

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 971 508**

51 Int. Cl.:

C08J 7/04 (2010.01)

C08J 7/043 (2010.01)

B32B 27/30 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.10.2021 PCT/EP2021/080048**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.05.2022 WO22090424**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.10.2021 E 21802630 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **31.01.2024 EP 4222203**

54 Título: **Recubrimiento e imprimador**

30 Prioridad:

30.10.2020 SE 2051266

22.12.2020 SE 2051528

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

05.06.2024

73 Titular/es:

MERCENE COATINGS AB (100.0%)

Teknikringen 38 A

114 28 Stockholm, SE

72 Inventor/es:

HARALDSSON, TOMMY;

MIKAELSSON, HENRIK;

HANSSON, JONAS y

CARLBORG, CARL FREDRIK

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 971 508 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

Recubrimiento e imprimador

Campo técnico

5 La presente invención se refiere en general a un recubrimiento o un imprimador. Un recubrimiento adicional, un recubrimiento superior se puede aplicar si se desea sobre el recubrimiento. El recubrimiento delgado se elabora poniendo en contacto la superficie del sustrato con un compuesto o una mezcla y luego iniciando una reacción que forma un enlace covalente irradiando grupos fotorreactivos en la superficie del sustrato o grupos químicos reactivos en la mezcla líquida, que reaccionan con grupos químicos fotorreactivos en la superficie.

Antecedentes

10 En muchos procedimientos industriales, es deseable tener una película delgada y seca con grupos reactivos restantes, adherida a un sustrato. Esta película se utiliza en una etapa posterior para unir un recubrimiento o pegar otro objeto, como una película, al primer sustrato.

15 En la industria de las películas poliméricas, se utilizan rodillos para tensar la banda de película y los rodillos entran en contacto con ambas superficies de la película, por lo que una película líquida, parcialmente líquida o muy pegajosa corre el riesgo de contaminar los rodillos con un mayor riesgo de transferir polvo y otros defectos superficiales no deseados. En otros casos, se desea activar una superficie en un sitio y usar la superficie activada en otro sitio con transporte intermedio, lo que se hace mucho más fácil si las superficies del sustrato activado están secas.

20 La solución estándar para garantizar la adhesión entre capas en sistemas de recubrimiento de curado UV multicapa según el estado de la técnica es endurecer deliberadamente la primera capa. La siguiente capa de capa reacciona con la capa superior poco curada de la capa anterior, lo que garantiza una buena unión. En los sistemas de acrilato, el curado insuficiente generalmente se realiza mediante inhibición de oxígeno, lo que tiende a dejar una capa delgada y menos reaccionada en la parte superior de la capa. Una vez que se aplica la siguiente capa, el oxígeno deja de tener efecto y la capa inhibida por oxígeno reacciona junto con la parte inferior de la capa siguiente, produciendo una adhesión perfecta entre capas. Si se ejecuta cuidadosamente durante la fabricación, es posible tener una película
25 seca al tacto con una cantidad suficiente de grupos reactivos restantes para obtener una buena unión con la siguiente capa.

30 En capas de recubrimiento muy delgadas, el enfoque de inhibición de oxígeno no es práctico ya que es muy difícil controlar que la polimerización en masa avance para la formación de película mientras se deja una porción submicrónica inhibida por oxígeno, ya que la difusión del oxígeno atmosférico suele afectar los primeros 1-3 micrómetros de un recubrimiento.

El documento JP 5568311 divulga nanopartículas que se adhieren a un sustrato mediante un grupo polimerizable en la nanopartícula. Las nanopartículas pueden estar en forma de aditivo para una mezcla de monómeros o en una emulsión o solución y se unen al sustrato mediante radiación actínica. Las nanopartículas así unidas se pueden utilizar tal cual o como promotor de adhesión para capas posteriores.

35 El documento US 7,455,891 divulga un procedimiento para unir una delgada capa de imprimador sobre una superficie activada por corona, plasma o llama. El imprimador está en forma de solución, emulsión o suspensión y se seca antes de que la radiación actínica haga reaccionar el imprimador con la superficie mediante ondas electromagnéticas. El imprimador puede formar el recubrimiento final o ser la base para una segunda capa, que forma la superficie final.

40 El documento JP 2006510774 divulga un procedimiento para adherir una película a una superficie orgánica o inorgánica tratada con corona, plasma de baja temperatura, llama o radiación intensa, usando un imprimador, que comprende un iniciador o una mezcla de monómeros iniciadores en forma de una masa fundida, una suspensión o una solución o en forma de emulsión. El procedimiento implica una primera etapa de calentamiento y opcionalmente una etapa con radiación actínica para formar una capa adherente. Se aplica un recubrimiento adicional y reacciona con la capa de imprimador para formar el artículo final.

45 El documento US 6,733,847 divulga un procedimiento para unir una delgada capa de imprimador sobre una superficie activada por corona, plasma o llama. El imprimador comprende un monómero que tiene un grupo donador de hidrógeno y un grupo etilénicamente insaturado. La capa se une espontáneamente a la superficie a través de grupos donadores de hidrógeno. Posteriormente, la capa puede hacerse reaccionar con una composición de recubrimiento capaz de reaccionar con la insaturación etilénica para formar el objeto recubierto final.

50 El documento JP 2014063762 divulga una formulación de imprimador en dispersión acuosa de silicona curada con luz actínica para superficies de resina polimérica.

El documento US 4,495,020 divulga una composición de imprimador que contiene isocianatos para proporcionar una superficie adecuada para pegar artículos de plástico de poliéster a otros artículos de plástico o al mismo tipo.

El documento US 9,692,412 divulga una formulación de recubrimiento para plásticos y sustratos inorgánicos transparentes donde la formulación de recubrimiento contiene un poliacrilato, un diisocianato, un poliéter poliol y un compuesto que contiene un grupo fotopolimerizable y un grupo hidroxilo.

5 El documento US 2003/01502767 divulga una composición de imprimador que comprende un polímero que reacciona con, por ejemplo, anhídrido maleico.

10 El documento EP 0574352 divulga un procedimiento para modificar las características de la superficie de un sustrato polimérico preformado para impartirle propiedades alteradas mediante polimerización por injerto en el sustrato que incluye: colocar el sustrato polimérico en un plasma para formar radicales libres en el sustrato; poner en contacto el sustrato que tiene radicales libres con oxígeno para formar grupos hidroperoxi en la superficie del sustrato; e injertar polimerizando un monómero etilénicamente insaturado y un agente reticulante sobre la superficie del sustrato polimérico.

15 El documento US 2017/0290955 divulga un dispositivo médico para implantación en un cuerpo, el dispositivo médico comprende: un sustrato polimérico; y una capa de poli(vinilpirrolidona-alt-anhídrido maleico) formada sobre una superficie del sustrato polimérico, en donde las cadenas poliméricas del poli(vinilpirrolidona-alt-anhídrido maleico) se entrelazan con el sustrato polimérico para formar una capa lubricante, hidrófila.

20 El documento US 6,582,754 divulga un procedimiento para revestir la superficie de un material, que comprende las etapas de: (a) unir covalentemente un compuesto que comprende un doble enlace etilénicamente insaturado a la superficie del material; (b) polimerizar un monómero que comprende un grupo reactivo o reticulable en la superficie y proporcionar así un recubrimiento polimérico primario que comprende grupos reactivos o reticulables, (c) en el caso de un monómero que comprende un grupo reactivo en la etapa (b) hacer reaccionar los grupos reactivos del recubrimiento primario con un compuesto adicional que comprende un doble enlace etilénicamente insaturado y polimerizando por injerto un monómero hidrófilo y opcionalmente un comonómero que tiene un grupo reticulable sobre el recubrimiento primario obtenido según las etapas (b) y (d) en el caso de grupos reticulables que están presentes en la etapa (b) o (c) iniciar la reticulación de dichos grupos.

25 Los documentos CN 104945983 y CN 104945985 divulgan metacrilatos monofuncionales que forman cadenas poliméricas con anhídrido de ácido maleico. En una primera etapa se forma un polianhídrido que en una etapa posterior reacciona con epoxi. De este modo, el anhídrido reacciona para dar un polianhídrido. Dado que se utilizan metacrilatos monofuncionales, no se forma ninguna red reticulada. En la introducción se divulga que primero se sintetiza una resina acrílica que tiene grupos anhídrido colgantes, que luego se somete a una resina epoxi modificada, resina acrílica modificada con epoxi preparada mediante la preparación de recubrimientos acrílicos modificados con epoxi de un componente que tienen una excelente adhesión, buena dureza y brillo.

30 El documento US 2019/263072 divulga un procedimiento para unir sustratos compuestos en donde se aplica una capa de tratamiento de superficie curable sobre un sustrato compuesto curable, seguido de cocurado. Después del cocurado, el sustrato compuesto se cura completamente pero la capa de tratamiento de superficie permanece parcialmente curada. La capa de tratamiento superficial puede ser una película de resina o una capa pelable compuesta de tela impregnada de resina. Si se utiliza una capa pelable, ésta se despega después del cocurado, dejando una fina película restante de resina parcialmente curada. Se lleva a cabo un tratamiento superficial físico seco posterior, tal como plasma, para modificar físicamente la superficie de la capa de tratamiento superficial. Después del tratamiento físico de la superficie seca, el sustrato compuesto se proporciona con una superficie unible químicamente activa, que se une adhesivamente a otro sustrato compuesto para formar una estructura unida covalentemente.

35 El documento US 5,254,395 divulga un sistema de recubrimiento que forma un acabado protector altamente resistente a la abrasión, a los productos químicos y a los impactos para un sustrato. El sistema de recubrimiento se basa en el uso de dos recubrimientos de diferentes características pero con excelente adherencia entre sí. La capa de recubrimiento más externa o superficial es un polímero duro altamente reticulado, que está adherido a una capa de recubrimiento base subyacente de un polímero más blando compatible. El polímero duro exterior comprende preferiblemente un copolímero acrílico altamente reticulado derivado de al menos 40 por ciento en peso de un monómero de acrilato alifático multifuncional de tres o más grupos funcionales, mientras que el polímero más blando subyacente comprende preferiblemente un copolímero de acrilato de uretano alifático reticulado y el monómero de acrilato alifático multifuncional de tres o más grupos funcionales.

40 El documento GB 2107723 divulga un procedimiento para tratar sustratos que son curables mediante exposición a radiación actínica, dicho procedimiento comprende: preparar una solución que comprende agua, de 0,1 a 75 % en peso de ácido acrílico y de 0,01 a 5 % en peso de un tensioactivo adecuado, depositar una capa de dicha solución sobre dicho sustrato, y exponer el sustrato tratado a radiación actínica.

45 El documento US 8.227.050 divulga una composición de recubrimiento curable por UV, que incluye uno o más monómeros, uno o más oligómeros multifuncionales, uno o más pigmentos, uno o más fotoiniciadores y un disolvente orgánico volátil.

50 El documento WO 2012/042059 divulga un procedimiento para la fabricación de artículos de polímeros de tioleno que comprende las etapas: a) hacer reaccionar un compuesto que comprende al menos dos grupos tiol y un compuesto

que comprende al menos dos dobles enlaces carbono-carbono, en relaciones no estequiométricas para obtener un primer artículo intermedio, en donde dicho primer artículo intermedio comprende al menos un grupo sin reaccionar seleccionado de un grupo tiol sin reaccionar y un doble enlace carbono-carbono sin reaccionar, y b) poner en contacto dicho primer artículo intermedio con un segundo artículo, en donde la superficie de dicho el segundo artículo comprende al menos parcialmente grupos reactivos y hacer reaccionar al menos una parte de dichos grupos sin reaccionar en dicho primer artículo intermedio con grupos químicos en dicho segundo artículo para obtener enlaces covalentes y formar un artículo final.

El documento WO 2019/185302 divulga una formulación de imprimador para melamina donde se observó que un complejo formado entre la amina secundaria y un doble enlace carbono-carbono podría iniciarse mediante radiación actínica. Esta invención es útil para recubrimientos cuando una cantidad suficiente de radiación actínica puede penetrar a través de la capa líquida para crear una cantidad suficiente de enlaces covalentes entre el sustrato y el recubrimiento.

