

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 452**

51 Int. Cl.:

B32B 15/08	(2006.01)	B32B 15/12	(2006.01)
B32B 27/32	(2006.01)	B32B 15/14	(2006.01)
B32B 27/36	(2006.01)	B32B 27/06	(2006.01)
B32B 27/40	(2006.01)	B32B 27/08	(2006.01)
B32B 5/02	(2006.01)	B32B 27/10	(2006.01)
B32B 7/14	(2006.01)		
B32B 9/02	(2006.01)		
B32B 9/04	(2006.01)		
B32B 15/04	(2006.01)		
B32B 27/34	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.02.2009 PCT/EP2009/052108**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **03.09.2009 WO09106500**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.02.2009 E 09714906 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.08.2018 EP 2247443**

54 Título: **Materiales compuestos multicapa que comprenden una lámina plástica o metálica, procedimiento para su producción y su utilización**

30 Prioridad:

27.02.2008 EP 08102076

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.02.2019

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 2 698 452 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 multicapa que comprenden una lámina plástica o metálica, procedimiento para su producción y su utilización

5 La presente invención hace referencia a materiales compuestos multicapa según la reivindicación 1, los cuales comprenden como componentes

(A) una lámina plástica o metálica,

(B) eventualmente al menos una capa de una unión, y

(C) una capa de poliuretano que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano.

10 Además, la presente invención hace referencia a un procedimiento para producir los materiales compuestos multicapa según la invención y a su utilización.

15 Las láminas plásticas y metálicas se necesitan en muchas áreas, por ejemplo en embalajes. En algunas áreas sus propiedades mecánicas, su aspecto y sus cualidades de agarre son muy solicitados. De este modo, por ejemplo las láminas plásticas altamente transparentes son muy usadas como material de embalaje de objetos como camisas, cigarrillos, tarjetas de felicitación o manteles. Las láminas metálicas, en particular las láminas de aluminio, han hallado otro campo de aplicación, por ejemplo en la utilización como precintos en botellas de cerveza. Por otra parte, sin embargo, las cualidades de agarre no son demasiado agradables como para desear sostener en la mano largo tiempo los objetos embalados de ese modo. La suciedad por ejemplo a través de manchas de sudor o huellas dactilares, es muy llamativa y antiestética.

20 Las láminas de metal o en particular de plástico, sin embargo, son especialmente importantes en la fabricación de aparatos electrónicos y eléctricos, por ejemplo teléfonos móviles (teléfonos celulares), en particular porque las mismas pueden embutirse y pueden adaptarse de forma extremadamente sencilla a la forma del respectivo aparato. Para aparatos electrónicos que se sostienen en la mano, sin embargo, las láminas plásticas con frecuencia no presentan cualidades de agarre suficientes.

25 Por lo tanto, se presenta la tarea de procesar láminas, como láminas metálicas o plásticas, de modo que las mismas presenten una apariencia óptica agradable, características agradables en cuanto al tacto y no sean susceptibles a huellas dactilares, manchas de sudor y humedad.

Conforme a ello se han hallado materiales compuestos multicapa definidos en la introducción. Los mismos comprenden como componentes:

(A) una lámina plástica o metálica,

30 (B) eventualmente al menos una capa de una unión, y

(C) una capa de poliuretano que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano.

Materiales compuestos multicapa que comprenden una lámina plástica o metálica, procedimiento para su producción y su utilización

La presente invención hace referencia a materiales compuestos, los cuales comprenden como componentes:

35 (A) una lámina plástica o metálica,

(B) al menos una capa de una unión, y

(C) una capa de poliuretano que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano,

40 donde la capa de poliuretano (C) presenta un grosor medio en el rango de 15 a 300 μm y un motivo, donde una lámina plástica es una estructura plana de un polímero sintético que presenta un grosor de 0,5 μm a 1 mm, y donde la capa de unión (B) es una capa de un adhesivo orgánico endurecido.

Además, la presente invención hace referencia a un procedimiento para producir los materiales compuestos multicapa según la invención y a su utilización.

Por la solicitud EP 1 529 822 A1 se conocen composiciones de revestimiento de poliuretano de 2 componentes ("dos empaquetados") y objetos revestidos con las mismas, los cuales deben proporcionar una apariencia opaca con propiedades físicas excelentes.

5 Además, en la solicitud GB 2 020 301 A se describe un proceso para la producción de resinas de poliuretano no solubles en agua, no dispersables en agua, y materiales de láminas. Para producir materiales de poliuretano planos, separados ("hojas de poliuretano"), el poliuretano se aplica (mayormente) de forma temporaria sobre un sustrato.

10 Por la solicitud EP 0 365 902 A2 se conocen dispersiones de poliuretano y masas de revestimiento que contienen disolvente (pastas de recubrimiento) y su utilización para la producción de revestimientos de poliuretano permeables al vapor de agua, preferentemente en productos textiles o sustratos de cuero. Las pastas de recubrimiento pueden producirse según el procedimiento de la coagulación por evaporación y se aplican sobre un material soporte.

