

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 346**

51 Int. Cl.:

B32B 3/26	(2006.01)	B32B 27/10	(2006.01)
B32B 5/02	(2006.01)	B32B 27/12	(2006.01)
B32B 5/18	(2006.01)	B32B 27/18	(2006.01)
B32B 5/24	(2006.01)	B32B 27/20	(2006.01)
B32B 5/32	(2006.01)	B32B 27/30	(2006.01)
B32B 7/14	(2006.01)	B32B 27/40	(2006.01)
B32B 9/02	(2006.01)	B32B 29/00	(2006.01)
B32B 9/04	(2006.01)	B60R 13/08	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2009 PCT/EP2009/052106**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09106498**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2009 E 09715315 (9)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.04.2018 EP 2268483**

54 Título: **Materiales compuestos de varias capas que comprenden una capa de espuma, procedimiento para su fabricación y su uso**

30 Prioridad:

27.02.2008 EP 08102075

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.08.2018

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**JOKISCH, CARL y
WEISER, JÜRGEN**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 677 346 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

Materiales compuestos de varias capas que comprenden una capa de espuma, procedimiento para su fabricación y su uso.

La presente invención se refiere a materiales compuestos de varias capas, que comprenden como componentes:

- 5 (A) una capa de espuma, en la que la espuma es elegida de entre espuma de poliestireno, espumas de poliuretano, espumas de poliéster, espumas de copolímero de bloque de butadieno-estireno, esponjas naturales y espumas de aminoplasto,

(B) por lo menos una capa de unión y

- 10 (C) una capa de poliuretano, que exhibe una apariencia aterciopelada, en la que la capa (C) de poliuretano exhibe capilares, que cruzan la totalidad del espesor de la capa (C) de poliuretano, en la que la capa (C) de poliuretano exhibe un patrón y el patrón corresponde a una superficie aterciopelada con finos pelos con un promedio de longitud de 20 a 500 μm , que están dispuestos mutuamente con un promedio de separación de 50 a 350 μm .

Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de los materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención y su uso.

- 15 Las espumas son buscadas en muchas aplicaciones. Tienen buenas propiedades como materiales para aislar el calor y son buscadas también como materiales de empaque. Además pueden ser usadas como material para el aislamiento del sonido.

Sin embargo, es una desventaja que en muchos casos el aspecto de las espumas en cuestión no es favorable. Además, en muchos casos tales espumas son de difícil limpieza y por ello se ensucian fácilmente.

- 20 En algunos casos, mediante la adhesión de una lámina de poliolefina, por ejemplo una lámina de polietileno o polipropileno, se busca mejorar la capacidad de ser lavadas. Sin embargo, mediante ello la favorabilidad del aspecto no mejora en todos los casos. Además, la "sensación al tacto", es decir las propiedades hápticas de láminas de poliolefina, no es óptima en todos los casos.

- 25 El documento DE 20 2004 019330 U1 divulga soportes provistos en su lado superior con una preparación, en los que la preparación formada de una dispersión plástica endurecida, provista con una estructura en su lado visible, es fabricada separadamente sobre una base con una superficie estructurada de manera correspondiente a la estructura de la preparación y está unida mediante una capa de unión con el lado superior del soporte.

El documento EP 373 515 A1 divulga materiales de varias capas de poliuretano para cojines, con una capa de cobertura de poliuretano porosa y una capa de enmascaramiento en espuma.

- 30 Por ello, existe el objetivo de procesar espumas de modo que tengan una agradable sensación al tacto y un aspecto favorable y que además se puedan limpiar bien. Además existe el objetivo de poner a disposición un procedimiento para la fabricación de tales espumas.

De acuerdo con ello, se encontraron los materiales compuestos de varias capas, definidos al principio. Comprenden como componentes:

- 35 (A) una capa de espuma, en la que la espuma es elegida de entre espumas de poliestireno, espumas de poliuretano, espumas de poliéster, espumas de copolímero de bloque de butadieno-estireno, esponjas naturales y espumas de aminoplasto,

(B) por lo menos una capa de unión y

- 40 (C) una capa de poliuretano, en la que la capa (C) de poliuretano exhibe un patrón y el patrón corresponde a una superficie de terciopelo con pequeños pelos con un promedio de longitud de 20 a 500 μm , que están dispuestos mutuamente en un promedio de separación de 50 a 350 μm .

La capa de espuma (A), denominada brevemente en el marco de la presente invención también como espuma (A) o capa de espuma (A), puede ser de diferentes tipos de espuma.

- 45 De acuerdo con DIN 7726, se define espuma como el material con unas celdas distribuidas en la totalidad de la masa y una densidad aparente que es inferior a la densidad de la sustancia estructural.

La espuma (A) puede ser de celda cerrada, sin embargo en el marco de la presente invención, preferiblemente en gran medida es celda abierta. En una forma de realización de la presente invención, 50% de todas las láminas es

abierto, preferiblemente 60 a 100% y de modo particular preferiblemente 65 a 99,9%, determinado de acuerdo con DIN ISO 4590. Al respecto, se define una lámina abierta (celda) como la celda, que está en comunicación con otras celdas mediante la fase gaseosa.

5 La densidad de la espuma (A) está preferiblemente entre 5 a 1000 kg/m³, preferiblemente 6 a 300 kg/m³ y de modo particular preferiblemente en el intervalo de 7 a 250 kg/m³.

En una forma de realización de la presente invención, la espuma (A) exhibe una elongación de ruptura mayor a 100 %.

10 En una forma de realización de la presente invención, la espuma (A) exhibe un promedio de diámetro de poro (promedio aritmético) en el intervalo de 1 µm a 1 mm, preferiblemente 50 a 500 µm, determinado mediante valoración de fotografías microscópicas sobre cortes.

En una forma especial de realización de la presente invención, la espuma (A) exhibe un grado de absorción de sonido mayor a 0,5, medido de acuerdo con DIN 52212, a una frecuencia de 2000 Hz y un espesor de capa de la espuma (A) en cuestión, de 40 mm.

15 La espuma (A) puede ser de origen natural o sintético. Por ejemplo, la espuma (A) puede ser elegida de entre esponjas naturales, como se usan por ejemplo como artículos de limpieza.

Son ejemplos de espumas sintéticas las espumas de poliestireno, que son conocidas también como poliestireno expandido, espumas de poliuretano, espumas de copolímero de bloque de butadieno-estireno, espumas de poliéster y espumas de aminoplasto.

20 Son ejemplos de espumas de aminoplasto las espumas a base de resinas de urea-formaldehído, espumas a base de resina de fenol-formaldehído y en particular resinas de formaldehído-aminoplasto, en particular resinas de melamina-formaldehído, en las que en el marco de la presente invención, estas últimas son denominadas también como espumas de melamina.

Las espumas de poliuretano pueden ser espumas duras de poliuretano, espumas blandas de poliuretano, así denominadas espumas semiduras y espumas viscoelásticas de poliuretano.

25 La fabricación de las espumas (A) mencionadas anteriormente y en particular de espumas de melamina, es de por sí conocida, donde estas últimas así como espumas de poliuretano son descritas detalladamente por ejemplo en el documento WO 2005/103107.

En una forma de realización de la presente invención, la capa de espuma (A) exhibe un grosor en el intervalo de 100 mm a 10 cm, se prefiere un grosor de 1 mm a 1 cm.

30 La espuma (A) no es un recubrimiento de un textil.

La capa (C) de poliuretano no es una capa de espuma. La capa (C) de poliuretano es fabricada preferiblemente a partir de dispersión acuosa.

La capa (C) de poliuretano puede estar presente como película impermeable al aire. La fabricación de películas de poliuretano impermeables al aire es de por sí conocida.

35 En una forma de realización de la presente invención, la capa (C) de poliuretano exhibe un promedio de espesor en el intervalo de 15 a 300 µm, preferiblemente de 20 a 150 µm, de modo particular preferiblemente de 25 a 80 µm.

En una forma preferida de realización de la presente invención, la capa (C) de poliuretano exhibe capilares, que van sobre el grosor total (corte transversal) de la capa (C) de poliuretano.

40 En una forma de realización de la presente invención, la capa (C) de poliuretano exhibe en promedio por lo menos 100, preferiblemente por lo menos 250 capilares por 100 cm².

En una forma de realización de la presente invención, los capilares exhiben un promedio de diámetro en el intervalo de 0,005 a 0,05 mm, preferiblemente 0,009 a 0,03 mm.

45 En una forma de realización de la presente invención, los capilares están distribuidos homogéneamente sobre la capa (C) de poliuretano. Sin embargo, en una forma preferida de realización de la presente invención, los capilares están distribuidos de manera no uniforme sobre la capa (C) de poliuretano.

En una forma de realización de la presente invención los capilares son esencialmente curvos. En otra forma de realización de la presente invención, los capilares exhiben un curso esencialmente rectilíneo.

Los capilares imparten a la capa (C) de poliuretano una permeabilidad al aire y al vapor de agua, sin que sea necesaria una perforación. En una forma de realización de la presente invención, la permeabilidad de la capa (C) de poliuretano al vapor de agua está por encima de $1,5 \text{ mg/cm}^2 \cdot \text{h}$, medida de acuerdo con DIN 53333. De este modo, es posible que la humedad como por ejemplo el sudor pueda migrar a través de la capa (C) de poliuretano.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, la capa (C) de poliuretano exhibe, adicionalmente a los capilares, aún poros que no atraviesan la totalidad del espesor de la capa (C) de poliuretano.

La capa (C) de poliuretano exhibe un patrón.

- 10 El patrón de la capa (C) de poliuretano corresponde a una superficie de terciopelo con pelos pequeños con un promedio de longitud de 20 a 500 μm , preferiblemente 30 a 200 μm y de modo particular preferiblemente 60 a 100 μm . Los pelos pequeños pueden exhibir por ejemplo un diámetro circular. En una forma de realización particular de la presente invención, los pelos pequeños tienen una forma cónica.