Es deseable poder proporcionar recubrimientos también sobre otros sustratos distintos de los que comprenden una amina secundaria. Con respecto a los sustratos termoestables que comprenden una amina secundaria, el módulo elástico es alto, por ejemplo para melamina formaldehído el módulo elástico está por encima de aproximadamente 7 GPa. Por otro lado, la capa agregada en el documento WO2019/185302 tiene un módulo elástico considerablemente menor y sería deseable proporcionar un sustrato y una tecnología de recubrimiento asociada donde la diferencia en el módulo elástico entre el sustrato y las capas aplicadas sea menor.

Para los imprimadores según la técnica anterior, el curado debe ajustarse de manera que quede un número suficiente de grupos reactivos cuando se haya aplicado el imprimador. Es deseable proporcionar un procedimiento que sea menos sensible a las condiciones de curado y, en particular, menos sensible a un curado excesivo.

Un problema en el estado de la técnica es que determinadas impurezas o compuestos añadidos deliberadamente al sustrato, como por ejemplo antioxidantes, pueden actuar como inhibidores, de modo que no es posible o al menos dificulta una reacción con fotoiniciadores convencionales para formar una película.

También sigue siendo un problema en la técnica anterior proporcionar un imprimador que pueda curarse hasta un estado seco, es decir, seca al tacto para simplificar la manipulación antes de aplicar y curar un recubrimiento posterior.

Sumario

Un objeto de la presente invención es obviar al menos algunas de las desventajas de la técnica anterior y proporcionar un recubrimiento y/o imprimador mejorados.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para recubrir un sustrato, el procedimiento comprende las etapas secuenciales de:

a) proporcionar un sustrato, comprendiendo dicho sustrato al menos un grupo químico seleccionado del grupo que consiste en un anillo aromático, un azufre y un peróxido, en donde al menos una fracción de al menos un grupo químico está en la superficie del sustrato,

b) poner en contacto al menos una parte de la superficie del sustrato con uno de:

i) un compuesto que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, en donde el compuesto opcionalmente comprende un grupo químico capaz de extraer un hidrógeno, y

ii) una mezcla que comprende un primer monómero M_1 y un segundo monómero M_2 , en donde los monómeros son capaces de sufrir una reacción de polimerización para formar un copolímero unido covalentemente al sustrato, en donde al menos una de las relaciones r_1 y r_2 es menor que 0,45, y en donde uno de k_{11} y k_{22} es al menos 10 veces mayor que el otro, con la excepción de $r_1=r_2=0$ cuando no se aplica la condición relativa a k_{11} y k_{22} , en donde $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$, donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,

en donde k_{12} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,

en donde k_{21} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,

en donde k_{22} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,

c) iniciar una reacción con radiación actínica para formar un enlace covalente mediante la reacción de al menos un grupo químico en la superficie del sustrato y i) el compuesto o ii) los monómeros M_1 y M_2 , de modo que a i) polímero o ii) se forma un copolímero unido covalentemente a la superficie del sustrato,

- d) aplicar al menos uno de entre un recubrimiento y una lámina sobre la superficie del sustrato, y
- e) curar el al menos un recubrimiento.

La invención es muy adecuada para aplicaciones en las que se desea una adhesión mejorada a diversos sustratos.

5 Además, en particular cuando se añade un recubrimiento superior al recubrimiento, la superficie resultante tiene una dureza elevada y se mejora la resistencia al rayado. Cuando, por ejemplo, se añade una lámina o película termoplástica, se mejora la resistencia a la abrasión.

10 El módulo elástico de los sustratos según la presente invención se adapta mejor al módulo elástico de la capa o capas aplicadas en comparación con la técnica anterior. Por ejemplo, un sustrato que comprende PP o PET según la presente invención tiene un módulo elástico inferior a 3 GPa, que se adapta mejor al módulo elástico de la(s) capa(s) añadida(s) que comprenden acrilatos. Por lo tanto, se puede evitar una capa debilitante con módulos elásticos muy diferentes usando la presente invención.

Además, una ventaja es que el imprimador se puede curar hasta un estado que no sea pegajoso ni húmedo cuando después se aplica y cura una capa superior o un recubrimiento posterior.

15 El procedimiento según la invención es menos sensible a las condiciones de curado y en particular menos sensible a una dosis muy alta de radiación actínica. El procedimiento de reacción según la invención proporciona una parada de la reacción después de la etapa c) mediante la composición inicial y cualquier exceso de grupos restantes son esencialmente insensibles al sobrecurado dentro de límites razonables, asegurando una cantidad suficiente de grupos reactivos restantes para reacciones con una segunda capa, en una etapa posterior.

20 El procedimiento es adecuado para el curado por radiación actínica en condiciones inertes, por ejemplo en una atmósfera de nitrógeno. El procedimiento es menos sensible al sobrecurado de la superficie superior debido a la ausencia de inhibición por oxígeno que las formulaciones de imprimador actuales.

El procedimiento según esta invención es menos sensible al envejecimiento debido a la baja tasa de homopolimerización del grupo reactivo en exceso después del curado y al estado vítreo, lo que dificulta la difusión, reduciendo así aún más la homopolimerización.

25 Descripción detallada

Antes de divulgar y describir la invención en detalle, debe entenderse que esta invención no se limita a compuestos, configuraciones, etapas de procedimiento, sustratos y materiales particulares divulgados en el presente documento, ya que dichos compuestos, configuraciones, etapas de procedimiento, sustratos y materiales pueden variar un poco. También debe entenderse que la terminología empleada en el presente documento se utiliza con el propósito de describir realizaciones particulares únicamente y no pretende ser limitante ya que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Debe señalarse que, tal como se utiliza en esta especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el" incluyen referentes plurales a menos que el contexto dicte claramente lo contrario.

35 Si no se define nada más, cualquier término y terminología científica utilizados en el presente documento pretenden tener los significados comúnmente comprendidos por los expertos en la técnica a la que pertenece esta invención.

Tal como se utiliza en el presente documento, (met)acrilato es un término general que abarca tanto acrilato como metacrilato.

40 Como se usa en el presente documento, un grupo fotorreactivo significa un grupo químico que es esencialmente químicamente inerte en las condiciones relevantes y que se vuelve reactivo cuando se expone a radiación actínica. Normalmente, aunque no siempre, la radiación actínica es luz ultravioleta.

Tal como se utiliza en el presente documento, la abstracción de hidrógeno es la eliminación de un átomo de hidrógeno de una molécula. Un grupo químico capaz de extraer un hidrógeno es, por lo tanto, un grupo químico capaz de eliminar un átomo de hidrógeno.

45 Todos los porcentajes y proporciones se calculan en peso a lo largo de la descripción y las reivindicaciones, a menos que se indique lo contrario. Por ejemplo, la relación r se calcula en función del número de grupos químicos y no del peso.

De acuerdo con la invención se proporciona un procedimiento para recubrir un sustrato, el procedimiento comprende las etapas secuenciales de:

50 a) proporcionar un sustrato, dicho sustrato comprende al menos un grupo químico seleccionado del grupo que consiste en un anillo aromático, un azufre y un peróxido, en donde al menos una fracción de al menos un grupo químico está en la superficie del sustrato,

b) poner en contacto al menos una parte de la superficie del sustrato con uno de:

i) un compuesto que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, en donde el compuesto opcionalmente comprende un grupo químico capaz de extraer un hidrógeno, y

5 ii) una mezcla que comprende un primer monómero M_1 y un segundo monómero M_2 , en donde los monómeros son capaces de sufrir una reacción de polimerización para formar un copolímero unido covalentemente al sustrato, en donde al menos una de las relaciones r_1 y r_2 es menor que 0,45, y en donde uno de k_{11} y k_{22} es al menos 10 veces mayor que el otro, con la excepción de $r_1=r_2=0$ cuando no se aplica la condición relativa a k_{11} y k_{22} , en donde $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$, en donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,

10 en donde k_{12} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,

en donde k_{21} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,

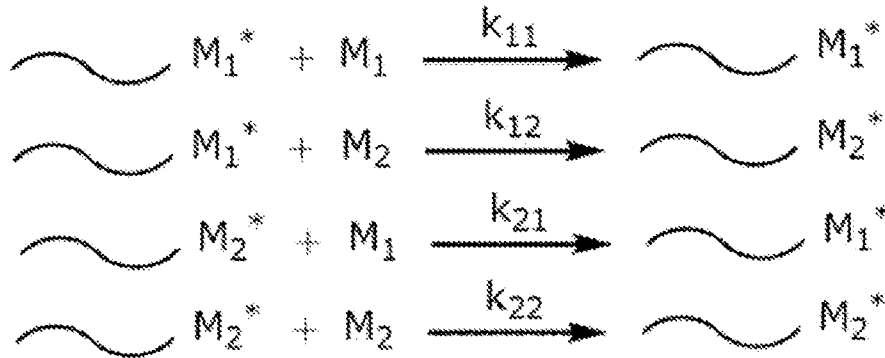
15 en donde k_{22} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,

c) iniciar una reacción con radiación actínica para formar un enlace covalente mediante la reacción de al menos un grupo químico en la superficie del sustrato e i) el compuesto o ii) los monómeros M_1 y M_2 , de modo que a i) polímero o ii) se forma un copolímero unido covalentemente a la superficie del sustrato,

d) aplicar al menos uno de entre un recubrimiento y una lámina sobre la superficie del sustrato, y

20 e) curar el al menos un recubrimiento.

Considere dos monómeros diferentes M_1 y M_2 . Si consideramos el crecimiento de cadenas de copolímeros $\sim M_1^*$ y $\sim M_2^*$, donde los monómeros M_1 y M_2 se agregan a un extremo de las cadenas de polímero respectivamente, entonces tenemos las siguientes reacciones:



25 Entonces r_1 y r_2 se definen como $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$, donde k_{11} , k_{12} , k_{21} y k_{22} son constantes de velocidad de propagación para las reacciones de propagación anteriores. r_1 se interpreta como la reactividad de $\sim M_1^*$ con M_1 versus $\sim M_1^*$ con M_2 . r_2 se interpreta como la reactividad de $\sim M_2^*$ con M_2 versus $\sim M_2^*$ con M_1 . Las cadenas de polímeros en crecimiento son copolímeros con M_1 y M_2 en un extremo. Al menos una parte de los copolímeros está unida covalentemente a la superficie del sustrato. Los copolímeros que no están unidos covalentemente a la superficie, en una realización, se eliminan por lavado después de la reacción. Las relaciones r_1 y r_2 son relaciones diferentes.

30 Al menos uno de r_1 y r_2 es menor que 0,45. O r_1 es menor que 0,45 o r_2 es menor que 0,45, o tanto r_1 como r_2 son menores que 0,45. En una realización, al menos uno de r_1 y r_2 es menor que 0,1. En una realización, al menos uno de r_1 y r_2 es menor que 0,05. En una realización, uno de r_1 y r_2 es cero o cercano a cero. En una realización, tanto r_1 como r_2 son cero o cercanos a cero. Las relaciones indican que la homopolimerización se suprime en una de las reacciones.

35 Respecto a las constantes de velocidad k_{11} y k_{22} , una de ellas es al menos 10 veces mayor que la otra, $10 \cdot k_{11} \leq k_{22}$ o $10 \cdot k_{22} \leq k_{11}$. Esto da como resultado que la velocidad de homopolimerización sea mucho más rápida en una de las reacciones en comparación con la otra. Esta selección de parámetros permite aplicar y curar la polimerización de los recubrimientos en diferentes etapas. Después del primer curado quedarán grupos reactivos para la segunda reacción de curado. Cuando $r_1=r_2=0$, habrá un copolímero alterno sin homopolimerización y entonces no se aplica la condición relativa a k_{22} y k_{11} . Esto también se aplica cuando r_1 y r_2 son aproximadamente 0, de modo que $r_1 \approx r_2 \approx 0$. Esta condición se cumple cuando r_1 y r_2 están por debajo de 0,05.

Para una mezcla con un k_{22} bajo y $r_1 > r_2$, M_2 será el grupo restante que reaccionará más tarde incluso si hay un excedente de M_1 .