En la solicitud WO 95/30793 se describen materiales compuestos tridimensionales, sin borde, estancos al agua, transpirables y flexibles, compuestos por dos capas, para la utilización en materiales para vestimenta, como guantes o medias. Las estructuras lisas, sin bordes, se producen a través de la inmersión de artículos tridimensionales en solución de polímeros.

15 Por la solicitud EP 0 399 600 A1 se conocen procedimientos para producir un producto compuesto por capas de poliuretano mediante la utilización de un medio separador en forma de cinta, donde al menos la capa de cubierta del producto presenta un estampado decorativo y la capa de cubierta se obtiene en base a una solución de un poliuretano adecuado. La capa base que es adyacente a la capa base, durante la fabricación del producto, se suministra como película de poliuretano porosa. El estampado o motivo decorativo de la capa de cubierta se
20 determina a través de un medio separador alveolado.

25 Las láminas plásticas y metálicas se necesitan en muchas áreas, por ejemplo en embalajes. En algunas áreas sus propiedades mecánicas, su aspecto y sus cualidades de agarre son muy solicitados. De este modo, por ejemplo las láminas plásticas altamente transparentes son muy usadas como material de embalaje de objetos como camisas, cigarrillos, tarjetas de felicitación o manteles. Las láminas metálicas, en particular las láminas de aluminio han hallado otro campo de aplicación, por ejemplo en la utilización como precintos en botellas de cerveza. Por otra parte, sin embargo, las cualidades de agarre no son demasiado agradables como para desear sostener en la mano largo tiempo los objetos embalados de ese modo. La suciedad, por ejemplo a través de manchas de sudor o huellas dactilares, es muy llamativa y antiestética.

30 Las láminas de metal o en particular de plástico, sin embargo, son especialmente importantes en la fabricación de aparatos electrónicos y eléctricos, por ejemplo teléfonos móviles (teléfonos celulares), en particular porque las mismas pueden embutirse y pueden adaptarse de forma extremadamente sencilla a la forma del respectivo aparato. Para aparatos electrónicos que se sostienen en la mano, sin embargo, las láminas plásticas con frecuencia no presentan cualidades de agarre suficientes.

35 Por lo tanto, se presentó la tarea de procesar láminas, como láminas metálicas o plásticas, de modo que las mismas presenten una apariencia óptica agradable, características agradables en cuanto al tacto y no sean susceptibles a huellas dactilares, manchas de sudor y humedad.

Conforme a ello se hallaron los materiales compuestos multicapa definidos en la introducción. Los mismos comprenden como componentes:

(A) una lámina plástica o metálica,

40 (B) al menos una capa de una unión, y

(C) una capa de poliuretano que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano,

donde la capa de poliuretano (C) presenta un grosor medio en el rango de 15 a 300 μm y un motivo, donde una lámina plástica es una estructura plana de un polímero sintético que presenta un grosor de 0,5 μm a 1 mm, y donde la capa de unión (B) es una capa de un adhesivo orgánico endurecido.

45 En el marco de la presente invención, como láminas plásticas o metálicas (A) se entienden estructuras planas de metal o de un polímero sintético, que pueden presentar un grosor de 0,5 μm a 1 mm, preferentemente de 1 μm a 0,5 mm y de forma especialmente preferente de hasta 0,15 mm. En el marco de la presente invención, las láminas plásticas y metálicas (A) se incluyen también bajo el término láminas (A).

Preferentemente la lámina (A) puede doblarse manualmente, es decir, sin la ayuda de una herramienta.

Como metales se prefieren plata, oro, estaño y en particular aluminio.

5 Como plásticos se consideran preferentes poliolefinas, como poliolefinas como polietileno y polipropileno, además poliéster, poliamida, policarbonato, cloruro de polivinilo, metacrilato de polimetilo y poliestireno, donde como poliolefinas, como polietileno y polipropileno no sólo deben entenderse los homopolímeros de etileno y de propileno correspondientes, sino también copolímeros con otras olefinas, como por ejemplo ácido acrílico o 1-olefinas. De este modo, como polietileno se entienden en particular copolímeros de etileno con 0,1 hasta menos del 50 % en peso de una o de varias 1-olefinas, como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno, donde propileno, 1-buteno y 1-hexeno se consideran preferentes. Como polipropilenos se entienden en particular también copolímeros de propileno con 0,1 hasta menos del 50 % en peso de etileno y/o de una o varias 1-olefinas como 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno, 1-deceno o 1-dodeceno, donde etileno, 1-buteno y 1-hexeno se consideran preferentes. Como polipropileno debe entenderse preferentemente polipropileno esencialmente isotáctico.

Las láminas de polietileno pueden producirse en base a HDPE, LDPE o LLDPE.

15 Como láminas de poliamida se consideran preferentes aquellas derivadas de nylon 6.

Como láminas de poliéster se consideran preferentes aquellas de tereftalato de polibutileno y en particular de tereftalato de polietileno (PET).

Como láminas de policarbonatos se consideran preferentes aquellas derivadas de policarbonatos, las cuales están producidas mediante la utilización de bisfenol A.