La capa (C) de poliuretano exhibe pelos pequeños, que están dispuestos mutuamente en un promedio de separación de 50 a 350, preferiblemente 100 a 250 μm .

- 15 Para el caso en que la capa (C) de poliuretano exhiba pelos pequeños, los datos se refieren al promedio de espesor en la capa (C) de poliuretano, sin los pelos pequeños.

La capa (C) de poliuretano está unida con la espuma (A) preferiblemente mediante por lo menos una capa (B) de unión.

La capa (B) de unión puede ser una capa pronunciadamente perforada, es decir no es de superficie completa, preferiblemente de un adhesivo orgánico curado.

- 20 En una forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión es una capa aplicada de manera punteada, en forma de tiras y de malla, por ejemplo en forma de diamantes, rectángulos cuadrados o una estructura de panal de abejas. Entonces, la capa (C) de poliuretano con espuma (A) entra en contacto con las brechas de la capa (B) de unión.

- 25 En otra forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión es una capa formada por superficie completa.

En una forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión es una capa de un adhesivo orgánico curado, por ejemplo a base de polivinilacetato, poliácrlato o en particular poliuretano, preferiblemente de poliuretanos con una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C .

- 30 Al respecto, el curado del adhesivo orgánico puede ocurrir por ejemplo por vía térmica, mediante irradiación actínica o por maduración.

En otra forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión es una red adhesiva.

En una forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión exhibe un espesor máximo de 100 μm , preferiblemente 50 μm , de modo particular preferiblemente 30 μm , de modo muy particular preferiblemente 15 μm .

- 35 En una forma de realización de la presente invención, la capa (B) de unión puede contener microesferas huecas. En el marco de la presente invención se entiende por microesferas huecas, partículas esféricas de material polimérico con un promedio de diámetro en el intervalo de 5 a 20 μm , en particular de polímero halogenado como por ejemplo cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno o copolímero de cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno. Las microesferas pueden estar vacías o preferiblemente llenas con una sustancia cuyo punto de ebullición está ligeramente por debajo que la temperatura ambiente, por ejemplo con n-butano y en particular con isobutano.

- 40 En una forma de realización de la presente invención, la capa (C) de poliuretano con espuma (A) puede estar unida mediante por lo menos dos capas (B) de unión, que exhiben una composición igual o diferente. De este modo, la una capa (B) de unión puede contener un pigmento y la otra capa (B) de unión está libre de pigmento.

En una variante, la una capa (B) de unión puede contener microesferas y la otra capa (B) de unión no.

- 45 En una forma de realización de la presente invención, el material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención puede no exhibir otras capas. En otra forma de realización de la presente invención, el material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención puede comprender por lo menos una capa (D) intermedia, que está entre la espuma (A) y la capa (B) de unión, entre la capa (B) de unión y la capa (C) de poliuretano o entre dos capas (B) de unión, que pueden ser iguales o diferentes. Al respecto, la capa (D) intermedia es elegida de entre textil, papel, tela no tejida, y telas no tejidas (*Non-wovens*) de materiales sintéticos como polipropileno o poliuretano,

en particular telas no tejidas de poliuretano termoplástico.

En las formas de realización, en las cuales material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención exhibe por lo menos una capa (D) intermedia, preferiblemente la capa (C) de poliuretano no entra en contacto directo con la espuma (A), sino con la capa (D) intermedia.

- 5 En una forma de realización de la presente invención, la capa (D) intermedia puede exhibir un promedio de diámetro (espesor) en el intervalo de 0,05 mm a 5 cm, preferiblemente 0,1 mm a 0,5 cm, de modo particular preferiblemente 0,2 mm a 2 mm.

Preferiblemente la capa (D) intermedia exhibe una permeabilidad al vapor de agua en el intervalo de más de 1,5 mg/cm²·h, medida de acuerdo con DIN 53333.

- 10 Los materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención exhiben una elevada resistencia mecánica y solidez. Además, exhiben una elevada permeabilidad al vapor de agua. Pueden eliminarse fácilmente gotas de líquido derramado, por ejemplo con un paño. Además, los materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención exhiben una apariencia favorable y una sensación al tacto blanda muy agradable.

- 15 Es ventajoso el uso de material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención, por ejemplo en asientos para medios de transporte como barcos, automóviles, aviones, ferrocarriles, tranvías, autobuses y en particular en asientos para niños. Los materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención también se usan de manera ventajosa en otros sitios en el espacio interior de automotores, por ejemplo en techos, piezas de revestimiento y consolas centrales. Además, es ventajoso el uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención, para esponjas para limpieza, materiales de aislamiento, en particular en edificios, por ejemplo materiales para el aislamiento del calor o el ruido, así como muebles para sentarse.

- 20 Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención, denominado en el marco de la presente invención también como procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención. En una forma de realización del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, se procede de modo que con ayuda de una plantilla se forma una capa (C) de poliuretano, se aplica por lo menos un adhesivo orgánico en toda la superficie o parcialmente sobre espuma (A) y/o sobre capa (C) de poliuretano y entonces se une la capa (C) de poliuretano con espuma (A), de modo punteado, en tiras o en modo superficial.

- 25 En una forma de realización de la presente invención se fabrica material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención, mediante un procedimiento de recubrimiento, en el cual primero se suministra parcialmente una película (C) de poliuretano, por lo menos espuma (A) o la película (C) de poliuretano o ambas sobre en cada caso una superficie, por ejemplo en forma de plantilla, se esparce adhesivo orgánico y entonces se ponen en contacto mutuo las dos superficies. Entonces, el sistema así obtenido puede comprimirse mutuamente o tratarse térmicamente o comprimirse mutuamente con calor.

- 30 La película (C) de poliuretano forma la capa (C) de poliuretano posterior del material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención. La película (C) de poliuretano puede ser fabricada como sigue.

Se aplica una dispersión acuosa de poliuretano sobre una plantilla, que ha sido calentada previamente, se deja evaporar el agua y se transfiere entonces la película (C) de poliuretano así formada, a la espuma (A).

La aplicación de la dispersión acuosa de poliuretano sobre la plantilla puede ocurrir de acuerdo con métodos de por sí conocidos, en particular mediante atomización, por ejemplo con una pistola de atomización.

- 35 La plantilla puede exhibir un patrón, también denominado estructuración, que puede ser generado por ejemplo mediante huecogrado con láser o mediante fundición.

- 40 En una forma de realización de la presente invención se prepara una plantilla, que exhibe una capa elastomérica o una unión de capas, que comprende una capa elastomérica sobre un soporte, en el que la capa elastomérica comprende un aglutinante así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares. La preparación de una plantilla puede comprender las siguientes etapas:

1) Aplicación de un aglutinante líquido, el cual dado el caso contiene aditivos y/o sustancias auxiliares, sobre una superficie que sigue un patrón, por ejemplo otra plantilla o un patrón original,

2) curado del aglutinante, por ejemplo mediante curado térmico, curado por radiación o mediante maduración,

- 3) separación de la plantilla así obtenida y dado el caso aplicación sobre un soporte, por ejemplo una placa metálica o un cilindro metálico.

50

En una forma de realización de la presente invención, se procede de modo que se deja una silicona líquida sobre un patrón, la silicona madura y con ello cura y entonces se retira. La lámina de silicona es entonces adherida sobre un soporte de aluminio.

5 En una forma preferida de realización de la presente invención se prepara una plantilla, que exhibe una capa que puede ser grabada con láser o una unión de capa, que comprende una capa que puede ser grabada con láser sobre un soporte, en el que la capa que puede ser grabada con láser comprende un aglutinante así como dado el caso otros aditivos y sustancias auxiliares. Además, la capa que puede ser grabada por láser es preferiblemente un elastómero.

En una forma preferida de realización, la preparación de una plantilla comprende las siguientes etapas:

- 10 1) Preparación de una capa que puede ser grabada con láser o una unión de capas, que comprende una capa que puede ser grabada con láser sobre un soporte, en el que la capa que puede ser grabada con láser comprende un aglutinante así como preferiblemente aditivos y sustancias auxiliares,
- 2) fortalecimiento termoquímico, fotoquímico o actínico de la capa que puede ser grabada con láser,
- 15 3) grabado con un láser de una estructura superficial correspondiente a la estructura superficial del recubrimiento estructurado superficialmente, en la capa que puede ser grabada con láser.

20 La capa que puede ser grabada con láser, que es preferiblemente elastómero, o la unión de capas pueden estar presentes sobre un soporte, preferiblemente están sobre un soporte. Los ejemplos de soportes adecuados comprenden tejidos y láminas de polietilentereftalato (PET), polietilennaftalato (PEN), polibutilentereftalato (PBT), polietileno, polipropileno, poliamida o policarbonato, preferiblemente láminas de PET o PEN. Así mismo, como soportes son adecuados papeles y telas tejidas, por ejemplo de celulosa. Como soportes pueden usarse también tubos cónicos o cilíndricos de los materiales dichos, las denominadas mangas. Para las mangas son adecuados también tejidos de fibra de vidrio o materiales compuestos de fibra de vidrio y materiales poliméricos. Además, son materiales adecuados de soporte los soportes metálicos como por ejemplo soportes masivos o en forma de tejidos, en forma de superficie o cilíndricos, de aluminio, acero, acero magnetizable para muelles u otras aleaciones de hierro.

25 En una forma de realización de la presente invención, el soporte puede estar revestido con una capa adhesiva para la mejor adherencia de la capa que puede ser grabada con láser. En otra forma de realización de la presente invención, no es necesaria una capa adhesiva.