El término monómero debe interpretarse como una unidad polimerizable de modo que queden abarcados tanto monómeros como oligómeros polimerizables. De este modo es posible llevar a cabo la reacción con oligómeros que están polimerizados.

De acuerdo con la invención, en la etapa b) la superficie del sustrato se pone en contacto con una mezcla que comprende un primer monómero M_1 y un segundo monómero M_2 . El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son una de las siguientes opciones

- i) un acrilato y un maleato,
- ii) un acrilato y un éter vinílico,
- iii) un metacrilato y un éter vinílico,
- iv) un acrilato y un éter alílico,
- v) un metacrilato y un maleato,
- vi) un metacrilato y una maleimida,
- vii) un acrilato y una maleimida
- viii) un éter vinílico y un maleato, y
- ix) un estireno y un maleato.

El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 se eligen entre una de las opciones i) a ix). Las opciones i) a ix) contienen dos grupos diferentes para cada opción y el primer y segundo monómero se seleccionan para que haya uno de cada uno. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en una realización un acrilato y un maleato. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un acrilato y un éter vinílico. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un metacrilato y un éter vinílico. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un acrilato y un éter alílico. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un metacrilato y un maleato. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un metacrilato y una maleimida. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un acrilato y una maleimida. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un éter vinílico y un maleato. El primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son en otra realización un estireno y un maleato. Así, el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 pueden ser los pares seleccionados anteriormente mencionados.

Los pares de monómeros anteriores cumplen los requisitos con respecto a la capacidad de sufrir una reacción de polimerización para formar un copolímero unido covalentemente al sustrato. Los pares de monómeros anteriores también cumplen los requisitos de que al menos una de las relaciones r_1 y r_2 sea menor que 0,45, y además que una de k_{11} y k_{22} sea al menos 10 veces mayor que la otra. Por lo tanto, la lista anterior de pares de monómeros puede reemplazar los requisitos generales anteriores para los monómeros.

El procedimiento comprende la etapa: d) aplicar al menos uno de un recubrimiento y una lámina sobre la superficie del sustrato. Se puede aplicar un recubrimiento líquido, que luego se cura preferentemente, o se puede aplicar una lámina o una película. Así, en la etapa d) se aplica uno seleccionado entre un recubrimiento líquido, una lámina y una película.

El procedimiento comprende una etapa posterior e) de curar al menos un recubrimiento o lámina aplicado en la etapa d). Tal etapa e) se realiza después de la etapa d). Si el recubrimiento es el recubrimiento final, también se le puede denominar capa superior. En particular, cuando se añade un recubrimiento superior al recubrimiento, la superficie resultante tiene una dureza elevada y se mejora la resistencia al rayado. Si la capa más externa es una película aplicada, se puede mejorar la resistencia a la abrasión. En una realización, se aplica un segundo recubrimiento después de la etapa c). Este segundo recubrimiento puede denominarse recubrimiento superior si no se van a aplicar más recubrimientos. Las propiedades del sustrato revestido acabado resultante, incluido el recubrimiento superior, mejoran drásticamente cuando se utiliza el presente procedimiento. En una realización, después de la etapa c) se aplica al menos otro recubrimiento. Por lo tanto, el recubrimiento se utiliza como imprimador en una realización. El recubrimiento también se puede utilizar como recubrimiento único o como capa superior sobre otro recubrimiento.

En una realización, la segunda capa aplicada en la etapa d) es un artículo tal como una lámina termoplástica. Cuando se agregan, se habilitan elementos de diseño como una estructura en relieve. Cuando se agrega, la resistencia a la abrasión mejora mucho.

- 5 En una realización, la lámina comprende polipropileno y/o polietileno, u otro material polimérico, que tienen la ventaja de ser transparentes a la radiación actínica capaz de iniciar reacciones superficiales de grupos fotoactivos, situados en la superficie alejados de la luz en contacto con un líquido que comprende un doble enlace carbono-carbono. Así, una lámina aplicada se fija a la superficie mediante curado con radiación actínica, que se aplica a través de la lámina aplicada y alcanza la interfaz entre la lámina aplicada y la superficie del sustrato.
- En otra realización, la lámina termoplástica que comprende PET, que se activa mediante irradiación en al menos una superficie, donde después de la lámina, se pone en contacto con el sustrato tratado en la etapa d) donde la superficie irradiada de la lámina mira hacia abajo hacia el sustrato. El procedimiento será necesario ya que el PET normalmente no es transparente a las longitudes de onda relevantes.
- 10 En una realización, se aplica un recubrimiento a base de acrilato como al menos un recubrimiento adicional, es decir, el segundo recubrimiento.
- En una realización, el procedimiento comprende además una etapa donde al menos una parte de i) el compuesto o ii) la mezcla, que no ha reaccionado para formar enlaces covalentes, se elimina después de la etapa c). El exceso de moléculas así como otros aditivos opcionales se pueden eliminar mediante lavado u otros medios adecuados.
- 15 Por ejemplo, se pueden recubrir con éxito poliolefinas activadas superficialmente por corona, plasma o llama, polímeros que contienen grupos aromáticos, polímeros que contienen éter y polímeros que contienen azufre. La adherencia de una capa superior posterior mejora considerablemente. En una realización, el sustrato comprende al menos uno seleccionado del grupo seleccionado entre poliolefinas, polímeros que contienen grupos aromáticos, polímeros que contienen grupos éter y polímeros que contienen azufre. En una realización, la superficie se trata antes
- 20 de la etapa b) con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tratamiento corona, tratamiento con plasma y tratamiento con llama.
- Hay varios sustratos diferentes que se pueden usar en la presente invención. En una realización, el sustrato comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE), polimetilmetacrilato (PMMA), poli p-óxido de fenileno (PPO), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), cloruro de polivinilo (PVC), poliestireno (PS), poliéter éter cetona (PEEK) y policarbonato (PC).
- 25 En una realización, hay un grupo aceptor de electrones adyacente al menos un doble enlace carbono-carbono en el compuesto. En una realización, hay grupos aceptores de electrones en ambos lados del al menos un doble enlace carbono-carbono en el compuesto. Cuando está presente un compuesto que comprende al menos un grupo tiol, los grupos aceptores de electrones tienen la ventaja de dar una reacción más rápida.
- 30 En una realización, i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 se disuelven en al menos un disolvente antes de entrar en contacto con la superficie del sustrato. En una realización alternativa i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 no se disuelven ni diluyen en un disolvente antes de entrar en contacto con la superficie del sustrato. En la última realización i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 se usan en forma pura. También en la última realización, se pueden añadir aditivos adicionales
- 35 a i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 . En una realización i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 no están disueltos o diluidos en un disolvente, existe la posibilidad de seleccionar i) un compuesto o ii) un primer monómero M_1 y un segundo monómero M_2 con baja viscosidad para que pueda recubrirse con rodillo en un espesor adecuado de manera eficiente.
- En una realización, la superficie del sustrato se pone además en contacto con al menos un compuesto que comprende al menos un grupo tiol en la etapa b). En una realización, la relación (r) en la etapa b) entre el número de grupos tiol y el número de dobles enlaces carbono-carbono cumple con $0,05 \leq r \leq 20$. En otra realización, la relación r cumple con $0,2 \leq r \leq 5$. En una realización alternativa, la relación r cumple uno de $0,3 \leq r \leq 0,9$ y $1,1 \leq r \leq 3$, por lo que la última realización requiere relaciones no estequiométricas entre los grupos tiol y los enlaces carbono-carbono. La adición de tiol tiene la ventaja de que la superficie se puede secar de modo que la superficie del sustrato esté seca después de
- 40 la etapa c). Entonces el sustrato es más fácil de manipular y más adelante se puede aplicar un recubrimiento adicional en la etapa d). (La relación r es diferente de las relaciones r_1 y r_2).
- En una realización, i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 que se pondrán en contacto con la superficie del sustrato en la etapa b) son sustancias puras y en una realización alternativa de la etapa b), la superficie del sustrato se pone en contacto con una formulación que comprende i) el compuesto o ii) el primer
- 50 monómero M_1 y el segundo monómero M_2 . Una formulación de este tipo también puede comprender compuestos, aditivos y un disolvente adicionales.
- En una realización, i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 se inyectan con chorro de tinta sobre la superficie en la etapa b). En una realización, i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 se ponen en contacto con al menos una parte de la superficie del sustrato mediante chorro de tinta en
- 55 la etapa b). Además, o alternativamente, se pueden utilizar otros procedimientos de aplicación conocidos, tales como, por ejemplo, recubrimiento con rodillo, rodillo anilox, pulverización e inmersión, etc.

En una realización, el primer monómero M_1 es un acrilato y en donde r_1 es inferior a 10. Esta realización también se aplica si, en cambio, el segundo monómero M_2 es un acrilato. Esto mejorará la unión junto con el acrilato.

En una realización, uno de r_1 y r_2 está por encima de 0,1. Esto promoverá la formación de películas.

5 En una realización, uno de k_{11} y k_{22} está por debajo de 3000 l/(mol s). Esto reducirá la propensión al curado excesivo. Es muy difícil curar excesivamente una mezcla de este tipo. La constante de propagación se mide con el procedimiento del sector giratorio.

10 En una realización, se pone en contacto un fotoiniciador Norrish tipo II con la superficie del sustrato en la etapa b). En una realización, se añaden sustancias adicionales que se pondrán en contacto con la superficie del sustrato en la etapa b), como un fotoiniciador Norrish tipo II, junto con i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 . En una realización alternativa, se añaden por separado antes y/o después de i) que el compuesto o ii) la mezcla entre en contacto con la superficie del sustrato. En una realización, hay un fotoiniciador en la mezcla de la etapa b). En una realización, un fotoiniciador Norrish tipo II está en la mezcla de la etapa b).

15 Los fotoiniciadores basados en la extracción de hidrógeno también pueden denominarse fotoiniciadores Norrish tipo II. Los compuestos carbonílicos excitados eléctricamente son extractores de hidrógeno que se consideran fotoiniciadores Norrish tipo II. Los compuestos carbonílicos adecuados como fotoiniciador de Norrish tipo II incluyen cetonas y quinonas aromáticas, tales como, por ejemplo, benzofenonas, cetosulfonas, tioxantenos, 1,2-dicetonas, antraquinona, fluorenonas, xantonas, derivados de acetofenona, éteres de benzoina, cetales de bencilo, fenilgloxilatos, mono y bis-acilfosfina. En una realización, el iniciador Norrish Tipo II es un iniciador seleccionado del grupo que consiste en una benzofenona, una tioxantona, una 1,2-dicetona y una antraquinona. Los iniciadores Norrish tipo II adecuados se divulgan en CRIVELLO J.V. et al. en "Volumen III: Photoinitiators for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization", 2ª edición, editado BRADLEY G., Londres, Reino Unido, John Wiley & Sons Ltd, 1998, págs. 287-294, que se incorpora aquí en su totalidad por referencia.

20 En una realización, el fotoiniciador Norrish tipo II está presente en la formulación que se agregará en la etapa b) en una cantidad del 0,1 al 15 % en peso, basado en el peso de la composición fotosensible que se pone en contacto con la superficie del sustrato.

En una realización, el contacto en la etapa b) se realiza mediante la aplicación de una capa con un espesor en el intervalo de 0,2 a 20 μm . Se pueden usar técnicas de aplicación conocidas por un experto para aplicar i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 y otros componentes en la etapa b).

30 En una realización, todos los componentes que se agregarán en la etapa b) se proporcionan en una única formulación. Esto simplifica la adición. Luego, todos los compuestos y sustancias adicionales se aplican en una sola mezcla.

35 En una realización, i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 que se van a aplicar en la etapa b) se proporcionan en una mezcla ácida. Para determinadas aplicaciones, la acidez mejora la vida útil. En una realización, la formulación es ácida y comprende un fotoiniciador Norrish tipo II además de i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 . El bajo pH en una formulación ácida mejora la vida útil del fotoiniciador Norrish tipo II. La combinación de un fotoiniciador Norrish tipo II y pH ácido es particularmente adecuada para mejorar la vida útil de la formulación que se agregará en la etapa b).

En una realización, la irradiación se realiza mediante radiación UV. Muchos grupos fotorreactivos se vuelven reactivos mediante irradiación UV con la energía adecuada.

