación por medio de mezcladoras, para la incorporación del reticulante en la dispersión acuosa. Los poliisocianatos hidrofílicos se pueden obtener, por ejemplo, con los nombres comerciales Desmodur<sup>®</sup> y Bayhydur<sup>®</sup> (Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) y Rhodocoat<sup>®</sup> (Perstorp, SE).

La invención también proporciona artículos producidos mediante procedimientos de acuerdo con la invención. Los artículos producidos mediante el procedimiento de acuerdo con la invención son, por ejemplo, calzados, en particular calzados deportivos, artículos deportivos tales como pelotas, raquetas y equipamiento, también muebles, textiles, películas y materiales compuestos de las mismas, artículos para el ordenador, telecomunicaciones y el campo de la electrónica de consumo, vehículos de motor y aviones y en particular partes del interior.

### Ejemplos

La presente invención se explica en mayor detalle por medio de los siguientes ejemplos. En los ejemplos, las unidades usadas tienen los siguientes significados:

Contenido de isocianato: indicado en %, titulación por retroceso con ácido clorhídrico a 0,1 mol/l después de reacción con butilamina, determinado de acuerdo con DIN EN ISO 11909.

Viscosidades: viscosímetro rotatorio (Haake, tipo VT 550), mediciones a 23 °C y con gradiente de cizalla - a menos que se indique otra cosa - de D 1/40 s<sup>-1</sup>.

A menos que se indique otra cosa, los porcentajes de los ejemplos son % en peso.

En los ejemplos, los compuestos indicados por sus nombres comerciales significan:

Dispercoll<sup>®</sup> U 54 - Dispersión de poliuretano aniónico de alto peso molecular (aproximadamente 50% de contenido de sólidos), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, D (U 54) para la preparación de adhesivos acuosos activables por calor.

Dispercoll U XP 2682 - Dispersión de poliuretano aniónico (aproximadamente 50% de contenido de sólidos), Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, D (XP 2682) para la preparación de adhesivos acuosos activables por calor a bajas temperaturas.

Desmodur<sup>®</sup> DN - Poliisocianato alifático hidrófilo emulsionable en dispersiones acuosas de polímero, basado en hexametildiisocianato (HDI). Contenido de NCO 21,8%; viscosidad 1250 mPa s. Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, D.

Borchi<sup>®</sup> Gel L 75 N - espesante líquido, no iónico, basado en poliuretano. OMG Borchers GmbH Langenfeld, D.

Irgacure<sup>®</sup> 500, Irgacure 819 DW, Lucirin<sup>®</sup> TPO-L - fotoiniciadores, BASF SE, Ludwigshafen, D.

Esacure<sup>®</sup> TZT - fotoiniciador, Fratelli Lamberti SpA, Adelate, IT.

Los siguientes monómeros se obtuvieron de SARTOMER división de CRAY VALLEY, F-92062 PARIS LA DÉFENSE CEDEX - Francia:

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

SR285 acrilato de tetrahidrofurfurilo (THFA)

SR339C acrilato de 2-fenoxietilo (PEA)

SR506D acrilato de isobornilo (IBOA)

SR423 metacrilato de isobornilo (IBOMA)

SR833S diacrilato de triciclodecandimetanol (TCDDA)

Los siguientes monómeros se obtuvieron de BASF SE, Ludwigshafen, D:

Laromer<sup>®</sup> DCPA acrilato de dihidrociclopentadienilo (DCPA)

Laromer<sup>®</sup> HDDA diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDDA)

Sustratos:

EVA1 - Entresuela de Phylon EVA moldeado por inyección que tiene un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente un 16%

5 EVA2 - Entresuela de Phylon EVA moldeado por compresión que tiene un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente un 20%

EVA3 - Entresuela de Phylon EVA moldeado por inyección que tiene un contenido de acetato de vinilo de aproximadamente un 18%

Cuero - Sustrato de ensayo: Cuero superior estándar SATRA (SATRA UK)