30 La capa que puede ser grabada con láser comprende por lo menos un aglutinante, que puede ser un prepolímero, el cual en el curso de un refuerzo termoquímico reacciona hasta dar un polímero. Pueden elegirse aglutinantes adecuados, dependiendo de las propiedades deseadas de la capa que puede ser grabada con láser o de la plantilla, por ejemplo respecto a la dureza, elasticidad o flexibilidad. Los aglutinantes adecuados se dividen esencialmente en 3 grupos, sin que los aglutinantes deban estar limitados por ello.

35 El primer grupo comprende aquellos aglutinantes que disponen de grupos con insaturación etilénica. Los grupos con insaturación etilénica pueden ser entrecruzados por vía fotoquímica, termoquímica, por medio de radiación de electrones o con una combinación cualquiera de estos procesos. Adicionalmente, puede realizarse un fortalecimiento mecánico por medio de materiales de relleno. Tales aglutinantes son por ejemplo aquellos que contienen copolimerizados monómeros de 1,3-dieno como isopreno o 1,3-butadieno. Al respecto, el grupo con insaturación etilénica puede actuar una vez como elemento de la cadena el polímero (incorporación 1,4), o puede estar unido como grupo lateral (incorporación 1,2) a la cadena de polímero. Como ejemplos se mencionan caucho natural, polibutadieno, poliisopreno, caucho de estireno-butadieno, caucho de nitrilo-butadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), caucho de butilo, caucho de estireno-isopreno, policloropreno, caucho de polinorborneno, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o elastómeros de poliuretano con grupos con insaturación etilénica.

45 Otros ejemplos comprenden copolímeros de bloque de elastómeros termoplásticos de alquenil aromáticos y 1,3-dienos. Los copolímeros de bloque pueden ser tanto copolímeros de bloque lineales como también copolímeros de bloque radiales. Comúnmente son copolímeros de bloque triple del tipo A-B-A, pero pueden ser también copolímeros de dos bloques del tipo A-B, o aquellos con varios elastómeros alternantes y bloques termoplásticos, por ejemplo A-B-A-B-A. Pueden usarse también mezclas de dos o varios copolímeros de bloque diferentes. Los copolímeros de bloque triple comunes en el mercado contienen frecuentemente ciertas fracciones de copolímeros de dos bloques. Las unidades de dieno pueden estar unidas en 1,2 o 1,4. Pueden usarse tanto copolímeros de bloque del tipo estireno-butadieno como del tipo estireno-isopreno. Son obtenibles en el mercado por ejemplo bajo el nombre Kraton®. Además, son utilizables también copolímeros de bloque de elastómeros termoplásticos con bloques terminales de estireno y un bloque intermedio aleatorio de estireno-butadieno, que son obtenibles bajo el

nombre Styroflex®.

Otros ejemplos de aglutinantes con grupos con insaturación etilénica comprenden aglutinantes modificados, en los cuales en la molécula de polímero se introducen grupos que pueden ser entrecruzados, mediante reacciones de injerto.

5 El segundo grupo comprende aquellos aglutinantes que disponen de grupos funcionales. Los grupos funcionales pueden ser entrecruzados por vía termoquímica, por medio de radiaciones de electrones, por vía fotoquímica o con una combinación cualquiera de estos procesos. Además, puede realizarse un fortalecimiento mecánico por medio de materiales de relleno. Los ejemplos de grupos funcionales adecuados comprenden $-\text{Si}(\text{HR}^1)\text{O}-$, $-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)\text{O}-$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NHR}^1$, $-\text{COOH}$, $-\text{COOR}^1$, $-\text{COHN}_2$, $-\text{O}-\text{C}(\text{O})\text{NHR}^1$, $-\text{SO}_3\text{H}$ o $-\text{CO}-$. Los ejemplos de aglutinantes
10 comprenden elastómeros de silicona, cauchos de acrilato, cauchos de etileno-acrilato, cauchos de etileno-ácido acrílico o cauchos de etileno-vinilacetato así como sus derivados parcialmente hidrolizados, elastómeros termoplásticos de poliuretano, polietilenos sulfonados o elastómeros termoplásticos de poliéster. Al respecto, R^1 y R^2 son diferentes o preferiblemente iguales y elegidos de entre grupos orgánicos y en particular alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$.

15 En una forma de realización de la presente invención pueden usarse aglutinantes que disponen tanto de grupos con insaturación etilénica, como también de grupos funcionales. Los ejemplos comprenden elastómeros de silicona que entrecruzan por adición con grupos funcionales y con insaturación etilénica, copolímeros de butadieno con (met)acrilatos, ácido (met)acrílico o acrilonitrilo, así como además copolímeros o copolímeros de bloque de butadieno o isopreno con derivados de estireno que exhiben grupos funcionales, por ejemplo copolímeros de
20 bloque de butadieno y 4-hidroxiestireno.

El tercer grupo de aglutinantes comprende aquellos que disponen de grupos con insaturación etilénica o de grupos funcionales. Se mencionan aquí por ejemplo poliolefinas o elastómeros de etileno/propileno o productos obtenidos mediante hidrogenación de unidades de dieno, como por ejemplo cauchos SEBS.

25 Por regla general, las capas de polímero que contienen aglutinante sin grupos con insaturación etilénica o grupos funcionales, tienen que ser reforzadas por vía mecánica, con ayuda de radiación rica en energía o una combinación de ellos, para hacer posible una capacidad de estructuración óptima de borde agudo, por medio de láser.

Pueden usarse también mezclas de dos o varios aglutinantes, en las que al respecto pueden ser tanto aglutinantes de en cada caso sólo uno de los grupos representados o mezclas de aglutinantes de dos o todos los tres grupos. Las posibilidades de combinación están limitadas sólo en tanto la idoneidad de la capa de polímero no puede ser
30 influida de manera negativa por el proceso de estructuración con láser ni el procedimiento de fundición. De manera ventajosa, puede usarse por ejemplo una mezcla de por lo menos un aglutinante de elastómero que no exhibe grupos funcionales, con por lo menos otro aglutinante que exhibe grupos funcionales o grupos con insaturación etilénica.

35 En una forma de realización de la presente invención la cantidad del o de los aglutinantes en la capa de elastómeros o la capa en cuestión que puede ser grabada con láser, es de 30 % en peso a 99 % en peso respecto a la suma de todos los componentes de la capa de elastómeros en cuestión o de la capa en cuestión que puede ser grabada con láser, preferiblemente 40 a 95 % en peso, y de modo muy particular preferiblemente 50 a 90 % en peso.

40 En una forma de realización de la presente invención, se forma la capa (C) de poliuretano con ayuda de una plantilla de silicona. En el marco de la presente invención, se entiende por plantillas de silicona, aquellas plantillas que para su fabricación usan por lo menos un aglutinante que exhibe el por lo menos uno, preferiblemente por lo menos tres grupos $\text{O}-\text{Si}(\text{R}^1\text{R}^2)-\text{O}-$ por molécula, en los que las variables son como se definió previamente.

45 De modo opcional, la capa de elastómeros o capa que puede ser grabada con láser, comprende compuestos reactivos de bajo peso molecular u oligoméricos. Los compuestos oligoméricos exhiben en general un peso molecular no mayor a 20.000 g/mol. En aras de la simplicidad, los compuestos reactivos de bajo peso molecular y oligoméricos deberían ser denominados en lo sucesivo, como monómeros.

50 Los monómeros pueden ser añadidos por un lado para, en tanto se desee, aumentar la velocidad del entrecruzamiento fotoquímico o termoquímico o el entrecruzamiento por medio de radiación rica en energía. En el uso de aglutinantes del primero y segundo grupos, en general no es obligatoriamente necesaria la adición de monómeros para acelerar. Para aglutinantes del tercer grupo, la adición de monómeros por regla general es aconsejable, sin que ello en todos los casos sea obligatoriamente necesario.

Independientemente del tema de la velocidad de entrecruzamiento, pueden usarse monómeros también para la modulación de la densidad de entrecruzamiento. Dependiendo del tipo y cantidad de los compuestos de bajo peso molecular añadido, se obtienen redes más amplias o más estrechas. Como monómeros pueden usarse por un lado