40 En una realización, la superficie en la etapa b) se pone en contacto con i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 en un patrón. Esto proporciona la posibilidad de realizar un tratamiento parcial de la superficie del sustrato según un patrón deseado. Por lo tanto, es posible formar patrones aplicando i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 en un patrón deseado.

45 En una realización, la irradiación se realiza siguiendo un patrón. Esto proporciona una posibilidad adicional de realizar una modificación superficial de la superficie del sustrato según un patrón deseado. La irradiación siguiendo un patrón se realiza mediante procedimientos conocidos, como la aplicación de una máscara o la irradiación con un láser. Por lo tanto, existe la posibilidad de formar patrones en el sustrato irradiando sólo partes de la superficie, donde se encuentran los grupos fotosensibles.

50 En una realización, el espesor de una capa aplicada que comprende i) el compuesto o ii) el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 , y la absorbancia de la capa aplicada a la longitud de onda de la radiación actínica se adaptan de modo que la reacción se ha iniciado en la etapa c). Después de estudiar la descripción, el experto es capaz de ajustar el espesor de la capa aplicada así como la absorbancia de la formulación aplicada de modo que llegue suficiente irradiación a la superficie del sustrato cuando se aplica la capa. La absorbancia se ajusta ajustando la(s) concentración(es) de los componentes de la formulación que absorben radiación actínica de las longitudes de onda relevantes. La ley Beer-Lambert puede ayudar al experto a este respecto.

5 En una realización, al menos la etapa c) se lleva a cabo en una atmósfera inerte. En otra realización, las etapas b) y c) se llevan a cabo en atmósfera inerte. En otra realización, las etapas b), c) y d) se llevan a cabo en una atmósfera inerte. En otra realización, las etapas a), b), c), d) y e) se llevan a cabo en una atmósfera inerte. En una realización, la atmósfera inerte comprende 98 % en peso o más, preferiblemente 99 % en peso o más de un gas inerte, más preferiblemente 99,5 % en peso o más de un gas inerte. Alternativamente, la atmósfera inerte comprende 95 % en peso o más de un gas inerte. En una realización, la atmósfera inerte comprende 2 % en peso o menos de oxígeno, preferiblemente 1 % en peso o menos de oxígeno, más preferiblemente 0,5 % en peso o menos de oxígeno. En una realización, el gas inerte comprende nitrógeno. El uso de una atmósfera inerte hace que el procedimiento sea menos sensible al sobrecurado de la superficie superior debido a la ausencia de inhibición por oxígeno.

10 En el segundo aspecto se proporciona un sustrato recubierto según el procedimiento descrito anteriormente.

El sustrato comprende moléculas que son peróxidos y/o azufre y/o grupos aromáticos, que son accesibles en las superficies. Se añade al sustrato un compuesto que comprende al menos un doble enlace C=C. Alternativamente, se añaden al sustrato un primer monómero M₁ y un segundo monómero M₂.

15 Es una característica muy importante que la reacción se inicia directamente mediante la irradiación del grupo químico en la superficie del sustrato. El grupo químico en la superficie del sustrato absorbe energía directamente de la radiación actínica. Estos grupos químicos también pueden denominarse grupos fotorreactivos. En el caso de un peróxido, el peróxido se escinde en un radical alcoxi unido a la superficie y un radical hidroxilo libre o un radical alcoxi dependiendo de la estructura molecular del peróxido unido a la superficie.

20 Un grupo fenilo sustituido se excita con UV para formar un estado triplete o singlete. Los estados excitados son capaces de reaccionar con dobles enlaces carbono-carbono de numerosas maneras.

25 a) En presencia de donantes de hidrógeno, el estado triplete del anillo de fenilo sustituido (terefalato en el caso del PET) formado con radiación UV de cierta energía mínima forma una estructura birradical sobre el anillo de fenilo. Estos radicales son capaces de formar enlaces covalentes con dobles enlaces carbono-carbono, o forman radicales peroxi en presencia de oxígeno atmosférico que, al extraer hidrógeno, forman peróxidos que, al escindirse bajo luz ultravioleta, forman radicales alcoxi capaces de reaccionar con dobles enlaces carbono-carbono para formar un enlace covalente.

b) En algunos casos se forma un anión radical, que puede reaccionar con un doble enlace carbono-carbono pobre en electrones mediante reacciones de adición aniónica.

30 No se requiere fotoiniciador aunque se añade en algunas realizaciones. En realidad, la adición de un fotoiniciador a menudo no es adecuada ya que es probable que absorba radiación actínica, que entonces no puede utilizarse para iniciar la reacción. En general, sólo se deben tolerar pequeñas cantidades insignificantes de compuestos que absorben los rayos UV, como los fotoiniciadores. Las cantidades de fotoiniciadores que normalmente se utilizan para iniciar diversas reacciones son generalmente demasiado altas. En una realización, no se añaden fotoiniciadores. En una realización, no está presente en absoluto un fotoiniciador u otro compuesto que absorba radiación actínica. En algunas condiciones, se pueden tolerar y utilizar ciertas cantidades de ciertos fotoiniciadores. Tales condiciones incluyen:

a) Las longitudes de onda a las que los grupos químicos en la superficie del sustrato absorben energía son suficientemente diferentes de las longitudes de onda a las que el fotoiniciador absorbe luz.

40 b) La capa aplicada que comprende un fotoiniciador es muy delgada para que de todos modos una cantidad suficiente de radiación alcance los grupos químicos en la superficie del sustrato, y/o la capa aplicada que comprende un fotoiniciador está diluida para que una cantidad suficiente de radiación llegue a los grupos químicos en la superficie del sustrato de todos modos.

Las condiciones anteriores también se pueden combinar con un aumento en la intensidad y/o dosis de la radiación actínica.

45 Los recubrimientos de imprimador según la técnica anterior se aplican normalmente en capas que oscilan entre 10 y 30 micrómetros y están diseñados para formar una película con una cantidad mínima de dosis de UV. La dosis de UV por debajo de 370 nm que llega al fondo de la capa es invariablemente muy pequeña. La adhesión de tales películas según la técnica anterior se realiza mediante igualación de energía superficial o mediante reacciones espontáneas secundarias entre los grupos hidroxilo presentes después del tratamiento corona y un grupo isocianato en el imprimador.

55 Se requiere que la radiación actínica llegue a la superficie del sustrato a través de una capa de solución aplicada ya que los grupos químicos se encuentran en la superficie del sustrato. En la técnica anterior comparable, se utilizan fotoiniciadores u otros compuestos bloqueadores de UV en sistemas similares, lo que hace que este procedimiento sea imposible de usar, o imposible de observar en la mayoría de los sistemas, ya que ninguna o muy poca radiación actínica llega a la superficie. Los inventores creen que esta es la razón por la que no han observado este efecto antes.

Como resultado de la reacción se forma un enlace covalente. Un enlace covalente puede verificarse, por ejemplo, por la incapacidad de eliminar la película al hervir el sustrato y la película en agua durante 2 horas. Una película eliminada indica una falta de enlaces covalentes. Una película que todavía se adhiere después de unas pocas horas (2 horas) de ebullición en agua puede indicar la presencia de enlaces covalentes y/o la presencia de entrelazamientos moleculares, es decir, una estructura similar a IPN (red interpenetrante). De este modo, una película eliminada garantiza que no haya enlaces covalentes. Sin embargo, una película que aún se adhiere después de algunas horas de ebullición en agua puede indicar enlaces covalentes o, alternativamente, entrelazamientos de cadenas poliméricas. Por lo tanto, para garantizar que exista un enlace covalente si la película aún se adhiere, sería necesario descartar nuestros entrelazamientos de las cadenas de polímeros, es decir, una estructura similar a IPN.

El enlace covalente se puede distinguir de la adhesión que proviene de una morfología similar a IPN tomando un corte transversal del sustrato recubierto e inspeccionando la interfaz entre el sustrato y el recubrimiento. En el caso de una adhesión de enlace predominantemente covalente, la estructura superficial del sustrato permanecerá esencialmente intacta, mientras que en el caso de una morfología predominantemente similar a IPN habrá una zona de transición, diferente de la estructura superficial del sustrato original, entre el recubrimiento y el sustrato. que se detecta mediante mediciones espectroscópicas (por ejemplo, microscopía IR o Raman), SEM, microscopía óptica o procedimientos similares. Cuando se ha descartado la adhesión por una morfología similar a la de IPN, se puede concluir que deben existir enlaces covalentes.

En general, los niveles de cualquier fotoiniciador u otros compuestos absorbentes no deben ser tan altos como para que no se inicie la reacción de los grupos químicos en la superficie del sustrato. Por lo tanto, en una realización, un fotoiniciador está presente en una cantidad que no impide iniciar una reacción para formar un enlace covalente mediante la reacción de un grupo químico escindido en la superficie del sustrato y el doble enlace carbono-carbono.

En general, la formación de película mediante el consumo de dobles enlaces no debe ser demasiado rápida, de modo que se permita que una cantidad insuficiente de radiación actínica forme enlaces covalentes entre los dobles enlaces carbono-carbono y los grupos fotorreactivos antes de que se consuman los dobles enlaces carbono-carbono o se le impide difundirse a la superficie por la alta viscosidad de la red en evolución.

La gelificación retardada en tiolenos donde la viscosidad permanece esencialmente sin cambios antes del punto de gelificación es adecuada para contrarrestar este efecto si es necesario, ya que la difusión de los dobles enlaces carbono-carbono es rápida hasta el final de la formación de la película. Además, la capacidad de iniciación de tiolenos sin iniciador es ventajosa ya que se absorbe muy poca radiación actínica en longitudes de onda efectivas, lo que permite que una gran porción de la radiación actínica alcance los grupos fotorreactivos en la superficie. Éstas son, por lo tanto, ventajas adicionales de añadir un compuesto que comprende al menos un grupo tiol.

La radiación actínica (normalmente radiación UV) debe llegar a la superficie del sustrato donde se encuentran los grupos fotosensibles. Esto se puede lograr mediante irradiación en la superficie. En una realización, esto se puede lograr mediante irradiación a través del sustrato, siempre que sea transparente en la longitud de onda relevante y/o muy delgado. Una solución que comprende el compuesto que comprende al menos un doble enlace C=C no debería absorber demasiada radiación actínica. El producto del espesor de dicha solución aplicada y la absorción a la longitud de onda relevante no debe ser demasiado alto para que pueda llegar suficiente radiación actínica a la superficie del sustrato donde se encuentran los grupos fotosensibles. Una mayor absorción de radiación en una solución de este tipo puede compensarse hasta cierto punto con una solución aplicada más fina

Los mismos principios de que al menos una cantidad eficaz de radiación actínica debe llegar a los grupos de la superficie se aplican también a la solución de recubrimiento y/o lámina aplicada en la etapa d). En tales realizaciones, la trayectoria de la luz atraviesa la solución o lámina de recubrimiento antes de llegar a la superficie opuesta de la lámina termoplástica. En el caso de láminas termoplásticas según la técnica anterior, los pegamentos activos UV están diseñados para reaccionar muy rápidamente para formar un polímero sólido donde esencialmente todos los dobles enlaces carbono-carbono se consumen en un período de tiempo demasiado corto para observar enlaces covalentes mediante activación por radiación actínica de grupos fotorreactivos en la superficie de la lámina termoplástica frente al imprimador aplicada. Esto explica por qué el efecto no se había notado antes.

La siguiente tabla proporciona ejemplos de pares adecuados de monómeros M_1 y M_2 que son adecuados para usar juntos en la presente invención.

M ₁	M ₂	r ₁ (calculado)	r ₂ (calculado)	k ₁₁ (l/ (mol s))	k ₂₂ (l/ (mol s))
Acrilato	Maleato	22,2	0,04	11000 - 18000	bajo
Acrilato	Viniléter	5,7	0	11000 - 18000	bajo
Metacrilato	Viniléter	16	0	700 - 2200	bajo
Acrilato	Aliléter	0,91	0	1100 - 18000	bajo
Metacrilato	Maleato	13,6	0,04	700 - 2200	bajo
Metacrilato	Maleimida	20,2	0,03	700 - 2200	bajo
Éter vinílico	Maleato	0,01	0,11	bajo	bajo
Estireno	Maleato	4,19	0,01	100-350	bajo

5 Los valores de r₁ y r₂ se han calculado utilizando el esquema Alfrey Price Q-e, donde $r_1 = (Q_1/Q_2) \exp[-e_1(e_1 - e_2)]$ y $r_2 = (Q_2/Q_1) \exp[-e_2(e_2 - e_1)]$. Los valores Q y e publicados para pares de monómeros se pueden utilizar para estimar r₁ y r₂ en los casos en que la copolimerización real no se haya estudiado en detalle. Los k₁₁ y k₂₂ se han tomado de la literatura.