10 Caucho - suela de caucho de NBR (basado en un 73% de caucho de polibutadieno BR150L de Ube Industries Ltd.) de calzado negro

Determinación de la entalpía de fusión del pico de fusión de las dispersiones de poliuretano aniónico por medio de calorimetría diferencial de barrido (DSC) - DIN 65467-A

15 Se produjeron películas de polímero seco de Dispercoll® U 54 y Dispercoll® U XP 2682 vertiendo las dispersiones en recipientes de Teflón y a continuación secando durante siete días a temperatura ambiente. Se cortaron piezas con una masa de 10 mg de las películas y se introdujeron en crisoles de DSC, que a continuación se cerraron con tapas en la prensa del crisol. Los crisoles se colocaron a TA en la celda de medición del calorímetro y se enfriaron a -100 °C. Se realizó tres veces un calentamiento en el intervalo de temperatura de -100 °C a +100 °C. La velocidad de calentamiento fue de 20 K/min, y el enfriamiento a 320 K/min se realizó entre los ciclos de calentamiento. El acoplamiento térmico del bloque de enfriamiento y la celda de medición se efectúa aclarando con nitrógeno, y un compresor enfría la celda de medición.

20 Para Dispercoll® U 54, se encontró un pico de fusión a +48,5 °C con una entalpía de fusión de 51,3 J/g, mientras que XP 2682 exhibió un pico a +51,0 °C con una entalpía de fusión de 64,5 J/g (valores del primer calentamiento en cada caso).

Preparación de una dispersión de poliuretano curable por UV (UVPUD)

25 Se colocaron 210,3 g del poliesteracrilato con funcionalidad hidroxilo Laromer® PE44F (BASF AG, Ludwigshafen, DE), 701,3 g del poliéter C4 Tetrathane Dispercoll® 2000 (Invista, Wichita, USA), 43,6 g de ácido dimetilolpropiónico, 0,7 g de dilaurato de dibutilestano, y 390,0 g de acetona en un recipiente de reacción con agitador, un termómetro interno y un puerto de entrada de gas (corriente de aire de 1 l/h); se añadieron una mezcla de 157,0 g de Desmodur Dispercoll® W (diisocianato cicloalifático; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE) y 80,3 g de Desmodur® H (diisocianato alifático; Bayer MaterialScience AG, Leverkusen, DE), y la mezcla se calentó de modo que se mantuviera un reflujo constante de acetona. Se mantuvo la agitación a esa temperatura hasta que la mezcla de reacción tuvo un contenido de NCO de un 1,6%.

30 A continuación, la mezcla se enfrió a 40 °C, y se añadieron 33,6 g de etildiisopropilamina. Después de 5 minutos de agitación a 40 °C, la mezcla de reacción se vertió en 2.250 g de agua a 20 °C, con agitación rápida. A continuación se añadieron 42,6 g de isoforonadamina en 125,0 g de agua.

35 Después de 30 minutos de agitación sin calentamiento o enfriamiento, el producto se destiló al vacío (50 mbar, max. 50 °C) hasta que se alcanzó un contenido de sólidos de un 35% en peso. La dispersión tiene un valor de pH de 8,3 y un tamaño medio de partícula de 100 nm (medición por espectroscopía de correlación láser: Zetasizer® 1000, Malvern Instruments, Malvern, UK). Tiempo de flujo en un vaso de precipitados de 4 mm: 18 s.

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

45 La cantidad de la dispersión de poliuretano mencionada indicada en la tabla de ensayo en cuestión se puso en un recipiente, y se añadió la cantidad de monómero mencionado indicada en la tabla de ensayo en cuestión, con agitación intensa. Después de 5 minutos de agitación, se añadió la cantidad del fotoiniciador mencionado indicada en la tabla de ensayo en cuestión, asimismo con agitación intensa. A continuación se estableció el contenido de sólidos indicado en la tabla con agua desmineralizada. Después de 5 minutos de agitación, la formulación se dejó en reposo durante una noche.