- los monómeros conocidos con insaturación etilénica. Los monómeros deberían ser esencialmente compatibles con el aglutinante y exhibir por lo menos un grupo reactivo por vía fotoquímica o termoquímica. No deberían ser fácilmente volátiles. Preferiblemente el punto de ebullición de los monómeros adecuados es por lo menos 150°C. Son particularmente adecuadas las amidas del ácido acrílico o ácido metacrílico con alcoholes, aminas, aminoalcoholes o hidroxietéres y ésteres, estireno o estirenos sustituidos mono o polifuncionales, ésteres de ácido fumárico o ácido maleico o compuestos de alilo. Los ejemplos comprenden n-butilacrilato, 2-etilhexilacrilato, laurilacrilato, 1,4-butanodioldi(met)acrilato, 1,6-hexanodioldiacrilato, 1,6-hexanodioldimetacrilato, 1,9-nonanodioldiacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, dipropilenglicoldiacrilato, tripropilenglicoldiacrilato, dioctilfumarato, N-dodecilmaleimida y trialilisocianurato.
- En particular, para el refuerzo por vía termoquímica, los monómeros adecuados comprenden siliconas reactivas de bajo peso molecular como por ejemplo siloxanos cíclicos, siloxanos con funcionalidad Si-H, siloxanos con grupos alcoxi o éster, siloxanos y silanos que tienen azufre, dialcoholes como por ejemplo 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, diaminas como por ejemplo 1,6-hexanodiamina, 1,8-octanodiamina, aminoalcoholes como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, butiletanolamina, ácidos dicarboxílicos como por ejemplo ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido maleico o ácido fumárico.
- Pueden usarse también monómeros que exhiben tanto grupos con insaturación etilénica como grupos funcionales. Como ejemplos se mencionan sus ω -hidroxialquil(met)acrilatos, como por ejemplo etilenglicolmono(met)acrilato, 1,4-butanodiolmono(met)acrilato o 1,6-hexanodiolmono(met)acrilato.
- Evidentemente pueden usarse también mezclas de diferentes monómeros, teniendo como premisa que por la mezcla no se influya negativamente en las propiedades de la capa de elastómeros. Por regla general, la cantidad de monómeros añadidos es de 0 a 40 % en peso, referida a la cantidad de todos los componentes de la capa de elastómero o de la capa en cuestión que puede ser grabada con láser, preferiblemente 1 a 20 % en peso.
- En una forma de realización pueden usarse uno o varios monómeros con uno o varios catalizadores. Así, es posible acelerar las plantillas de silicona mediante adición de uno o varios ácidos o mediante compuestos de organo-estaño en la etapa 2) de la preparación de la plantilla. Los compuestos adecuados de organo-estaño pueden ser: di-n-butilestañodilaurato, di-n-butilestañodiactanoato, di-n-butilestañodi-2-etilhexanoato, di-n-octilestañodi-2-etilhexanoato y di-n-butilbis(1-oxoneodecil-oxi)estano.
- La capa de elastómero o la capa que puede ser grabada con láser pueden comprender además aditivos y sustancias auxiliares como por ejemplo sustancias que absorben IR, colorantes, agentes auxiliares de dispersión, antiestáticos, plastificantes o partículas abrasivas. Como regla, la cantidad de tales aditivos y sustancias auxiliares no debería superar 30 % en peso, referida a la cantidad de todos los componentes de la capa de elastómero o la capa en cuestión que puede ser grabada con láser.
- La capa de elastómero o la capa que puede ser grabada con láser pueden estar constituidas por varias capas individuales. Estas capas individuales pueden ser de la misma, aproximadamente la misma o diferente composición material. El espesor de la capa que puede ser grabada con láser o de todas las capas individuales juntas está como regla entre 0,1 y 10 mm, preferiblemente 0,5 a 3 mm. El espesor puede ser elegido de manera adecuada, dependiendo de parámetros de proceso de técnicas de aplicación y de técnicas de máquina del procedimiento de huecograbado por láser y del procedimiento de fundición.
- La capa de elastómero o la capa que puede ser grabada con láser puede exhibir opcionalmente además una capa superior con un espesor no mayor 300 μm . Puede elegirse la composición de una capa superior así, respecto a una óptima capacidad de grabado y estabilidad mecánica, mientras la composición de la capa ubicada debajo es elegida respecto a una dureza o elasticidad óptimas.
- En una forma de realización de la presente invención, la capa superior puede ser en sí misma grabada con láser o puede ser retirada en el curso del grabado con láser, junto con la capa ubicada debajo. La capa superior comprende por lo menos un aglutinante. Puede comprender además una sustancia que absorbe la radiación láser o también monómeros con sustancias auxiliares.
- En una forma de realización de la presente invención, la plantilla de silicona es una plantilla de silicona estructurada con ayuda de grabado con láser.
- Para el procedimiento de acuerdo con la invención, se usan con ventaja muy particular los aglutinantes de elastómeros plásticos o elastómeros de silicona. Para el uso de aglutinantes de elastómeros termoplásticos la fabricación ocurre preferiblemente mediante extrusión entre una lámina soporte y una laca de cobertura o un elemento de cobertura, seguidos de calandrado, como se divulga por ejemplo en el documento EP-A 0 084 851 para elementos de flexografía. De este modo y forma se fabrican también capas más gruesas en un único procedimiento de trabajo. Pueden fabricarse elementos de varias capas por medio de coextrusión.

Si se desea estructurar la plantilla con ayuda de grabado con láser, se prefiere entonces fortalecer la capa que puede ser grabada con láser antes del grabado con láser, mediante calentamiento (vía termoquímica), mediante irradiación con luz UV (vía fotoquímica) o mediante irradiación con radiación rica en energía (vía actínica) o una combinación cualquiera de ellas. A continuación se aplica la capa que puede ser grabada con láser o la unión de capas, sobre un soporte cilíndrico (temporal), por ejemplo de plástico, plástico reforzado con fibra de vidrio, metal o espuma, por ejemplo por medio de banda adhesiva, baja presión, dispositivos con pinzas o fuerza magnética y se graba como se describió anteriormente. De modo alternativo pueden grabarse también la capa plana o la capa de unión, como se describió anteriormente. Opcionalmente, durante el procedimiento de grabado con láser, se lava la capa que puede ser grabada con láser, con una lavadora circular o una lavadora de paso, con un detergente para eliminar los residuos de grabado.

Del modo descrito, puede fabricarse la plantilla como plantilla negativa o como plantilla positiva. En una primera variante, la plantilla exhibe una estructura negativa, de modo que puede obtenerse un recubrimiento que puede ser unido a la espuma (A), directamente mediante aplicación de un material plástico líquido sobre la superficie de la plantilla y subsiguiente solidificación del poliuretano. En una segunda variante, la plantilla exhibe una estructura positiva, de modo que primero se fabrica una matriz negativa mediante fundición de la matriz positiva estructurada con láser. De esta matriz negativa puede obtenerse el recubrimiento que puede ser unido a un soporte plano, a continuación mediante aplicación de un material plástico líquido sobre la superficie de la matriz negativa, y subsiguientes solidificación del material plástico.

Preferiblemente se graban en la plantilla elementos estructurales con dimensiones en el intervalo de 10 a 500 μm . Los elementos estructurales pueden formarse como protuberancias o depresiones. Preferiblemente los elementos estructurales tienen una forma geométrica simple y son por ejemplo círculos, elipses, cuadrados, rombos, triángulos y estrellas. Los elementos estructurales pueden formar una cuadrícula regular o irregular. Son ejemplos una cuadrícula de punto clásica o una cuadrícula estocástica, por ejemplo una cuadrícula modulada por frecuencia.

En una forma de realización de la presente invención, para la estructuración de la plantilla se incorporan platillos en la plantilla con ayuda de un láser. Por ejemplo, puede grabarse la plantilla, de modo que exhibe "platillos" (depresiones), que exhiben un diámetro en el intervalo de 10 a 500 μm en la superficie de la plantilla. Preferiblemente, el diámetro en la superficie de la plantilla es 20 a 250 μm y de modo particular preferiblemente 30 a 150 μm . La separación de los platillos puede ser por ejemplo 10 a 500 μm , preferiblemente 20 a 200 μm , de modo particular preferiblemente a 80 μm .

En una forma de realización de la presente invención, la plantilla exhibe preferiblemente, aparte de una estructura superficial gruesa, aún una estructura superficial fina. Tanto la estructura gruesa como también la estructura fina pueden ser generadas mediante grabado con láser. La estructura fina puede ser por ejemplo una microrrugosidad con una amplitud de rugosidad en el intervalo de 1 a 30 μm y una frecuencia de rugosidad de 0,5 a 30 μm . Preferiblemente las dimensiones de la microrrugosidad están en el intervalo de 1 a 20 μm , de modo particular preferiblemente 2 a 15 μm y de modo particular preferiblemente 3 a 10 μm .

Para el grabado con láser es adecuado en particular láser IR. Pueden usarse también láser con longitudes de onda más cortas, siempre que el láser exhiba una intensidad suficiente. Por ejemplo puede usarse un láser Nd-YAG de frecuencia doble (532 nm) o de frecuencia triple (355 nm), o también un láser Excimer (por ejemplo 248 nm). Para el grabado con láser puede usarse por ejemplo un láser de CO₂ con una longitud de onda de 10640 nm. De modo particular preferiblemente se usan láser con una longitud de onda de 600 a 2000 nm. Por ejemplo pueden usarse láser Nd-YAG (1064 nm), láser de diodo de IR o láser de cuerpo sólido. De modo particular se prefieren láser Nd/YAG. La información de cuadro que va a ser grabada es transferida directamente desde el sistema de computador hasta el aparato. El láser puede ser operado continuamente o en pulsos.

Como regla, la plantilla obtenida puede ser usada directamente después de la fabricación. En caso de desearse, la plantilla obtenida puede ser sometida a limpieza adicional posterior. Mediante una etapa de limpieza así se eliminan componentes de capa desprendidos, pero eventualmente no completamente retirados de la superficie. Como regla, es suficiente un tratamiento simple con agua, agua/tensioactivo, alcoholes o detergentes orgánicos inertes, que son preferiblemente de pobre hinchamiento.

En otra etapa, se aplica una formulación acuosa de poliuretano sobre la plantilla. La aplicación puede ocurrir preferiblemente mediante atomización. La plantilla debería ser calentada cuando se aplica la formulación de poliuretano, por ejemplo a temperaturas de por lo menos 80°C, preferiblemente por lo menos 90°C. El agua de la formulación acuosa de poliuretano se evapora y forma los capilares en la capa de poliuretano que se solidifica.

En relación con la dispersión de poliuretano, se entiende por acuosa, que contiene agua, pero menos de 5 % en peso, referida a la dispersión, preferiblemente menos de 1 % en peso de solvente orgánico. De modo particular preferiblemente no se evidencia solvente orgánico volátil. En el marco de la presente invención se entiende por solventes orgánicos volátiles, aquellos solventes orgánicos que a presión normal exhiben un punto de ebullición de

hasta 200°C.

La dispersión acuosa de poliuretano puede exhibir un contenido de sólidos en el intervalo de 5 a 60 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso y de modo particular preferiblemente 25 a 45 % en peso.