Para k₂₂, el término "bajo" en la tabla denota un valor que es mucho menor que el valor k₁₁, es decir, más de 10 veces menor. Para el caso en donde tanto r₁ como r₂ estén muy cerca de cero, esto no se aplica. Muy cerca de cero se interpreta como inferior a 0,05.

Grupo funcional	Q	e
acrilato	0,92	0,75
Metacrilato	0,57	0,3
Éter vinílico	0,03	-1,49
Éter alílico	0,079	-2,65
estireno	1	-0,8
maleato	0,053	1,08
fumarato	0,24	2,26
Maleimida	0,035	1,013

10 Tanto el maleato como el fumarato están presentes en poliésteres insaturados y, por lo tanto, están abarcados en la invención, aunque las constantes cinéticas difieren ligeramente entre sí.

K₁₁ es la constante de velocidad de propagación para la homopolimerización M₁ y k₂₂ es la constante de velocidad de propagación para la homopolimerización M₂ como se describió con más detalle anteriormente.

15 Debe entenderse que esta invención no se limita a las realizaciones particulares que se muestran aquí. Las realizaciones se proporcionan con fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención ya que el alcance de la presente invención está limitado únicamente por las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

Ejemplos

Ejemplo 1 (Bo-PET)

20 Se cortó en trozos una fina película de Bo-PET (tereftalato de polietileno orientado biaxialmente) y se utilizó como sustrato. Las piezas se limpiaron con IPA (alcohol isopropílico). Se aplicó una delgada capa de diacrilato de hexanodiol

5 puro (HDDA) o una capa superior comercial a base de acrilato de curado UV de Bona AB que contiene fotoiniciador (UE1664) en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²) sobre la película de PET como imprimador. La película de PET con la capa de imprimador se colocó en un dispositivo de curado que comprende una cinta transportadora y una lámpara fija de mercurio de media presión que emite luz en UVA, UVB, UVC y UVV. Se probaron diferentes dosis de UV.

10 Se probaron las propiedades superficiales de la capa de imprimador directamente después de la exposición a los rayos UV utilizando un dedo enguantado y una espátula para determinar si la capa de imprimador se había curado o no. Si el dedo enguantado o la espátula dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "húmeda". Si el dedo enguantado o la espátula no dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "seca". Si partes de la superficie estaban secas y otras húmedas, o se podían observar rastros muy débiles, se determinaba que la superficie estaba "casi seca". Si la superficie estaba pegajosa al tacto del dedo enguantado, se determinaba que la superficie era "pegajosa". Estos resultados se presentan en "Propiedades de la superficie" en la siguiente tabla.

15 Posteriormente, se aplicó una capa más gruesa del recubrimiento superior basado en acrilato de curado UV de Bona AB (UE1664) utilizando un aplicador de varilla de 22 µm encima de la capa de imprimador y se le aplicó una dosis de UV de 1,4 J/cm² (UVA) en el mismo dispositivo de curado, lo que dejó las capas completamente curadas y secas.

20 La adhesión de las capas de recubrimiento al sustrato se probó utilizando una prueba de cinta estándar ("prueba de entrecruzado") de acuerdo con la prueba de corte entrecruzado descrita en ISO 2409. En resumen, los cortes se realizan a través del recubrimiento hasta el sustrato en un patrón cuadrado con 25 áreas cada una de aproximadamente 1 mm². La cinta se presionó sobre el recubrimiento y se retiró rápidamente. El daño resultante se evalúa evaluando la cantidad de recubrimiento que ha sido eliminado por la cinta, donde CH=0 es la mejor adhesión (sin eliminación de recubrimiento) y CH=5 es la peor adhesión (se elimina todo o casi todo el recubrimiento).

25 Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre la película de PET antes de aplicar, curar y probar el recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de 22 µm de espesor de la misma manera que se divulga anteriormente.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Muestra No.	Imprimador	UV (mJ/cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
#1	HDDA	700	húmedo	CH=0
#2	HDDA	1400	Casi seco	CH=0
#3	EU1664	700	Casi seco	CH=0
#4	UE1664	1400	Seco	CH=5
#5	No	-	-	CH=3-4

30 Los resultados de la tabla anterior muestran que al utilizar una delgada capa de imprimador de HDDA puro o el recubrimiento superior de acrilato de curado UV UE1664 que activa la superficie del sustrato cuando se expone a la luz UV, la adhesión mejora significativamente en comparación con el caso de referencia (# 5). Sin embargo, cuando el UE1664 fino se cura hasta que se seque, la adhesión entre capas entre la capa de imprimador y la capa superior gruesa falla y, en consecuencia, falla la prueba de entrecruzado. Esto demuestra las dificultades para obtener una capa de imprimador seca, que es necesaria en algunas aplicaciones, y aun así mantener la adhesión entre capas con una capa de recubrimiento aplicada posteriormente.

35 **Ejemplo 2 (PET)**

Otro ejemplo que sigue exactamente el mismo procedimiento anterior pero utilizando como sustrato láminas de PET (tereftalato de polietileno) de 2 mm de espesor compradas a Nordbergs Tekniska AB.

Muestra No.	Substrato	Imprimado	UV (mJ/cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
#6	PET	HDDA	700	húmedo	CH=0
#7	PET	ninguno	-		CH=4

Con la delgada capa de imprimador de HDDA antes del recubrimiento superior, el entrecruzado dio excelentes resultados en las láminas de PET. Sin la superficie

Ejemplo 3 (BoPET, HDDA más grueso)

- 5 Se realizó otro experimento usando el mismo procedimiento y sustrato que el Ejemplo 1, pero en lugar de aplicar una capa de imprimador de 1 µm, se aplicó una capa de HDDA de aproximadamente 14 µm de espesor. En este caso, el HDDA sin curar del sustrato de PET se limpió antes de aplicar el recubrimiento superior.

Muestra No.	Imprimador	UV (mJ/cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
#8	14 µm HDDA	440	Húmedo	CH=0
#9	14 µm HDDA	1400	húmedo	CH=0
#10	No	-	-	CH=3-4

10 **Ejemplo 4 (acrilatos no estequiométricos sobre boPET)**

- 15 Se realizó otro experimento usando el mismo procedimiento y sustratos que en el Ejemplo 1 como imprimador usando formulaciones de 70 % en peso de HDDA (diacrilato de 1,6-hexanodiol) y 30 % en peso de PETMA (pentaeritritol-tetramercaptoacetato) (Formulación "A") o una formulación de 69,75 % en peso de HDDA, 29,75 % en peso de PETMA y 0,5 % en peso de ITX (Formulación "B"), donde ITX es un fotoiniciador Norrish tipo II. Ambas formulaciones tienen una relación tioles/acrilatos de aproximadamente 0,5 y, por lo tanto, aproximadamente un 100 % no estequiométrico de grupos funcionales de acrilato con respecto a los grupos funcionales tiol. Las capas de imprimador se aplicaron como antes en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²).

La adherencia del recubrimiento al sustrato se probó usando la prueba de entrecruzado.

- 20 Posteriormente, algunas de las muestras se sumergieron en agua hirviendo durante 2 horas, se secaron y se volvieron a analizar con la prueba de entrecruzado.

Muestra No..	Imprimador	UV (mJ/cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado	Entrecruzado después de ebullición durante 2 h
#11	formulación A	220	húmedo	CH=0	-
#12	formulación A	525	Csi seco	CH=0	CH=0
#13	formulación A	700	Seco	CH=0	CH=0
#14	formulación B	525	Seco	CH=0	-
#15	No	-	-	CH=3-4	-

Los resultados anteriores muestran que las formulaciones A y B pasan la prueba de entrecruzado incluso cuando están secas, es decir, la adhesión entre capas no falla. Además, la adhesión de las muestras analizadas no se ve afectada incluso después de 2 horas de ebullición.

Ejemplo 5 (PP)

Como sustratos se utilizaron dos tipos diferentes de sustratos de polipropileno (PP): i) láminas de PP en bruto de diferentes colores ("PP homogéneo") e ii) películas de PP cargadas de diferentes colores ("PP cargadas"), todas sin recubrir.

5 Los sustratos se limpiaron con IPA y se trataron en corona utilizando un tratador de corona de laboratorio portátil (modelo BD-20, de Electro-technic Products inc.), moviendo el electrodo a una distancia de 5 a 10 mm sobre un sustrato grande de 30 cm² durante 30 segundos, a la derecha antes de la aplicación de la capa de imprimador (o top coat, en el caso de las referencias sin imprimador).

10 Las formulaciones de imprimador utilizadas fueron la "formulación A" y la "formulación B", ambas descritas en un ejemplo anterior, y una formulación compuesta por el monómero SR9020 de Sartomer con un 3 % de ITX, un fotoiniciador Norrish tipo II (llamado formulación "C").

15 Se aplicó una delgada capa de imprimador sobre los sustratos como se describió anteriormente en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²). Los sustratos y el imprimador luego se expusieron en el mismo dispositivo de curado de mercurio "Hg" como se describe en el Ejemplo 1, pero en un caso la capa de imprimador se expuso a un dispositivo de exposición LED UV de 365 nm (3000 mJ/cm² a 365 nm, 30 mW/cm²). Después de la exposición, se examinaron las propiedades superficiales del imprimador usando un dedo enguantado y una espátula como se describe en el Ejemplo 1. Finalmente se aplicó el mismo recubrimiento superior que en el Ejemplo 1 con un aplicador de varilla de 22 µm y se curó en el dispositivo de curado de mercurio Hg usando una dosis de 1400 mJ/cm² (UVA).

Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre los sustratos tratados con corona antes de aplicar y curar la capa superior basada en acrilato de curado UV de 22 µm de espesor como en el Ejemplo 1.

20 La evaluación se realizó con la prueba de entrecruzado como se describe en el Ejemplo 1.

Posteriormente, algunas de las muestras se sumergieron en agua hirviendo durante 2 horas, se secaron y se volvieron a analizar con la prueba de entrecruzado.

Muestra No.	Substrato	Imprimador	UV	Propiedades de la superficie	Entrecruzado	Entrecruzado después de ebullición durante 2 h
#16	PP homogéneo (natural)	Formulación B	525 mJ/cm ² (UVA) Hg	húmedo	CH=3	-
#17	PP homogéneo (natural)	Formulación B	3000 mJ/cm ² 365 nm LED	Casi seco	CH=3	-
#18	PP homogéneo (natural)	Formulación A	1400 mJ /CM ² (UVA) Hg	seco	CH=3	-
#19	PP homogéneo (natural)	Ninguno	-	-	CH=5	-
#20	PP homogéneo (negro)	formulación A	1400 mJ/cm ² (UVA) Hg	seco	CH=1-2	-
#21	PP homogéneo (negro)	Ninguno	-	-	CH=5	-
#22	PP relleno (blanco)	formulación A	1400 mJ /cm ² (UVA) Hg	Seco	CH=0	CH=0
#23	PP relleno (blanco)	formulación C	660 mJ /cm ² (UVA) Hg	húmedo	CH=0	-

ES 2 971 508 T3

(continuación)

Muestra No.	Substrato	Imprimador	UV	Propiedades de la superficie	Entrecruzado	Entrecruzado después de ebullición durante 2 h
Ninguno	PP relleno (blanco)	Ninguno	-	-	CH=5	-
#25	PP relleno (oscuro)	formulación C	525 mJ/cm ² (UVA) Hg	húmedo	CH=0	-
#26	PP relleno (oscuro)	Ninguno	-	-	Recubrimiento superior no curado	-

Tenga en cuenta que en los sustratos de color oscuro del PP relleno (#26), la capa superior de UE1664 de 22 µm no cura en absoluto.