Preparación de un adhesivo acuoso post-reticulación, activable por calor

50 Se colocaron 100,0 g de Dispercoll® U 54 en un recipiente de reacción, y se añadieron 4,0 g de Desmodur® DN, con agitación intensa. Después de 5 minutos de agitación, se añadió 1,0 g de una solución al 20% en agua de Borchi® Gel L 75 N, asimismo con agitación intensa. Después de 5 minutos de agitación, la formulación se dejó en reposo durante 30 minutos. Entonces la viscosidad era de 1250 mPa s. La formulación de adhesivo se consumió en 2,5 horas de fabricación a causa del tiempo útil de empleo inducido por el reticulante de isocianato Desmodur® DN.

Preparación de una solución acuosa de limpieza

Se mezclaron y se disolvieron 50,0 g de hidróxido sódico, 10,0 g de líquido de limpieza doméstico Falterol® (agente de limpieza concentrado con un 30% de sustancia activa, Falter Chemie GmbH & CO KG, Krefeld), 50,0 g de isopropanol y 890,0 g de agua.

5 Pretratamiento de sustratos de EVA o de caucho

Variante A: uso de disolvente

Las superficies a unir se limpiaron con un paño de celulosa impregnado con acetato de etilo, mediante frotado cinco veces con la aplicación de una ligera presión. A continuación las superficies se dejaron sin cubrir en un lugar bien ventilado durante al menos una hora.

10 Variante B: uso de la solución acuosa de limpieza

Las superficies a unir se sumergieron en la solución acuosa de limpieza en un baño de ultrasonidos y se limpiaron con ultrasonidos durante 10 minutos. A continuación se dejó que la solución escurriera de las superficies, y las superficies se sumergieron brevemente en una solución acuosa al 5% de ácido cítrico. Después de dejar que la solución escurriera de nuevo, las superficies se aclararon una vez con agua desmineralizada y se dejaron sin cubrir en un lugar bien ventilado durante al menos una hora.

15

Aplicación de una imprimación al EVA o al caucho, secado e irradiación UV

Las imprimaciones mencionadas en la tabla de ensayo en cuestión se aplicaron al sustrato de forma tan delgada y nivelada como fue posible por medio de un cepillo fino (cepillo de China). A continuación se realizó el secado durante un corto período de tiempo a 30 °C en un horno de aire en circulación hasta que se retiró el agua de la película. En diferentes formas de ensayo, se obtuvo un espesor de capa de aproximadamente 5 µm a 10 µm. Se realizó la irradiación UV con un radiador de mercurio de presión media (potencia de la lámpara ajustable a 60, 80 o 120 W/cm de longitud de lámpara). A menos que se indique otra cosa, la irradiación se realizó inmediatamente después del secado de la imprimación a 120 W/cm y una intensidad del pico de 1.700 mW/cm<sup>2</sup> y una dosis de 1.200 mJ/cm<sup>2</sup> (medido con un dosímetro IL 390 C de International Light Inc.).

20

25 Unión de un sustrato de EVA o de caucho al cuero

Se revistió una tira de sustrato de EVA o de caucho de acuerdo con la tabla de ensayo que tiene una profundidad de 3 cm y una longitud de 10 cm, después de la limpieza de acuerdo con la tabla de ensayo y del revestimiento opcional con una imprimación, con el adhesivo acuoso post-reticulación activable por calor. Una pieza de cuero que tiene un área igual se revistió dos veces en sucesión con el adhesivo. Se realizó la aplicación por medio de un cepillo fino (cepillo de China) con aproximadamente 150 g/m<sup>2</sup> (húmedo). Después de cada aplicación, los adhesivos se secaron durante 5 minutos a 65 °C en un horno de aire en circulación y se activaron por medio de calor y, después de haberse colocado juntas las dos superficies revestidas con adhesivo, se presionaron inmediatamente con una prensa plana (PROTOS Schuhmaschinen Frankfurt a. M., D, presión de línea de 400 kPa, 30 s).