5 Los poliuretanos (PU) son conocidos en general, obtenibles comercialmente y consisten en general en una fase blanda de compuestos polihidroxilados de alto peso molecular, por ejemplo de segmentos de policarbonato, poliéster o poliéter, y una fase dura de uretano, formada por agentes de alargamiento de cadena de bajo peso molecular y di- o poliisocianatos.

Los procedimientos para la preparación de poliuretanos (PU) son conocidos en general. En general, los poliuretanos (PU) son preparados mediante reacción de

10 (a) isocianatos, preferiblemente diisocianatos con

(b) compuestos reactivos frente a los isocianatos, comúnmente con un peso molecular (M_w) de 500 a 10.000 g/mol, preferiblemente 500 a 5.000 g/mol, de modo particular preferiblemente 800 a 3.000 g/mol, y

(c) agentes de alargamiento de cadena con un peso molecular de 50 a 499 g/mol dado el caso en presencia de

(d) catalizadores

15 (e) y/o aditivos corrientes.

A continuación, a modo de ejemplo deberían presentarse los componentes de partida y procedimientos para la preparación de los poliuretanos (PU) preferidos. Los componentes (a), (b), (c) así como dado el caso (d) y/o (e) usados comúnmente en la preparación de los poliuretanos (PU) deberían ser descritos a modo de ejemplo a continuación:

20 Como isocianatos (a) pueden usarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos conocidos en general, por ejemplo tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilendiisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilendiisocianato-1,5, butilen-diisocianato-1,4, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (isoforondiisocianato, IPDI), 1,4- y/o 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), 1,4-ciclohexano-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o - 2,6-ciclohexano-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-dicrolohexilmetano-
25 diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4- y/o 2,6-toluilendiisocianato (TDI), difenilmetanodiisocianato, 3,3'-dimetildifenil-diisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilendiisocianato. Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. Además se prefieren diisocianatos alifáticos, en particular hexametilendiisocianato (HDI), y de modo particular se prefieren diisocianatos aromáticos como 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetanodiisocianato (MDI) y mezclas de los isómeros mencionados anteriormente.

30 Como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos pueden usarse los compuestos reactivos frente a los isocianatos conocidos en general, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o policarbonatodiolos, que son agrupados comúnmente también bajo el concepto "polioles", con pesos moleculares (M_w) en el intervalo de 500 y 8.000 g/mol, preferiblemente 600 a 6.000 g/mol, en particular 800 a 3.000 g/mol, y preferiblemente un promedio de funcionalidad frente a los isocianatos de 1,8 a 2,3, preferiblemente 1,9 a 2,2, en particular 2. Preferiblemente se
35 usan polieterpolioles, por ejemplo aquellos a base de sustancias iniciadoras conocidas en general y óxidos de alquileno corrientes, por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/o óxido de 1,2-butileno, preferiblemente polieteroles a base de polioxitetrametileno (poli-THF), óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los polieteroles exhiben como ventaja que poseen una elevada estabilidad a la hidrólisis como poliesteroles, y son preferidos como componente (b), en particular para la preparación de poliuretanos blandos, poliuretanos (PU1).

40 Como policarbonatodiolos se mencionan en particular policarbonatodiolos alifáticos, por ejemplo 1,4-butanodiol-policarbonato y 1,6-hexanodiol-policarbonato.

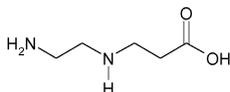
Como poliesterdolioles se mencionan aquellos que se preparan mediante policondensación de por lo menos un diol primario, preferiblemente por lo menos un diol alifático primario, por ejemplo etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o de modo particular preferiblemente 1,4-dihidroximetilciclohexano (como mezcla de isómeros) o mezclas de por lo menos dos de los diolios mencionados previamente, por un lado, y por lo menos uno, preferiblemente por lo menos dos ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, por otro lado. Los ácidos dicarboxílicos preferidos son ácidos dicarboxílicos alifáticos como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico y ácidos dicarboxílicos aromáticos como por ejemplo ácido ftálico y en particular ácido isoftálico.

50 Los polieteroles son preparados preferiblemente mediante acumulación de óxidos de alquileno, en particular óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de ellos, sobre diolios como por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, o sobre triolios como por ejemplo glicerina, en presencia de

catalizadores altamente activos. Tales catalizadores altamente activos son por ejemplo hidróxido de cesio y catalizadores dimetálicos de cianuro, también denominados como catalizadores DMC. Un catalizador DMC frecuentemente usado es el hexacianocobaltato de zinc. El catalizador DMC puede ser dejado después de la reacción en el polieterol, preferiblemente es eliminado, por ejemplo mediante sedimentación o filtración.

5 En lugar de un poliol pueden usarse también mezclas de diferentes polioles.

Para el mejoramiento de la capacidad de dispersión, como compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos pueden usarse parcialmente también uno o más dioles o diaminas con un grupo ácido carboxílico o grupo ácido sulfónico (b'), en particular sales de metales alcalinos o de amonio de ácido 1,1-dimetilolbutanoico, ácido 1,1-dimetilolpropiónico o



10 Como agentes (c) de alargamiento de cadena se usan compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos de por sí conocidos, con un peso molecular de 50 a 499 g/mol y por lo menos dos grupos funcionales, preferiblemente compuestos con exactamente dos grupos funcionales por molécula, por ejemplo diaminas y/o alcanodiolos con 2 a 10 átomos de C en el radical alquileo, en particular 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, 15 hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenglicoles con 3 a 8 átomos de carbono por molécula, preferiblemente los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicoles, en los que pueden usarse también mezclas de agentes (c) de alargamiento de cadena.

De modo particular preferiblemente los componentes (a) a (c) son compuestos difuncionales, es decir diisocianatos (a), polioles difuncionales, preferiblemente polieteroles (b) y agentes de alargamiento de cadena difuncionales, 20 preferiblemente dioles.

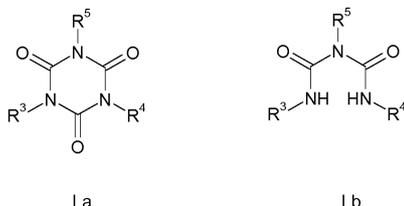
Los catalizadores (d) adecuados, que aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes (b) y (c) constituyentes, son aminas terciarias de por sí conocidas, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexilamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2- (dimetilaminoetoxi)-etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano ("DABCO") y aminas terciarias similares, así como en 25 particular compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido titánico, compuestos de hierro como por ejemplo acetilacetato de hierro (III), compuestos de estaño, por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o die sales de dialquil estaño de ácidos carboxílicos como dibutylestanoacetato, dibutylestanoilaurato o similares. Los catalizadores son usados comúnmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso de componente (b).

30 Aparte del catalizador (d), a los componentes (a) a (c) pueden añadirse también sustancias auxiliares y/o aditivos (e). Se mencionan por ejemplo agentes propelentes, agentes contra el bloqueo, sustancias con actividad superficial, materiales de relleno, por ejemplo materiales de relleno a base de nanopartículas, en particular materiales de relleno a base de CaCO₃, agentes de formación de núcleo, agentes auxiliares de deslizamiento, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo contra la hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales orgánicos y/o 35 inorgánicos de relleno, agentes de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metales. En una forma de realización preferida, entre los componentes (e) están también agentes protectores contra la hidrólisis como por ejemplo carbodiimidias poliméricas y de bajo peso molecular. Preferiblemente, el poliuretano blando contiene triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, referida al peso total del poliuretano blando en cuestión. Como oxidantes son adecuadas en general sustancias, que inhiben o impiden procesos oxidativos indeseados en el plástico que va a ser protegido. En general son antioxidantes obtenibles 40 comercialmente. Son ejemplos de antioxidantes, fenoles con impedimento estérico, aminas aromáticas, tiosinergistas, compuestos organofosforados de fósforo trivalente, y estabilizantes contra la luz de aminas impedidas. En *Plastics Additive Handbook*, 5ª edición, H. Zweifel, Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), pp. 98-107 y p. 116- p. 121 se encuentran ejemplos de fenoles con impedimento estérico. En [1] pp. 107-108 se encuentran ejemplos de aminas aromáticas. En [1], pp.104-105 y pp.112-113 se dan ejemplos de tiosinergistas. En [1], pp.109-112 se encuentran ejemplos de fosfitos. En [1], pp. 123-136 se dan ejemplos de estabilizantes contra la luz de aminas impedidas. Para el uso en la mezcla antioxidante son adecuados preferiblemente antioxidantes fenólicos. En una forma de realización preferida, los antioxidantes, en particular los antioxidantes fenólicos, exhiben una masa molar mayor a 350 g/mol, de modo particular preferiblemente de más de 700g/mol y una masa molar máxima (M_w) 45 hasta máximo 10.000 g/mol, preferiblemente hasta máximo 3.000 g/mol. Además, poseen preferiblemente un punto de fusión de máximo 180°C. Además, preferiblemente se usan antioxidantes que son amorfos o líquidos. Así mismo, pueden usarse como componentes (e) también mezclas de dos o más antioxidantes.