5 Ejemplo 6 (PE)

En otro experimento se utilizó exactamente el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4 (toallita IPA, tratamiento corona, aplicación de imprimador, UV, aplicación de recubrimiento superior y UV), pero sobre una superficie de polietileno (PE) en bruto comprada a Nordbergs Tekniska AB, calidad "PE1000 natur".

Muestra No.	Substrato	Imprimador	UV	Propiedades de la superficie	entrecruzado	Entrecruzado después de ebullición durante 2 h
#27	PE	formulación A	1400 mJ/cm ² (UVA) Hg	seco	CH=0	CH=0
#28	PE	-	-	-	CH=0	-

10

Ejemplo 7 (Variación de la no estequiometría)

Como sustratos se utilizaron PP relleno (oscuro) como se describió anteriormente.

Como capas de imprimador se usaron formulaciones que consistían en variaciones de la Formulación A (HDDA y PETMA), con una cantidad variable de no estequiometría calculada como la relación de grupos tiol a acrilato.

15 Los sustratos de PP se limpiaron primero con IPA y posteriormente se trataron con corona (exactamente como se divulga en el Ejemplo 5).

Luego, las formulaciones de imprimador se aplicaron inmediatamente a un espesor de capa de aproximadamente 1 µm (1 g/m²) y se expusieron a una lámpara de mercurio UV con una dosis de 2x700 mJ/cm² medida en UVA (mismo procedimiento que en el Ejemplo 1).

20 Inmediatamente después de cada pasada de 700 mJ/cm² (UVA), las superficies se probaron con un dedo enguantado y una espátula para determinar las propiedades de la superficie, como se divulga en el Ejemplo 1. Luego se aplicó una capa de aproximadamente 22 µm (22 g/m²) de espesor de la capa superior de acrilato UV. Se aplicó UE1664 usando un aplicador de varilla y se curó exponiendo a 1400 mJ/cm² medido en UVA.

25 Finalmente, se probó la adhesión del recubrimiento usando la prueba de entrecruzado como se describe en el Ejemplo 1.

ES 2 971 508 T3

Muestra No.	Relación grupos funcionales tiol/acrilato	Fuera de estequiometría de grupos funcionales de acrilato.	Superficie después de 700/1400 mJ/cm ² UVA	Entrecruzado
#29	0,95	0%	Seco/Seco	CH=1
#30	0,67	43%	Seco/Seco	CH=0
#31	0,43	123%	Pegajoso/Seco	CH=0
#32	0,25	282%	Pegajoso/Seco	CH=0
#33	0,1	760%	húmedo/pegajoso	CH=0
#34	No imprimador	-		CH=5

Ejemplo 8 (dobles enlaces)

En este ejemplo se utilizaron los siguientes sustratos: PP relleno (oscuro), BoPET y PE (todos descritos anteriormente).

Como capas de imprimador se utilizaron los monómeros DVE-3 (trietilenglicol diviniléter) o TAOE (tetra(aliloxi)etano).

- 5 El sustrato de PP relleno (oscuro) se trató en corona exactamente como se describe en el Ejemplo 5. Los sustratos de BoPET y PE no se trataron en corona.

Las capas de imprimador se aplicaron hasta un espesor aproximado de 1 µm (1 g/m²) y se curaron con luz UV utilizando una lámpara de mercurio de Hg como antes (2x700 mJ/cm² medido en UVA). A continuación se aplicó una capa de aproximadamente 22 µm de espesor de acrilato UV UE1664 y se curó con UV (1400 mJ/cm² medido en UVA).

- 10 Finalmente, se probó la adhesión del recubrimiento usando la prueba de entrecruzado como se describió anteriormente.

Muestra No.	sustrato	Primera capa	Entrecruzado
#35	PP Relleno (oscuro)	DVE-3	CH=3-4
#36	PP Relleno (oscuro)	TAOE	CH=2
#37	BoPET	DVE-3	CH=0
#38	BoPET	TAOE	CH=1
#39	PET	DVE-3	CH=0
#40	PET	Ninguno	CH=0

Ejemplo 9

- 15 Se utilizaron varios materiales diferentes como sustratos. Los materiales utilizados fueron: "película de BoPET", una fina película de Bo-PET (Tereftalato de polietileno biaxialmente orientado) transparente; "Película de PET", una película delgada (0,1 mm de espesor) de PET (tereftalato de polietileno) transparente comprada a Nordbergs Tekniska AB; "PET 2mm", una lámina de PET (tereftalato de polietileno) blanca de 2 mm de espesor comprada a Nordbergs Tekniska AB; "PP relleno", una lámina de PP relleno opaco y brillante comprada a Direktlaminat AB; "Película de PE", película delgada (0,25 mm de espesor) de polietileno (PE) comprada a Nordbergs Tekniska AB; "PE 6mm", una lámina de PE (polietileno) en bruto de 6 mm de espesor comprada a Nordbergs Tekniska AB (calidad "PE1000 natur"); "PMMA 2 mm", una lámina de 2 mm de espesor de PMMA (Poli(metilmetacrilato)) transparente comprado a Nordbergs Tekniska AB; y "Acrilato", una superficie de acrilato curada.

- 25 La superficie de "Acrilato" curada se preparó utilizando un tablero de melamina gris comprado a Direktlaminat AB, aplicando una capa de 1 µm de espesor de M1814 de Mercene Labs, curado UV a 600 mJ/cm² (UVA) en una lámpara de mercurio de presión media, aplicando 12 µm de un recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de Bona

ES 2 971 508 T3

AB (UE1664) y curado UV a 1400 mJ/cm² (UVA) en una lámpara de mercurio de presión media que dejó las capas completamente curadas y secas.

Todos los materiales anteriores se cortaron en pedazos y se utilizaron como sustratos. Las piezas se limpiaron con un trozo de papel de seda seco.

- 5 Se prepararon dos formulaciones de imprimadores diferentes: "Formulación X" usando 49,4 % en peso de Ebecryl 2221 de Allnex Belgium SA/NV (un oligómero de acrilato de uretano aromático hexafuncional), 49,4 % en peso de Rapi-Cure DVE-3 (trietilenglicol diviniléter) y 1,6 % en peso. Speedcure-2 ITX de Lambson Limited (un fotoiniciador Norrish Tipo II de la familia de las tioxantonas, 2-isopropiltioxantona); y "Formulación Y" usando 48,8 % en peso de trimetilolpropano dialil éter 90 comprado de Perstorp Specialty Chemicals AB, 48,8 % en peso de Ebecryl 2221 y 2,4 % en peso de Speedcure-2 ITX de Lambson Limited.

Todos los sustratos hechos de PE o PP (es decir, "PP relleno", "película de PE" y "PE de 6 mm") se trataron en corona utilizando un tratador de corona de laboratorio portátil (modelo BD-20, de Electro-technic Products inc.), moviendo el electrodo a una distancia de 5-10 mm sobre un sustrato grande de 30 cm² durante 30 segundos, justo antes de la aplicación de la capa de imprimador (o capa superior, en el caso de las referencias sin imprimador).

- 15 Se aplicó una capa delgada de "Formulación X" o "Formulación Y" en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²) sobre los sustratos como imprimadores. Los sustratos con la capa de imprimador se colocaron en un dispositivo de curado que comprende una cinta transportadora y una lámpara fija de mercurio de presión media que emite luz en UVA, UVB, UVC y UVV, y allí se expusieron a una dosis total de 600 mJ/cm² (UVA).

- 20 Se probaron las propiedades superficiales de la capa de imprimador directamente después de la exposición a los rayos UV utilizando un dedo enguantado y una espátula para determinar si la capa de imprimador se había curado o no. Si el dedo enguantado o la espátula dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "húmeda". Si el dedo enguantado o la espátula no dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "seca". Si partes de la superficie estaban secas y otras húmedas, o se podían observar rastros muy débiles, se determinaba que la superficie estaba "casi seca". Estos resultados se presentan en "Propiedades de la superficie" en la siguiente tabla.

Posteriormente, se aplicó una capa más gruesa de recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de Bona AB (UE1664) utilizando un aplicador de varilla de 22 µm encima de la capa de imprimador y se le aplicó una dosis de UV de 1,4 J/cm² (UVA) en el mismo dispositivo de curado, lo que dejó las capas completamente curadas y secas.

- 30 La adhesión de las capas de recubrimiento al sustrato se probó utilizando una prueba de cinta estándar ("prueba de entrecruzado") de acuerdo con la prueba de corte entrecruzado descrita en ISO 2409. En resumen, los cortes se realizan a través del recubrimiento hasta el sustrato en un patrón cuadrado con 25 áreas cada una de aproximadamente 1 mm². La cinta se presionó sobre el recubrimiento y se retiró rápidamente. El daño resultante se evalúa evaluando la cantidad de recubrimiento que ha sido eliminado por la cinta, donde CH=0 es la mejor adhesión (sin eliminación de recubrimiento) y CH=5 es la peor adhesión (se elimina todo o casi todo el recubrimiento).

- 35 Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre los sustratos antes de aplicar, curar y probar la capa superior a base de acrilato de curado UV de 22 µm de espesor de la misma manera que se divulga anteriormente.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

ES 2 971 508 T3

Sustrato	Imprimador	UV (mJ/cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
Película BoPET	X	600	Seco	CH=0
Película BoPET	Y	600	Seco	CH=0
Película BoPET	No (ref.)	-	-	CH=5
Película PET	X	600	Seco	CH=0
Película PET	Y	600	Casi seco	CH=0
Película PET	No (ref.)	-	-	CH=5
PET 2mm	X	600	Casi seco	CH=0
PET 2mm	Y	600	Casi seco	CH=0
PET 2mm	No (ref.)	-	-	CH=5
PP relleno	X	600	Seco	CH=0
PP relleno	Y	600	Húmedo	CH=2
PP relleno	No (ref.)	-	-	CH=5
Película PE	X	600	Seco	CH=0
Película PE	Y	600	Casi seco	CH=0
Película PE	No (ref.)	-	-	CH=4
PE 6mm	X	600	Seco	CH=0
PE 6mm	Y	600	Casi seco	CH=0
PE 6mm	No (ref.)	-	-	CH=4
PMMA 2mm	X	600	Casi seco	CH=0
PMMA 2mm	Y	600	Casi seco	CH=4
PMMA 2mm	No (ref.)	-	-	CH=5
Acrilato	X	600	Seco	CH=3
Acrilato	Y	600	Seco	CH=0
Acrilato	No (ref.)	-	-	CH=5

Los resultados de la tabla anterior muestran el potencial para curar una película seca o casi seca sobre una variedad de sustratos poliméricos y que la película a su vez proporciona una adhesión mejorada tanto al sustrato como a una capa superior posterior.

5 Ejemplo 10, diferentes pares de monómeros

Se utilizaron los siguientes monómeros y oligómeros: AIPE (poliéster insaturado donde la insaturación proviene del anhídrido maleico que reacciona con alcoholes multifuncionales, Sir Industriale, Italia), estireno (Sigma Aldrich), Rapi-Cure DVE-3 (trietilenglicol divinileter) "DVE3", SR350D (triacrilato de trimetilopropano, Arkema), APE (éter alílico de pentaeritritol, Perstorp Chemicals), BMI 1500 (maleimida difuncional, Caplinq) "BMI", Ebecryl 2221 (acrilato multifuncional de Allnex Belgium SA/NV) "Eb2221", SR 9020 (acrilato trifuncional, Sartomer) SR238 (HDDA, diacrilato de hexanodiol, Arkema). Estos monómeros y oligómeros se usaron para preparar diez mezclas de monómeros diferentes, mezcladas en proporciones en peso según las tablas siguientes. A las diez mezclas de monómeros se les

ES 2 971 508 T3

añadió 2,4 % en peso de Speedcure-2 ITX de Lambson Limited (fotoiniciador), creando diez formulaciones correspondientes.