30

Se ensayó la resistencia de la unión adhesiva después de 3 días por medio de un ensayo de despegue (despegue de 180° con una velocidad de tracción de 100 mm/min de acuerdo con DIN EN 1392). En el ensayo se evaluó si el material sobre los sustratos se desgarra (resultado positivo) o si la unión se separa (resultado negativo).

35

**Tabla de ensayo 1: Influencia de los monómeros y de la irradiación**

Ejemplo	Imprimación				Sustrato	Ensayo de desgarro
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		Material desgarrado después de 3 días
1 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA3	No
2 (C)	U 54	200	(sin)	-	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

(continuación)

Ejemplo	Imprimación				Sustrato	Ensayo de desgarro
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		Material desgarrado después de 3 días
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	EVA 1	Sí
16	U 54	200	HDDA	20	EVA 3	Parcialmente
17	UVPUD	200	TCDDA	20	EVA 3	Sí
18	UVPUD	200	TCDDA	20	EVA 1	Parcialmente

5 En todos los ensayos, se usó como fotoiniciador Irgacure 500 al 2,0%. El EVA se limpió con disolvente. Aplicación, secado e irradiación de la imprimación como se ha descrito anteriormente. A continuación unión al cuero como se ha descrito anteriormente.

10 La comparación de los ejemplos 1(C) y 2(C) muestra que no se consigue una buena unión adhesiva sin monómero. Los ejemplos de acuerdo con la invención muestran que ciertos monómeros conducen a mejores uniones adhesivas dependiendo de la propiedad del sustrato. Los ensayos 17 y 18 muestran, en comparación con los ensayos 14 y 15, que una dispersión de poliuretano en la imprimación conduce a una buena unión tanto con grupos reactivos con UV como sin ellos.

**Tabla de ensayo 2: Influencia del pretratamiento del EVA**

Ejemplo	Imprimación				Sustrato	Pretratamiento	Ensayo de desgarro
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]			Material desgarrado después de 3 días
19 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA3	B - acuoso	No
20 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA1	B - acuoso	No
21	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	(sin)	Parcialmente
22	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	(sin)	No
14	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	A - disolvente	Sí
15	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	A - disolvente	Sí
23	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	B - acuoso	Sí
24	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	B - acuoso	Sí

15 En todos los ensayos, se usó como fotoiniciador Irgacure® 500 al 2,0%. Aplicación, secado e irradiación de la imprimación como se ha descrito anteriormente. A continuación unión al cuero como se ha descrito anteriormente.

Los ensayos 14, 15, 19 (C) a 24 muestran que la limpieza del material de EVA es ventajosa, siendo el resultado conseguido con la limpieza acuosa igual que el obtenido mediante frotado con disolvente.



**Tabla de ensayo 3: Influencia de las cantidades de PUD y de monómero**

Ejemplo	Imprimación				Sustrato	Ensayo de desgarro Material desgarrado después de 3 días
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		
1 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA3	No
2 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA1	No
25 (C)	UVPUD	200	(sin)	-	EVA3	No
26 (C)	UVPUD	200	(sin)	-	EVA1	No
27 (C)	(sin)	*	TCDDA	*	EVA3	Parcialmente
28 (C)	(sin)	*	TCDDA	*	EVA1	No
14	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	Sí
15	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	Sí
29	U 54	200	TCDDA	30	EVA3	Sí
30	U 54	200	TCDDA	30	EVA1	Sí
31	U 54	200	TCDDA	15	EVA3	Sí
32	U 54	200	TCDDA	15	EVA1	Sí
33	U 54	200	TCDDA	10	EVA3	Sí
34	U 54	200	TCDDA	10	EVA1	Parcialmente
35	U 54	200	TCDDA	5	EVA3	Parcialmente
36	U 54	200	TCDDA	5	EVA1	No

(\*)-TCDDA se procesó por medio de Disponil FES 32 al 0,2% (emulsionador, Cognis SE, Düsseldorf, D) y una Ultra-Turrax a una emulsión al 20% que tiene una estabilidad de almacenamiento limitada.