Aparte de los componentes (a), (b) y (c) y dado el caso (d) y (e) mencionados, pueden usarse también reguladores de cadena (agentes de terminación de cadena), comúnmente con un peso molecular de 31 a 3000 g/mol. Tales

- agentes reguladores de cadena son compuestos que exhiben solamente un grupo funcional reactivo frente a los isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Mediante tales agentes reguladores de cadena puede ajustarse de manera focalizada un comportamiento de fluidez, en particular en poliuretanos blandos. Los agentes reguladores de cadena pueden ser usados en general en una cantidad de 0 a 5, preferiblemente 0,1 a 1 partes en peso, referida a 100 partes en peso del componente (b) y de acuerdo con la definición caen entre los componentes (c).
- Aparte de los componentes (a), (b) y (c) y dado el caso (d) y (e) mencionados, pueden usarse también agentes de entrecruzamiento con dos o más grupos contra la terminación de la reacción de construcción, reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo hidrato de hidrazina.
- Para el ajuste de la dureza de poliuretanos (PU), los componentes (b) y (c) pueden ser elegidos en relaciones molares relativamente amplias. Se han establecido relaciones molares de componente (b) a la totalidad de agentes (c) de alargamiento de cadena usados, de 10 : 1 a 1 : 10, en particular de 1 : 1 a 1 : 4, en las que la dureza de los poliuretanos blandos aumenta con el contenido creciente de (c). La reacción para la preparación de poliuretanos (PU) puede ocurrir con un índice de 0,8 a 1,4 : 1, preferiblemente un índice de 0,9 a 1,2 : 1, de modo particular preferiblemente con un índice de 1,05 a 1,2 : 1. El índice está definido por la relación de la totalidad de los grupos isocianato de componente (a) usados en la reacción a los grupos reactivos frente a los isocianatos, es decir los hidrógenos activos, de los componentes (b) y dado el caso (c) y dado el caso componentes monofuncionales reactivos frente a los isocianatos, como agentes de terminación de cadena como por ejemplo monoalcoholes.
- La preparación de poliuretanos (PU) puede ocurrir de acuerdo con métodos de por sí conocidos, de manera continua, por ejemplo de acuerdo con el procedimiento de un disparo o del prepolímero, o de manera discontinua de acuerdo con el proceso de prepolímero, de por sí conocido. Para este procedimiento pueden mezclarse mutuamente, sucesivamente o simultáneamente los componentes (a), (b), (c) y dado el caso (d) y/o (e) que están para la reacción, en lo cual la reacción inicia de inmediato.
- Los poliuretanos (PU) pueden dispersarse en agua de acuerdo con procedimientos de por sí conocidos, por ejemplo disolviendo los poliuretanos (PU) en acetona o preparando como solución en acetona, añadiendo agua y después eliminando la acetona, por ejemplo mediante separación por destilación. En una variante, se preparan poliuretanos (PU) como solución en N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, se añade agua y se elimina la N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona.
- En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones acuosas de acuerdo con la invención contienen dos poliuretanos diferentes, poliuretano (PU1) y poliuretano (PU2), de los cuales poliuretano (PU1) es un denominado poliuretano blando, que está constituido como se describió anteriormente como poliuretano (PU), y por lo menos un poliuretano (PU2) duro.
- Puede prepararse el poliuretano (PU2) duro, en principio de manera análoga al poliuretano (PU1) blando, sin embargo se eligen otros compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos u otras mezclas de compuestos (b) reactivos frente a los isocianatos, denominados en el marco de la presente invención también como compuestos (b2) reactivos frente a los isocianatos, o de manera abreviada compuesto (b2).
- Son ejemplos de compuestos (b2) en particular 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, en mezcla mutua o en mezcla con polietilenglicol.
- En una variante de la presente invención se eligen como diisocianato (a) y poliuretano (PU2) en cada caso mezclas de diisocianatos, por ejemplo mezclas de HDI y IPDI, en las que para la preparación de poliuretano (PU2) duro se elige mayor cantidad de IPDI, que para la preparación de poliuretano (PU1) blando.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU2) exhibe una dureza Shore A en el intervalo de más de 60 a máximo 100, en la que la dureza Shore A fue determinada de acuerdo con DIN 53505 después de 3 s.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU) exhibe un promedio de diámetro de partícula en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente 120 a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU1) blando exhibe un promedio de diámetro de partícula en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente 120 a 150 nm, determinado de acuerdo con dispersión de luz láser.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU2) exhibe un promedio de diámetro de partícula en el intervalo en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente 120 a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.

La dispersión acuosa de poliuretano puede exhibir además por lo menos un agente de curado, que puede ser denominado también como agente de entrecruzamiento. Como agentes de curado son adecuados compuestos que pueden entrecruzar mutuamente varias moléculas de poliuretano, por ejemplo por activación térmica. Son particularmente adecuados los agentes de entrecruzamiento a base de diisocianatos triméricos, en particular a base de diisocianatos alifáticos como hexametildiisocianato. De modo muy particular se prefieren agentes de entrecruzamiento de las fórmulas Ia o Ib, en el marco de la presente invención denominados también brevemente compuesto (V),



en los que R^3 , R^4 y R^5 pueden ser diferentes o preferiblemente iguales y son elegidos de entre A^1 -NCO y A^1 -NHCO-X, en los que

A^1 es un espaciador con 2 a 20 átomos de C-, elegido de entre arileno, no sustituido o sustituido con uno a cuatro grupos alquilo C_1 - C_4 , alquileno y cicloalquileno, por ejemplo 1,4-ciclohexileno. los espaciadores A^1 preferidos son fenileno, en particular para-fenileno, además toluileno, en particular para-toluileno, y alquileno C_2 - C_{12} como por ejemplo etileno (CH_2CH_2), además $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{12}-$.

X es elegido $O(AO)_xR^6$, en la que

AO es óxido de alquileno C_2 - C_4 , por ejemplo óxido de butileno, en particular óxido de etileno (CH_2CH_2O) u óxido de propileno ($CH(CH_3)CH_2O$) o ($CH_2CH(CH_3)O$),

x es un número entero en el intervalo de 1 a 50, preferiblemente 5 a 25, y

R^6 es elegido de entre hidrógeno y alquilo C_1 - C_{30} , en particular alquilo C_1 - C_{10} como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, tert.-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec.-pentilo, neo-pentilo, 1,2-dimetilpropilo, iso-amilo, n-hexilo, iso-hexilo, sec.-hexilo, n-heptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, n-nonilo, n-decilo, de modo particular preferiblemente alquilo C_1 - C_4 como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y tert.-butilo.

De modo particular preferiblemente los compuestos (V) son aquellos en los cuales R^3 , R^4 y R^5 son iguales en cada caso a $(CH_2)_4$ -NCO, $(CH_2)_6$ -NCO o $(CH_2)_{12}$ -NCO.

Las dispersiones acuosas de poliuretano pueden contener otros componentes, por ejemplo

(f) un compuesto de silicona con grupos reactivos,

en el marco de la presente invención denominados también compuesto (f) de silicona.

Son ejemplos de grupos reactivos, en relación con compuestos (f) de silicona, por ejemplo grupos ácido carboxílico, derivados de ácidos carboxílicos como por ejemplo metilésteres de ácidos carboxílicos o anhídridos de ácidos carboxílicos, en particular grupos anhídrido succínico, y de modo particular preferiblemente grupos ácido carboxílico.

Son ejemplos de grupos reactivos además los grupos amino primarios y secundarios, por ejemplo grupos NH(iso- C_3H_7), grupos NH(n- C_3H_7), grupos NH(ciclo- C_6H_{11}) y grupos NH(n- C_4H_9), en particular grupos NH(C_2H_5) y grupos NH(CH_3), y de modo muy particular preferiblemente grupos NH_2 .

Además, se prefieren grupos aminoalquilo, como por ejemplo grupos $-NH-CH_2-CH_2-NH_2$, grupos $-NHCH_2-CH_2-CH_2-NH_2$, grupos $-NH-CH_2-CH_2-NH(C_2H_5)$, grupos $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH(C_2H_5)$, grupos $-NHCH_2-CH_2-NH(CH_3)$, grupos $-NH-CH_2-CH_2-CH_2-NH(CH_3)$.

El grupo reactivo o los grupos reactivos están unidos al compuesto (f) de silicona, directamente o preferiblemente mediante un espaciador A^2 . A^2 es elegido de entre arileno, no sustituido o sustituido con uno a cuatro grupos alquilo C_1 - C_4 , alquileno y cicloalquileno como por ejemplo 1,4-ciclohexileno. Son espaciadores A^2 preferidos fenileno, en particular para-fenileno, además toluileno, en particular para-toluileno, y alquileno C_2 - C_{18} como por ejemplo etileno (CH_2CH_2), además $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$, $-(CH_2)_{12}-$, $-(CH_2)_{14}-$, $-(CH_2)_{16}-$ y $-(CH_2)_{18}-$.

Adicionalmente a los grupos reactivos, el compuesto (f) de silicona contiene grupos no reactivos, en particular grupos di-alquilo C_1 - C_{10} - SiO_2 o grupos fenil alquilo- C_1 - C_{10} - SiO_2 , en particular grupos dimetil- SiO_2 , y dado el caso

uno o varios grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{-OH}$ o grupos $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$.

En una forma de realización de la presente invención el compuesto (f) de silicona exhibe en promedio uno a cuatro grupos reactivos por molécula.

5 En una forma especial de realización de la presente invención el compuesto (f) de silicona exhibe en promedio uno a cuatro grupos COOH por molécula.

En otra forma especial de realización de la presente invención, el compuesto (f) de silicona exhibe en promedio uno a cuatro grupos amino o grupos aminoalquilo por molécula.

El compuesto (f) de silicona exhibe unidades Si-O-Si dispuestas en forma de cadena o ramificadas.

10 En una forma de realización de la presente invención, el compuesto (f) de silicona exhibe un peso molecular M_n en el intervalo de 500 a 10.000 g/mol, preferiblemente hasta 5.000 g/mol.

Cuando el compuesto (f) de silicona exhibe varios grupos reactivos por molécula, entonces estos grupos reactivos pueden estar unidos - directamente o mediante espaciador A^2 - con varios átomos de Si o en forma de pares mediante el mismo átomo de Si a la cadena de Si-O-Si .

15 El grupo reactivo o los grupos reactivos pueden estar unidos a uno o varios de los átomos terminales de Si del compuesto (f) de silicona - directamente o mediante un espaciador A^2 . En otra forma de realización de la presente invención el grupo reactivo está unido o los grupos reactivos están unidos a uno o varios de los átomos no terminales de Si del compuesto (f) de silicona -directamente o mediante espaciador A^2 .