1		2		3		4		5	
Poliéster estireno		Poliéster acrilato		Poliéster DVE3		DVE3 trimetacrilato		APE Ebecryl 2221	
AIPE	70 %	IAIPE	80%	AIPE	70%	DVE3	60%	APE	35%
Etireno	30%	SR238	20%	DVE3	30%	SR350D	40%	Eb2221	65%

6		7		8		9		10	
Maleimida DVE3		Ebecryl 2221 DVE3		Ebecryl 2221 Acrilato		Ebecryl 2221 Acrilato		Ebecryl 2221 Acrilato	
BMI	70%	Eb2221	50%	Eb2221	70%	Eb2221	30%	Eb2221	10%
DVE3	30%	DVE3	50%	SR9020	30%	SR9020	70%	SR9020	90%

5

Todos los porcentajes son en peso.

Las formulaciones anteriores se aplicaron con un espesor de 1 g/m² sobre una película de PET de 50 µm de espesor de Mitsubishi, curada según la tabla siguiente, donde N indica el número de pasadas bajo las lámparas a 135 mJ/cm² (UVA) por pasada. Después de la evaluación del estado de curado, donde AD+ (abreviatura de "Casi seco plus" denota el estado justo antes de que la película se seque por completo de acuerdo con las explicaciones sobre la evaluación de la sequedad en ejemplos anteriores. Las muestras se recubrieron con UT 7710 (un recubrimiento superior de acrilato Bona) usando una varilla de 22 micrometros. El recubrimiento superior se curó con 1,2 J/cm² (UVA) medido en UVA usando el mismo equipo que en los ejemplos anteriores.

10

Los resultados se presentan en la siguiente tabla. Todas las exposiciones escritas en la tabla como "mJ" se refieren a "mJ/cm² (UVA)".

15

Formulación No (anteriormente)	Exposición para AD+	Dosis doble	AD+ entrecruzado	Entrecruzado con dosis doble
1	N=9 1215 mJ	N=18 2430 mJ	CH=1	CH=5
2	N=11 1485 mJ	N=22 2970 mJ	CH=1	CH=1
3	N=8 1080 mJ	N=16 2160 mJ	CH=0	CH=1
4	N=17 2295 mJ	N=34 4590 mJ	CH=0	CH=0
5	N=6 810 mJ	N=12 1620 mJ	CH=0	CH=1
6	N=1 135 mJ	N=2 270 mJ	CH=0	CH=0
7	N=4 540 mJ	N=8 1080 mJ	CH=0	CH=0
8	N=5 675 mJ	N=10 1350 mJ	CH=4	CH=5

(continuación)

Formulación No (anteriormente)	Exposición para AD+	Dosis doble	AD+ entrecruzado	Entrecruzado con dosis doble
9	N=9 1215 mJ	N=18 2430 mJ	CH=5	CH=5
10	N=13 1755 mJ	N=26 3510 mJ	CH=4	CH=5

El ejemplo muestra la aplicabilidad de la invención para varios pares de monómeros, todos caracterizados por una ventana de procedimiento muy grande con respecto a la exposición a los rayos UV y una muy buena adhesión a una lámina de PET. Las formulaciones 8, 9 y 10 que consisten en un oligómero de acrilato y un monómero de acrilato con fotoiniciador, dan una mala adhesión entre la capa superior y el sustrato cuando la formulación se cura hasta un estado casi seco, lo que muestra el efecto perjudicial de las altas tasas de homopolimerización de los grupos reactivos utilizados para la adhesión entre capas a la capa superior cuando se necesita una película seca en el procedimiento de fabricación.

5

10 Ejemplo 11

Una película de Formulación X curada y seca sobre una película de PET de 50 µm de espesor de Toray preparada según el Ejemplo 9 se almacenó durante 5 meses en la oscuridad a temperatura ambiente. Se aplicó y curó una capa superior de acrilato según el Ejemplo 9. Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Sustrato	Superficie	Entrecruzado
Toray PET	Formulación X, seca, almacenada durante 5 meses.	0
Toray PET	Sin imprimador	5

15 El ejemplo anterior muestra que la reactividad hacia una capa superior de acrilato permanece intacta después de un período prolongado de almacenamiento a temperatura ambiente.

Ejemplo 12

Para probar el efecto de la dosis de UV sobre el imprimador (en particular el efecto de las dosis de UV (dosis altas) sobre la adhesión a la siguiente capa de recubrimiento, se probaron varias dosis de UV diferentes.

20 El "PET 2 mm", una lámina de PET (tereftalato de polietileno) blanco de 2 mm de espesor comprada a Nordbergs Tekniska AB, se cortó en trozos más pequeños y se utilizó como sustrato. Las piezas se limpiaron con un trozo de papel de seda seco.

La formulación de imprimadores utilizada fue la "Formulación X", que contenía 49,4 % en peso de Ebecryl 2221 de Allnex Belgium SA/NV, 49,4 % en peso de Rapi-Cure DVE-3 y 1,6 % en peso de Speedcure-2 ITX de Lambson Limited.

25 Se aplicó una delgada capa de "Formulación X" en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²) sobre los sustratos como imprimadores. Los sustratos con la capa de imprimador se colocaron en un dispositivo de curado que comprende una cinta transportadora y una lámpara de mercurio fija de presión media que proporciona luz en UVA, UVB, UVC y UVV, y allí se expusieron a diferentes dosis de UV como se presenta en la siguiente tabla.

30 Se probaron las propiedades superficiales de la capa de imprimador directamente después de la exposición a los rayos UV utilizando un dedo enguantado y una espátula para determinar si la capa de imprimador se había curado o no. Si el dedo enguantado o la espátula dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "mojada". Si el dedo enguantado o la espátula no dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "seca". Si partes de la superficie estaban secas y otras húmedas, o se podían observar rastros muy débiles, se determinaba que la superficie estaba "casi seca". Estos resultados se presentan en "Propiedades de la superficie" en la siguiente tabla.

35

Posteriormente, se aplicó una capa más gruesa de recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de Bona AB (UE1664) utilizando un aplicador de varilla de 22 µm encima de la capa de imprimador y se le aplicó una dosis de UV de 1,4 J/cm² (UVA) en el mismo dispositivo de curado, lo que dejó las capas completamente curadas y secas.

40 La adhesión de las capas de recubrimiento al sustrato se probó utilizando una prueba de cinta estándar ("prueba de entrecruzado") de acuerdo con la prueba de corte entrecruzado descrita en ISO 2409. En resumen, los cortes se

realizan a través del recubrimiento hasta el sustrato en un patrón cuadrado con 25 áreas cada una de aproximadamente 1 mm². La cinta se presionó sobre el recubrimiento y se retiró rápidamente. El daño resultante se evalúa evaluando la cantidad de recubrimiento que ha sido eliminado por la cinta, donde CH=0 es la mejor adhesión (sin eliminación de recubrimiento) y CH=5 es la peor adhesión (se elimina todo o casi todo el recubrimiento).

- 5 Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre los sustratos antes de aplicar, curar y probar la capa superior a base de acrilato de curado UV de 22 µm de espesor de la misma manera que se divulga anteriormente.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Sustrato	Imprimador	UV (mJ/cm ²) UVA	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
PET 2mm	No. (ref.)	-	N/A.	CH=5
PET 2mm	X	100	Húmedo	CH=0
PET 2mm	X	300	Húmedo	CH=0
PET 2mm	X	600	Casi seco	CH=0
PET 2mm	X	1200	Seco	CH=0
PET 2mm	X	2400	Seco	CH=0

- 10 Los resultados de la tabla anterior muestran que el imprimador puede formar una película y puede soportar grandes cantidades de rayos UV excesivos, más allá de lo que forma una película, y aun así proporcionar una buena adhesión a la capa superior.

Ejemplo 13, varios sustratos diferentes

Se utilizaron varios plásticos comunes diferentes como sustratos; los siguientes se obtuvieron de Norbergs Tekniska AB:

- 15 PPO (óxido de polifenileno) calidad "gris-azul 6 mm", ABS (copolímero de acrilonitrilo butadieno estireno) calidad "blanco 2 mm", PVC-XT (cloruro de polivinilo extruido) calidad "gris 1 mm", HIPS (poliestireno de alto impacto) calidad "blanco 2 mm", PEEK (poliéter éter cetona) calidad "calandrado natural 2 mm", PMMA (polimetilmetacrilato) "claro transparente 4 mm" y PC (policarbonato) calidad "claro transparente 1 mm".

- 20 Se cortó una muestra de PS (poliestireno) de la tapa de una placa de Petri de poliestireno de 150 mm de tamaño, obtenida de VWR.

Se preparó una superficie de acrilato aplicando una capa de 12 µm de espesor de UT7710 (un recubrimiento superior de acrilato Bona) sobre la parte superior de un sustrato con buena adherencia a UT7710, y curándolo con una dosis de 1,4 mJ/cm² (UVA) a partir de una lámpara de mercurio de presión media.

- 25 Los sustratos se limpiaron con un papel sin pelusa antes de su uso, pero no se realizó ninguna otra limpieza ni activación de la superficie. La formulación Y se aplicó en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²).

- 30 El sustrato con la capa de imprimador se cura mediante un dispositivo que comprende una cinta transportadora y una lámpara fija de mercurio de media presión que da luz en UVA, UVB, UVC y UVV. El sustrato con la capa de imprimador se pasó varias veces a través del dispositivo de curado, exponiendo cada pasada el imprimador y el sustrato a 135 mJ/cm² (UVA). Después de cada pasada (pasadas 1 a 6), se evaluaron las propiedades superficiales del imprimador usando un dedo enguantado y una espátula de la misma manera que en los ejemplos anteriores.

En la siguiente tabla, "W" es la abreviatura de "húmedo", "AD" es la abreviatura de "casi seco", "D" es la abreviatura de "seco" y "AD+" es la abreviatura de "casi seco plus", es decir, un estado justo entre "casi seco" y "seco".

- 35 A6 pasadas o 810 mJ/cm² (UVA), todas las muestras estaban secas o casi secas y se aplicó UT7710 (un recubrimiento superior de acrilato de Bona) usando una varilla de 22 micrómetros y se curó a 1,4 J/cm² (UVA) y se evaluó el entrecruzado. Otro conjunto de muestras se sometió a la dosis doble (1620 mJ/cm² UVA) y se trató y analizó con entrecruzado.

Como referencia, los sustratos se recubrieron con UT 7710 sin pretratamiento de formulación Y, denominado "Sin imprimador" en la siguiente tabla. Los experimentos con doble dosis de UV y las referencias sin imprimador (pretratamiento Y) tuvieron exactamente el mismo recubrimiento superior, que se aplicó de la misma manera.

ES 2 971 508 T3

Los resultados se presentan en la siguiente tabla. Todas las exposiciones escritas en la tabla como "mJ" se refieren a "mJ/cm² (UVA)".

Sustrato	Propiedades de la superficie						Entrecruzado		
	135 mJ	270 mJ	405 mJ	540 mJ	675 mJ	810 mJ	810 mJ	1620 mJ	Sin imprimador
PPO	W	AD	AD	AD	AD+	D	0	0	4
ABS	W	AD	AD	AD	AD+	D	0	0	0
PVC-XT	W	AD	AD	AD	AD+	AD+	0	0	3
HIPS	W	W	AD	AD	AD	D	0	0	5
PEEK	W	W	AD	AD	AD	D	0	0	4
PMMA	W	W	AD	AD	AD+	D	0	1	5
PS	W	W	AD	AD	AD+	D	0	4	5
PC	W	W	AD	AD+	D	D	0	0	5
Acrilato	W	W	W	AD	AD+	D	0	3	5

- 5 El ejemplo muestra un buen efecto en varios plásticos sin necesidad de pretratamiento abrasivo, disolvente o corona. Este muestra la capacidad de resistir la sobreexposición en la mayoría de los tipos de sustratos. La evolución de la sequedad también ilustra la ventana de procesamiento extremadamente amplia, tolerante tanto a la sobre como a la subexposición, ya que el estado AD ya es compatible con muchos procedimientos industriales.

Ejemplo 14

- 10 Para probar el efecto de la dosis de UV sobre el imprimador (en particular el efecto de las dosis de UV sobre la adhesión al sustrato y a la siguiente capa de recubrimiento), se probaron varias dosis de UV diferentes.

El "PC", una lámina de PC (policarbonato) transparente de 1 mm de espesor comprada a Nordbergs Tekniska AB, se cortó en trozos más pequeños y se utilizó como sustrato. Las piezas se limpiaron con un trozo de papel de seda seco.