5

En todos los ensayos, se usó como fotoiniciador Irgacure® 500 al 2,0%. El EVA se limpió con disolvente. Aplicación, secado e irradiación de la imprimación como se ha descrito anteriormente. A continuación unión al cuero como se ha descrito anteriormente.

Los ensayos 1 (C), 2 (C), 14, 15, 25 (C) - 36 muestran que la combinación de PUD y de monómero en amplios intervalos de concentración como imprimación conduce a buenos resultados, mientras que el PUD, el UVPUD o el monómero por sí mismos no provocan adecuadamente una buena unión.

**Tabla de ensayo 4: Diversos sustratos**

Ejemplo	Imprimación				Sustrato	Ensayo de desgarro Material desgarrado después de 3 días
	Polímero	Cantidad [g]	Monómero	Cantidad [g]		
1 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA3	No
2 (C)	U 54	200	(sin)	-	EVA1	No
37 (C)	U 54	200	(sin)	-	Caucho	No
39 (C)	(sin)				EVA3	No
40 (C)	(sin)				EVA1	No
41 (C)	(sin)				Caucho	No
14	U 54	200	TCDDA	20	EVA3	Sí
15	U 54	200	TCDDA	20	EVA1	Sí
43	U 54	200	TCDDA	20	EVA2	Sí
44	U 54	200	TCDDA	20	Caucho	Sí

10

En todos los ensayos, se usó como fotoiniciador Irgacure® 500 al 2,0%. El EVA se limpió con disolvente. Aplicación, secado e irradiación de la imprimación como se ha descrito anteriormente. A continuación unión al cuero como se ha descrito anteriormente.

5 Los ensayos 1 (C), 2 (C), 37 (C) - 42 (C), 14, 15, 43 - 44 muestran que no se produce una buena unión sobre cualquier sustrato sin imprimación o con una imprimación sin un monómero curable por UV, mientras que una imprimación de acuerdo con la invención provoca una mejora en la adhesión sobre diversos sustratos.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de unión de artículos que comprende compuestos seleccionados entre el grupo que consiste en copolímeros de etileno y acetato de vinilo, caucho, poliolefinas y mezclas de los mismos, que comprende al menos las siguientes etapas
- 5 I) revestir un artículo con una dispersión acuosa que comprende
- a) al menos un polímero seleccionado entre el grupo que consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretano-poliureas,
  - b) al menos un compuesto etilénicamente insaturado y
  - c) al menos un fotoiniciador
- 10 como imprimación;
- II) retirar el agua;
  - III) irradiar con radiación actínica;
  - IV) revestir el artículo con un adhesivo;
  - V) retirar el agua;
- 15 VI) poner en contacto el artículo consigo mismo o con un artículo adicional que ha sido tratado opcionalmente de acuerdo con las etapas del procedimiento I) a V) o IV) a V).
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero de la etapa I) es cristalino o semicristalino.
3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, en el que en la medición de DSC de acuerdo con DIN 65467 con una velocidad de calentamiento de 20 K/min, el polímero de la etapa I) tiene un pico de fusión que
- 20 corresponde a una entalpía de fusión > 3 J/g.
4. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero de la etapa I) contiene dobles enlaces etilénicamente insaturados.
5. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, en el que el compuesto etilénicamente insaturado está seleccionado entre el grupo que consiste en ésteres del ácido acrílico, ésteres del ácido metacrílico, ésteres del ácido crotonico, éteres de vinilo, ésteres de vinilo y compuestos vinil aromáticos.
- 25 6. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, en el que los compuestos etilénicamente insaturados contienen grupos aromáticos o cicloalifáticos.
7. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, en el que el adhesivo es un adhesivo activable por calor que contiene al menos una dispersión acuosa que contiene al menos un polímero seleccionado entre el grupo que
- 30 consiste en poliuretanos, poliureas y poliuretano-poliureas.
8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el procedimiento comprende adicionalmente una etapa Va) en la que es suministrado calor al sustrato.
9. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 7, en el que el artículo es un material seleccionado entre el grupo que consiste en 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.
- 35 10. Artículos producidos mediante un procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 9.