20 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano contiene además un polidi-alquil $\text{C}_1\text{-C}_4\text{-siloxano}$ (g), que no exhibe grupos amino ni grupos COOH , preferiblemente un polidimetilsiloxano, en el marco de la presente invención mencionado brevemente como polidialquilsiloxano (g) o polidimetilsiloxano (g).

Al respecto, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ en polidialquilsiloxano (g) puede ser diferente o preferiblemente igual y ser elegido de entre metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butil y tert.-butilo, en los que se prefiere alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ no ramificado, de modo particular preferiblemente es metilo.

25 El polidialquilsiloxano (g) y preferiblemente el polidimetilsiloxano (g) son preferiblemente polisiloxanos no ramificados con cadenas Si-O-Si o son aquéllos polisiloxanos, que exhiben hasta 3, preferiblemente máximo una ramificación por molécula.

El polidialquilsiloxano (D) y en particular polidimetilsiloxano (g) puede exhibir uno o varios grupos $\text{Si}(\text{alquilo } \text{C}_1\text{-C}_4\text{-})_2\text{-OH}$.

30 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de poliuretano contiene en total en el intervalo de 20 a 30 % en peso de poliuretanos (PU), o en total en el intervalo de 20 a 30 % en peso de poliuretanos (PU1) y (PU2),

dado el caso en el intervalo de 1 a 10, preferiblemente 2 a 5 % en peso de agente de curado, dado el caso en el intervalo de 1 a 10 % en peso de compuesto (f) de silicona,

35 en el intervalo de cero a 10, preferiblemente 0,5 a 5 % en peso de polidialquilsiloxano (g).

En una forma de realización de la presente invención la dispersión acuosa de poliuretano contiene

en el intervalo de 10 a 30 % en peso de poliuretano (PU1) blando y en el intervalo de cero a 20 % en peso de poliuretano (PU2) duro.

40 En una forma de realización de la presente invención la dispersión acuosa de poliuretano exhibe un contenido de sólidos de 5 a 60 % en peso, preferiblemente 10 a 50 % en peso y de modo particular preferiblemente 25 a 45 % en peso.

Al respecto, los datos en % en peso se refieren en cada caso al principio activo o sólidos y están referidos a la totalidad de la dispersión acuosa de poliuretano. En el residuo faltante hasta 100 % en peso es preferiblemente fase continua, por ejemplo agua o una mezcla de uno o varios solventes orgánicos y agua.

45 En una forma de realización de la presente invención la dispersión acuosa de poliuretano contiene por lo menos una adición (h), elegida de entre pigmentos, agentes de opacidad, agentes protectores contra la luz, antiestáticos, antisuciedad, antidesgarre, agentes espesantes, en particular agentes espesantes a base de poliuretanos, y

microesferas huecas.

En una forma de realización de la presente invención la dispersión acuosa de poliuretano contiene en total hasta 20 % en peso de aditivos (h).

5 La dispersión acuosa de poliuretano puede contener además uno o varios solventes orgánicos. Son solventes orgánicos adecuados por ejemplo alcoholes como etanol o isopropanol y en particular glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles y glicoles que forman éteres dos veces o preferiblemente una vez con alquilo C₁-C₄, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles. Son ejemplos de solventes orgánicos adecuados etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-dimetoxietano, metiltrietilenglicol ("metiltriglicol") y trietilenglicol-n-butiléter ("butiltriglicol").

10 Para la fabricación de las dispersiones acuosas de poliuretano pueden mezclarse poliuretanos (PU), agentes de curado y compuestos (f) de silicona, con agua y dado el caso uno o varios de los solventes orgánicos mencionados anteriormente. Además, en caso de desearse, se mezclan con polidialquilsiloxano (g) y aditivos (h). La mezcla puede ser ejecutada por ejemplo mediante agitación. Al respecto, el orden de adición de poliuretanos (PU), agentes de curado, compuesto (f) de silicona y agua, y dado el caso uno o varios de los solventes orgánicos mencionados
15 anteriormente así como - en caso de desearse - polidialquilsiloxano (g) y aditivos (h), es cualquiera.

Preferiblemente se parte de un poliuretano (PU) disperso en agua o en una mezcla de agua y solvente orgánico, o de poliuretano (PU1) disperso blando y poliuretano (PU2) duro y se añade, preferiblemente bajo agitación, agente de curado y compuesto (f) de silicona así como, en caso de desearse, polidialquilsiloxano (g) y dado el caso uno o varios solventes orgánicos. Sin embargo, preferiblemente se omite la adición de solventes orgánicos.

20 En una forma especial de realización se añade agente espesante como ejemplo de una adición (h) por último, y se ajusta así la viscosidad deseada de la dispersión acuosa de poliuretano.

Después del curado de la capa (C) de poliuretano, se la separa de la plantilla, por ejemplo mediante retiro, y se obtiene una película (C) de poliuretano, la cual en material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención, forma la capa (C) de poliuretano.

25 En otra operación del procedimiento de fabricación de acuerdo con la invención, se aplica preferiblemente adhesivo orgánico sobre la película (C) de poliuretano o espuma (A), e incluso no en toda la superficie, por ejemplo en forma de puntos o tiras. En una variante de la presente invención se aplica un adhesivo orgánico preferido sobre la película (C) de poliuretano y un adhesivo orgánico preferido sobre la preferiblemente espuma (A), en la que los dos adhesivos se diferencian, por ejemplo por una o varias adiciones o porque son adhesivos químicamente diferentes,
30 preferiblemente orgánicos. A continuación se unen la película (C) de poliuretano y espuma (A), y concretamente de modo que la(s) capa(s) de adhesivo están entre la entre película (C) de poliuretano y espuma (A). Se realiza el curado del adhesivo o de los adhesivos, por ejemplo de modo térmico, mediante radiación actínica o mediante maduración, y se obtiene material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención.

35 En una forma de realización de la presente invención se coloca una capa (D) intermedia entre la espuma (A) y la capa (B) de unión, entre la capa (B) de unión y la capa (C) de poliuretano o entre dos capas (B) de unión.

La capa (D) intermedia es como se definió previamente.

La colocación puede ocurrir de manera manual o mecánica, continua o discontinua.

40 Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención, para la fabricación de asientos. Los asientos son por ejemplo asientos para medios de transporte como barcos, automóviles, aviones, ferrocarriles, tranvías, autobuses y en particular en asientos para niños. Otro objetivo de la presente invención es un procedimiento para la fabricación de asientos, usando materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención. Otro objetivo de la presente invención son asientos que comprenden un material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención. Sobre las superficies de asientos de acuerdo con la invención se deposita sólo poco sudor, humedad y también otros líquidos son absorbidos.

45 Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención en el espacio interior de automóviles, por ejemplo en descansabrazos, techos, revestimientos para el espacio interior y consolas centrales. Los materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención actúan no sólo en apariencia óptica, sino que también exhiben una muy agradable sensación al tacto y pueden actuar aislando el calor y/o ruido. Otro objetivo de la presente invención son los automotores que contienen en el
50 espacio interior por lo menos un material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención.

Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención, en aparatos eléctricos y sus empaques, por ejemplo teléfonos móviles y envolturas para teléfonos

5 móviles, consolas para juegos, tableros (teclados) para computador. Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con la invención, para la fabricación de muebles, por ejemplo sofás, muebles para sentarse como sofás, sillones y sillas. Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales de unión de acuerdo con la invención, como o para la fabricación de elementos para los espacios interiores de edificios, por ejemplo para el aislamiento del calor o el ruido.

Otro objetivo de la presente invención es el uso de materiales de unión de acuerdo con la invención, como o para la fabricación de esponjas para limpieza. Las esponjas para la limpieza de acuerdo con la invención exhiben un favorable exterior.

Mediante los ejemplos de trabajo se aclara más la invención.

10 I. Fabricación de los materiales de partida

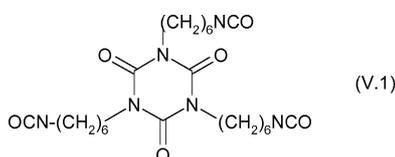
I.1 Fabricación de una dispersión acuosa de poliuretano Disp.1

En un recipiente con agitador se mezclaron bajo agitación:

15 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm, contenido de sólidos: 40%) de un poliuretano blando (PU1.1), fabricado a partir de hexametilendiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la relación de peso 13:10 como diisocianatos, y como dioles un poliesterdiol (b1.1) con un peso molecular M_w de 800 g/mol, fabricado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroxi metilciclohexano (mezcla de isómeros) en una relación molar de 1:1:2, 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), así como 3 % en peso de polietilenglicol (c.1) con metilación simple así como 3 % en peso de $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, % en peso referido en cada caso al poliesterdiol (b1.1),

20 Punto de ablandamiento de poliuretano blando (PU1.1): 62°C, el ablandamiento comienza a 55°C, dureza Shore A 54, 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (PU2.2), obtenible mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol, ácido 1,1-dimetilolpropiónico, hidrato de hidrazina y polipropilenglicol con un peso molecular M_w de 4200 g/mol, punto de ablandamiento de 195°C, dureza Shore A 86,

25 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto (V.1),



6 % en peso de una dispersión acuosa al 65 % en peso del compuesto de silicona de acuerdo con el ejemplo 2 del documento EP-A 0 738 747 (f.1)

2 % en peso de hollín,

30 0,5 % en peso de un agente espesante a base poliuretano,

1 % en peso de microesferas de cloruro de polivinilideno, llenas con isobutano, diámetro 20 mm, obtenibles comercialmente por ejemplo como Expancel® de la compañía Akzo Nobel.