La formulación de imprimador utilizada fue la "Formulación X", que contenía 49,4 % en peso de Ebecryl 2221 de Allnex Belgium SA/NV, 49,4 % en peso de Rapi-Cure DVE-3 y 1,6 % en peso de Speedcure-2 ITX de Lambson Limited.

- 15 Se aplicó una delgada capa de "Formulación X" en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²) sobre los sustratos como imprimadores. Los sustratos con la capa de imprimador se colocaron en un dispositivo de curado que comprende una cinta transportadora y una lámpara de mercurio fija de presión media que proporciona luz en UVA, UVB, UVC y UVV, y allí se expusieron a diferentes dosis de UV como se presenta en la siguiente tabla.

- 20 Se probaron las propiedades superficiales de la capa de imprimador directamente después de la exposición a los rayos UV utilizando un dedo enguantado y una espátula para determinar si la capa de imprimador se había curado o no. Si el dedo enguantado o la espátula dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "mojada". Si el dedo enguantado o la espátula no dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "seca". Si partes de la superficie estaban secas y otras húmedas, o se podían observar rastros muy débiles, se determinaba que la superficie estaba "casi seca". Estos resultados se presentan en "Propiedades de la superficie" en la siguiente tabla.

Posteriormente, se aplicó una capa más gruesa de recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de Bona AB (UE1664) utilizando un aplicador de varilla de 22 µm encima de la capa de imprimador y se le aplicó una dosis de UV de 1,4 J/cm² (UVA) en el mismo dispositivo de curado, lo que dejó las capas completamente curadas y secas.

- 30 La adhesión de las capas de recubrimiento al sustrato se probó utilizando una prueba de cinta estándar ("prueba de entrecruzado") de acuerdo con la prueba de corte entrecruzado descrita en ISO 2409. En resumen, los cortes se realizan a través del recubrimiento hasta el sustrato en un patrón cuadrado con 25 áreas cada una de aproximadamente 1 mm². La cinta se presionó sobre el recubrimiento y se retiró rápidamente. El daño resultante se evalúa evaluando la cantidad de recubrimiento que ha sido eliminado por la cinta, donde CH=0 es la mejor adhesión (sin eliminación de recubrimiento) y CH=5 es la peor adhesión (se elimina todo o casi todo el recubrimiento).

ES 2 971 508 T3

Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre los sustratos antes de aplicar, curar y probar la capa superior a base de acrilato de curado UV de 22 µm de espesor de la misma manera que se divulga anteriormente.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Sustrato	Imprimador	UV (mJ/7 cm ² UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
PC	No (ref.)	-	N/A	CH=5
PC	X	405	Casi seco	CH=0
PC	X	540	AD+	CH=0
PC	X	675	Seco	CH=0
PC	X	810	Seco	CH=0
PC	X	1620	Seco	CH=0

5

Los resultados de la tabla anterior muestran que el imprimador funciona bien en una amplia gama de dosis de UV.

Ejemplo 15

10 Para probar el concepto de imprimador en condiciones inertes, se utilizó una caja herméticamente sellada, Addixx Inert Box (ventana de cuarzo modelo IB-K162504SR-UF, Addixx Specialities, Bűdingen, Alemania). Addixx Inert Box está equipado con una ventana de cuarzo en la tapa superior para permitir la irradiación UV de su contenido y dos válvulas para permitir la purga del gas atmosférico con un gas inerte.

Se conectó nitrógeno químico (gas nitrógeno extra limpio, < 5 ppm de O₂ y humedad, de Linde Industriegaser, Suecia) a la Addixx Inert Box y, aguas debajo de ese, otra caja herméticamente sellada en la que se colocó un detector de oxígeno (detector de oxígeno Greisinger GMH3692 con sensor GGO381).

15 Se preparó una formulación de imprimador "Formulación Z", que contenía 50 % en peso de Ebecryl 2221 de Allnex Belgium SA/NV y 50 % en peso de Rapi-Cure DVE-3 (trietilenglicol divinileter). Se aplicó una capa delgada de la Formulación Z en una capa de aproximadamente 1 µm de espesor (1 g/m²) sobre una película de PET de 50 µm de espesor de Toray. La película de PET con la capa de imprimador se colocó en la Addixx Inert Box, que se purgó con gas nitrógeno durante varios minutos, hasta que una lectura del detector de oxígeno fue <0,5 % (<5000 ppm), después de lo cual se cerraron las válvulas. Luego, la caja inerte Addixx llena de nitrógeno que contenía una película de PET imprimada se colocó en un dispositivo de curado que comprende una cinta transportadora y una lámpara fija de mercurio de presión media que proporciona luz en UVA, UVB, UVC y UVV. Se probaron diferentes dosis de UV.

20 Se probaron las propiedades superficiales de la capa de imprimador directamente después de la exposición a los rayos UV utilizando un dedo enguantado y una espátula para determinar si la capa de imprimador se había curado o no. Si el dedo enguantado o la espátula dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "mojada". Si el dedo enguantado o la espátula no dejaban rastros en la capa de imprimador, se determinaba que la superficie estaba "seca". Si partes de la superficie estaban secas y otras húmedas, o se podían observar rastros muy débiles, se determinaba que la superficie estaba "casi seca". Si la superficie estaba pegajosa al tacto del dedo enguantado, se determinó que la superficie era "pegajosa". Estos resultados se presentan en "Propiedades de la superficie" en la siguiente tabla.

25 Posteriormente, se aplicó una capa más gruesa de recubrimiento superior a base de acrilato de curado UV de Bona AB (UT7710) utilizando un aplicador de varilla de 22 µm encima de la capa de imprimador y se le aplicó una dosis de UV de 1,4 J/cm² (UVA) en el mismo dispositivo de curado, en condiciones atmosféricas, que dejó las capas completamente curadas y secas.

30 La adhesión de las capas de recubrimiento al sustrato se probó utilizando una prueba de cinta estándar ("prueba de entrecruzado") de acuerdo con la prueba de corte entrecruzado descrita en ISO 2409. En resumen, los cortes se realizan a través del recubrimiento hasta el sustrato en un patrón cuadrado con 25 áreas cada una de aproximadamente 1 mm². La cinta se presionó sobre el recubrimiento y se retiró rápidamente. El daño resultante se evalúa evaluando la cantidad de recubrimiento que ha sido eliminado por la cinta, donde CH=0 es la mejor adhesión (sin eliminación de recubrimiento) y CH=5 es la peor adhesión (se elimina todo o casi todo el recubrimiento).

40

ES 2 971 508 T3

Como referencia, no se aplicó ninguna capa de imprimador sobre la película de PET antes de aplicar, curar y probar la capa superior a base de acrilato de curado UV de 22 μm de espesor de la misma manera que se divulga anteriormente.

Los resultados se presentan en la siguiente tabla.

Sustrato	Imprimador	UV (mJ/cm^2 UVA)	Propiedades de la superficie	Entrecruzado
película PET	No (ref.)	-	N.A.	CH=5
película PET	Z	100 (condiciones inertes)	Seco	CH=0
película PET	Z	200 (condiciones inertes)	Seco	CH=0

5

Los resultados de la tabla anterior muestran que el imprimador funciona bien en condiciones inertes y en una amplia gama de dosis de UV.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para recubrir un sustrato, comprendiendo el procedimiento las etapas secuenciales de:
- 5 a) proporcionar un sustrato, comprendiendo dicho sustrato al menos un grupo químico seleccionado del grupo que consiste en un anillo aromático, un azufre y un peróxido, en donde al menos una fracción de al menos un grupo químico está en la superficie del sustrato,
- b) poner en contacto al menos una parte de la superficie del sustrato con uno de:
- i) un compuesto que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono, en donde el compuesto opcionalmente comprende un grupo químico capaz de extraer un hidrógeno, y
- 10 ii) una mezcla que comprende un primer monómero M_1 y un segundo monómero M_2 , en la que los monómeros son capaces de sufrir una reacción de polimerización para formar un copolímero unido covalentemente al sustrato, en donde al menos una de las relaciones r_1 y r_2 es menor que 0,45, y en donde una de k_{11} y k_{22} es al menos 10 veces mayor que el otro, con la excepción de $r_1=r_2=0$ cuando no se aplica la condición relativa a k_{11} y k_{22} , donde $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$,
- 15 en donde k_{11} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,
- en donde k_{12} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_1^*$,
- en donde k_{21} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_1 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,
- 20 en donde k_{22} es la constante de velocidad de propagación para la reacción de propagación de agregar un monómero M_2 a cadenas de copolímero en crecimiento $\sim M_2^*$,
- y en donde el primer monómero M_1 y el segundo monómero M_2 son una de las siguientes opciones
- i) M_1 es un acrilato y M_2 es un maleato,
- ii) M_1 es un acrilato y M_2 es un éter vinílico,
- 25 iii) M_1 es un metacrilato y M_2 un éter vinílico,
- iv) M_1 es un acrilato y M_2 es un éter alílico,
- v) M_1 es un metacrilato y M_2 es un maleato,
- vi) M_1 es un metacrilato y M_2 es una maleimida,
- vii) M_1 es un acrilato y M_2 es una maleimida,
- 30 viii) M_1 es un éter vinílico y M_2 es un maleato,
- y
- ix) M_1 es un estireno y M_2 es un maleato,
- c) iniciar una reacción con radiación actínica para formar un enlace covalente mediante la reacción de al menos un grupo químico en la superficie del sustrato e i) el compuesto o ii) los monómeros M_1 y M_2 , de modo que a i) polímero o ii) copolímero se forma unida covalentemente a la superficie del sustrato,
- 35 d) aplicar al menos uno de un recubrimiento y una lámina sobre la superficie del sustrato, y
- e) curar el al menos un recubrimiento.
2. El procedimiento según la reivindicación 1, en donde el procedimiento comprende además una etapa donde al menos una parte del i) compuesto o ii) la mezcla, que no ha reaccionado para formar enlaces covalentes, se elimina después de la etapa c).
- 40
3. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-2, en donde el sustrato comprende al menos uno seleccionado del grupo seleccionado entre poliolefinas, polímeros que contienen grupos aromáticos, polímeros que contienen grupos éter y polímeros que contienen azufre.
4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el sustrato comprende al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tereftalato de polietileno (PET), polipropileno (PP), polietileno (PE),
- 45

polimetilmetacrilato (PMMA), poli óxido de p-fenileno (PPO), acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), policloruro de vinilo (PVC), poliestireno (PS), poliéter éter cetona (PEEK) y policarbonato (PC)

- 5 El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde la superficie antes de la etapa b) se trata con al menos uno seleccionado del grupo que consiste en tratamiento corona, tratamiento con plasma y tratamiento con llama.
6. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde hay un grupo aceptor de electrones adyacente a al menos un doble enlace carbono-carbono en el compuesto.
7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde hay grupos aceptores de electrones en ambos lados del al menos un doble enlace carbono-carbono en el compuesto.
- 10 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la superficie del sustrato se pone además en contacto con al menos un compuesto que comprende al menos un grupo tiol en la etapa b)
9. Procedimiento según la reivindicación 8, en donde la relación (r) en la etapa b) entre el número de grupos tiol y el número de dobles enlaces carbono-carbono cumple con $0,05 \leq r \leq 20$.
- 15 10. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la relación (r) en la etapa b) entre el número de grupos tiol y el número de dobles enlaces carbono-carbono cumple con $0,2 \leq r \leq 5$.
11. El procedimiento según la reivindicación 8, en donde la relación (r) en la etapa b) entre el número de grupos tiol y el número de dobles enlaces carbono-carbono cumple con uno de $0,3 \leq r \leq 0,9$ y $1,1 \leq r \leq 3$.
12. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, en donde un fotoiniciador Norrish tipo II se pone en contacto con la superficie del sustrato en la etapa b)
- 20 13. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, en donde i) el compuesto o ii) la mezcla a aplicar en la etapa b) se proporciona en una mezcla ácida.
14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en donde todos los componentes que se agregarán en la etapa b) se proporcionan en una única formulación.
- 25 15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1-14, en donde el compuesto se pone en contacto con al menos una parte de la superficie del sustrato mediante chorro de tinta en la etapa b).