Se obtuvo la dispersión acuosa Disp.1 con un contenido de sólidos de 35% y una viscosidad cinemática de 25 seg. a 23°C, determinada de acuerdo con DIN EN ISO 2431, estándar mayo 1996.

35 I.2 Fabricación de una formulación acuosa Disp.2

En un recipiente con agitador se mezclaron bajo agitación:

40 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 125 nm, contenido de sólidos: 40%) de un poliuretano blando (PU1.1), fabricado a partir de hexametilendiisocianato (a1.1) e isoforondiisocianato (a1.2) en la relación de peso 13:10 como diisocianatos, y como dioles un poliesterdiol (b1.1) con un peso molecular M_w de 800 g/mol, fabricado mediante policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroxi metilciclohexano (mezcla de isómeros) en una relación molar de 1:1:2, 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), 3 % en peso de polietilenglicol (c.1) con metilación simple así como 3 % en peso de $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, % en peso referido en cada caso al poliesterdiol (b1.1)

punto de ablandamiento de 62°C, el ablandamiento comienza a 55°C, dureza Shore A 54,

65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de partícula: 150 nm) de un poliuretano duro (α 2.2), obtenible mediante reacción de isoforondiisocianato (a1.2), 1,4-butanodiol (PU1.2), ácido 1,1-dimetilolpropiónico, hidrato de hidrazina y polipropilenglicol con un peso molecular M_w de 4200 g/mol (b1.3), el poliuretano (PU2.2) tenía un punto de ablandamiento de 195°C, dureza Shore A 90,

- 5 3,5 % en peso de una solución al 70 % en peso (en carbonato de propileno) de compuesto (V.1), contenido de NCO 12%,

2 % en peso de hollín.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano Disp.2 con un contenido de sólidos de 35% y una viscosidad cinemática de 25 seg., determinada a 23°C de acuerdo con DIN EN ISO 2431, estándar de mayo 1996.

- 10 I.3 Fabricación de una espuma de melamina (A.1)

En un recipiente abierto se agregó un condensado previo secado por atomización de melamina/formaldehído relación molar 1:3, peso molecular aproximadamente 500) a una solución acuosa con 3 % en peso de ácido fórmico y 1,5 % de la sal de sodio de una mezcla de alquilsulfonatos con 12 a 18 átomos de C en el radical alquilo (emulsificante K 30 de la compañía Bayer AG), en la que los números en porcentaje se refieren al condensado previo de melamina/formaldehído. La concentración del condensado previo de melamina/formaldehído, referida a la mezcla total de condensado previo de melamina/formaldehído y agua, fue de 74%. La mezcla así obtenida fue agitada vigorosamente, después se añadió 20% de n-pentano. Se agitó adicionalmente por el tiempo necesario (aproximadamente 3 min), hasta que surgió una dispersión con apariencia homogénea. Esta fue esparcida con espátula sobre un tejido de vidrio teflonado como material de soporte y se dejó formar la espuma y curar en una cámara de secado, en la cual había una temperatura de aire de 150°C. Al respecto se ajustó como temperatura de masa en la espuma, el punto de ebullición del n-pentano, que bajo estas condiciones está en 37,0 °C. Después de 7 a 8 min se alcanzó la elevación máxima de la espuma. La espuma (A.1) así obtenida fue dejada por otros 10 min a 150 °C en la cámara de secado; a continuación se atemperó por 30 min a 180°C y se cortó en placas de 3 cm de espesor.

- 25 Se determinaron en la espuma (A.1) las siguientes propiedades:

99,6% de celdas abiertas de acuerdo con DIN ISO 4590,

dureza de compresión (40%) 1,3 kPa determinada de acuerdo con DIN 53577,

densidad 13,0 kg/m³ determinada de acuerdo con EN ISO 845,

- 30 promedio de diámetro de poro 210 μ m, determinada mediante evaluación de fotografías microscópicas sobre cortes,

superficie BET de 6,4 m²/g, determinada de acuerdo con DIN 66131,

absorción de ruido de 93 %, determinada de acuerdo con DIN 52215,

absorción de ruido mayor a 0,9, determinada de acuerdo con DIN 52212.

II. Fabricación de una plantilla (no de acuerdo con la invención)

- 35 Se colocó una silicona y sobre una paleta, que exhibía el patrón de una piel de becerro completamente graneado. Se dejó curar en lo cual se le añadió una solución de di-n-butilbis(1-oxoneodeciloxi)estano como solución al 25 % en peso en tetraetoxisilano, como agente de curado ácido, y se obtuvo una capa de caucho de silicona con un promedio de grosor de 2 mm, que sirvió como plantilla. La plantilla fue adherida sobre un soporte de aluminio con un espesor de 1,5 mm.

- 40 III. Aplicación de las dispersiones acuosas de poliuretano sobre la plantilla de II (no de acuerdo con la invención).

Se colocó la plantilla de II. sobre una base que puede ser calentada y se calentó a 91°C. A continuación mediante una boquilla de atomización, se atomizó la Disp.1, concretamente 88 g/m² (húmedo). La aplicación ocurrió sin adición de aire con una boquilla de atomización que poseía un diámetro de 0,46 mm, a una presión de 65 bar. Se dejó solidificar a 91°C, hasta que la superficie ya no era adherente.

- 45 La boquilla de atomización estaba a una altura de 20 cm de la base que pasaba, dispuesta en movimiento en dirección del movimiento de la misma y se movía en dirección transversal a la dirección de movimiento de la base. La base había pasado la boquilla de atomización después de aproximadamente 14 segundos y poseía una temperatura de 59°C. Después de una aplicación de aproximadamente dos minutos con aire seco, caliente a 85°C,

la película (C.1) de poliuretano con aspecto reticular así fabricada estaba casi libre de agua.

En una disposición análoga, se aplicó inmediatamente a continuación sobre la plantilla así recubierta, 50 g/m² en húmedo de Disp. 2 como capa (B.1) de unión, y a continuación se dejó secar.

Se obtuvo una plantilla recubierta con película (C.1) de poliuretano y capa (B.1) de unión.

- 5 Se atomizó la espuma (A.1) con Disp. 2, concretamente con 30 g/m² (húmedo). Después de unos segundos la superficie de la espuma (A.1) tenía apariencia seca.

IV. fabricación material compuesto de varias capas de acuerdo con la invención (no de acuerdo con la invención)

- 10 A continuación se colocó la espuma (A.1) con el lado atomizado sobre la capa (B.1) de unión aún caliente, que se encontraba junto con la película (C.1) de poliuretano sobre la plantilla, y se comprimió con una prensa a 4 bar y 110°C por 15 segundos. A continuación se retiró de la prensa el material compuesto de varias capas MSV.1 de acuerdo con la invención así obtenido y se eliminó la plantilla.

- 15 El material compuesto de varias capas MSV.1 de acuerdo con la invención así obtenido se distinguió por una háptica agradable, una óptica que era idéntica a la de la superficie de cuero, así como actividad de respiración. Además, el material compuesto de varias capas MSV.1 de acuerdo con la invención se dejaba limpiar fácilmente de suciedades, como por ejemplo polvo.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de varias capas, que comprende como componentes:

(A) una capa de espuma, en la que la espuma es elegida de entre espumas de poliestireno, espumas de poliuretano, espumas de poliéster, espumas de copolímero de bloque de butadieno-estireno, esponjas naturales y espumas de aminoplasto,

(B) por lo menos una capa de unión y

(C) una capa de poliuretano, que exhibe una apariencia aterciopelada,

en la que la capa (C) de poliuretano exhibe capilares, que cruzan la totalidad del espesor de la capa (C) de poliuretano, en la que la capa (C) de poliuretano exhibe un patrón y el patrón corresponde a una superficie aterciopelada con finos pelos con un promedio de longitud de 20 a 500 µm, que están dispuestos mutuamente con un promedio de separación de 50 a 350 µm.

2. Material compuesto de varias capas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las espumas de aminoplasto son espumas de melamina.

3. Material compuesto de varias capas de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** la capa (B) de unión comprende una capa de un adhesivo orgánico curado.

4. Material compuesto de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** la capa (B) de unión comprende una capa interrumpida de un adhesivo orgánico curado.

5. Material compuesto de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** comprende adicionalmente por lo menos una capa (D) intermedia, que está entre la espuma (A) y la capa (B) de unión, entre la capa (B) de unión y la capa (C) de poliuretano o entre dos capas (B) de unión, en las que la capa (D) intermedia es elegida de entre textil, papel, telas no tejidas, cuero y espuma de celda abierta.

6. Procedimiento para la fabricación de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** con ayuda de una plantilla se forma una capa (C) de poliuretano, se aplica por lo menos un adhesivo orgánico a toda la superficie o parcialmente sobre la espuma (A) y/o sobre la capa (C) de poliuretano y entonces se une la capa (C) de poliuretano con espuma (A) de modo punteado, en tiras o en la superficie.

7. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** se forma la capa (C) de poliuretano con ayuda de una plantilla de silicona.

8. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 6 o 7, **caracterizado porque** la plantilla de silicona comprende una plantilla de silicona estructurada con ayuda de grabado con láser.

9. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** se coloca una capa (D) intermedia entre la espuma (A) y la capa (B) de unión, entre la capa (B) de unión y la capa (C) de poliuretano o entre dos capas (B) de unión.

10. Uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la fabricación de muebles.

11. Procedimiento para la fabricación de muebles usando materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

12. Muebles que comprenden un material compuesto de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.

13. Uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 como o para la fabricación de esponjas para limpieza.

14. Uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 en el espacio interior de automóviles.

15. Uso de materiales compuestos de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5 para la atenuación del ruido.

16. Automóviles que contienen en el espacio interior por lo menos un material compuesto de varias capas de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 5.