20 Como láminas de cloruro de polivinilo se entienden aquellas de cloruro de polivinilo duro o de cloruro de polivinilo blando, donde el cloruro de polivinilo blando comprende también copolímeros del cloruro de vinilo con acetato de vinilo y/o acrilatos.

En el sentido de la presente invención, las láminas plásticas pueden comprender también láminas compuestas, por ejemplo láminas que comprenden una de las láminas antes mencionadas y una lámina metálica o papel.

25 El material compuesto multicapa según la invención comprende además al menos una capa de poliuretano (C) que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano. La capa de poliuretano (C) que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano, en el marco de la presente invención, se denomina también de forma abreviada como capa de poliuretano (C).

30 En la presente invención, la capa de poliuretano (C) presenta un grosor medio en el rango de 15 a 300 μm , preferentemente de 20 a 150 μm , de forma especialmente preferente de 25 a 80 μm .

En la presente invención, la capa de poliuretano (C) presenta capilares que atraviesan todo el grosor (sección transversal) de la capa de poliuretano (C).

En una forma de ejecución de la presente invención, la capa de poliuretano (C) presenta en promedio al menos 100, preferentemente al menos 250 capilares por 100 cm^2 .

35 En una forma de ejecución de la presente invención, los capilares presentan un diámetro medio en el rango de 0,005 a 0,05 mm, preferentemente de 0,009 a 0,03 mm.

En una forma de ejecución de la presente invención, los capilares están distribuidos de modo uniforme sobre la capa de poliuretano (C). No obstante, en una forma de ejecución preferente de la presente invención los capilares están distribuidos de modo no uniforme sobre la capa de poliuretano (C).

40 En una forma de ejecución de la presente invención, los capilares se encuentran esencialmente curvados. En otra forma de ejecución de la presente invención, los capilares presentan un desarrollo esencialmente rectilíneo.

45 Los capilares otorgan a la capa de poliuretano (C) una permeabilidad al aire y al vapor de agua, sin que se necesite una perforación. En una forma de ejecución de la presente invención, la permeabilidad al vapor de agua de la capa de poliuretano (C) puede ubicarse por encima de 1,5 $\text{mg}/\text{cm}^2\text{h}$, medido conforme a DIN 53333. De este modo es posible que la humedad, como por ejemplo sudor, pueda pasar a través de la capa de poliuretano (C).

- En una forma de ejecución de la presente invención, la capa de poliuretano (C), adicionalmente con respecto a los capilares, presenta además poros que no atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano (C).
- 5 La capa de poliuretano (C) presenta un motivo. El motivo puede ser a elección y por ejemplo puede reproducir el motivo de un cuero o de una superficie de madera. En una forma de ejecución de la presente invención el motivo puede reproducir un cuero nobuck.
- En una forma de ejecución de la presente invención la capa de poliuretano (C) presenta una apariencia a modo de terciopelo.
- 10 En una forma de ejecución de la presente invención, el motivo puede corresponder a una superficie de terciopelo, por ejemplo con pelillos con una longitud media de 20 a 500 μm , preferentemente de 30 a 200 μm y de forma especialmente preferente de 60 a 100 μm . Los pelillos pueden presentar por ejemplo un diámetro circular. En una forma de ejecución especial de la presente invención los pelillos poseen una forma cónica.
- En una forma de ejecución de la presente invención la capa de poliuretano (C) presenta pelillos que están dispuestos unos con respecto a otros a una distancia de 50 a 350, preferentemente de 100 a 250 μm .
- 15 En el caso de que la capa de poliuretano (C) presente pelillos, los datos sobre el grosor medio se refieren a la capa de poliuretano (C) sin los pelillos.
- La capa de poliuretano (C) está unida a la lámina (A) mediante al menos una capa de unión (B).
- La capa de unión (B) puede tratarse de una capa interrumpida, es decir, que no puede observarse en toda la superficie, preferentemente de un adhesivo orgánico endurecido.
- 20 En una forma de ejecución de la presente invención, la capa de unión (B) se trata de una capa aplicada en forma de puntos, en forma de bandas o en forma de rejillas, por ejemplo en forma de rombos, rectángulos, cuadrados o de una estructura a modo de un panal. De este modo, la capa de poliuretano (C) entra en contacto con la lámina (A) en los huecos de la capa de unión (B).
- En otra forma de ejecución de la presente invención la capa de unión (B) se trata de una capa conformada en toda la superficie.
- 25 En la presente invención, la capa de unión (B) se trata de una capa de un adhesivo orgánico endurecido, por ejemplo en base a acetato de polivinilo, poliacrilato o en particular poliuretano, preferentemente a base de poliuretanos de una temperatura de transición vítrea inferior a 0° C.
- De este modo, el endurecimiento del adhesivo orgánico puede tener lugar por ejemplo de forma térmica, a través de radiación actínica o por envejecimiento.
- 30 En otra forma de ejecución de la presente invención la capa de unión (B) se trata de una red adhesiva.
- En una forma de ejecución de la presente invención la capa de unión (B) presenta un grosor máximo de 100 μm , preferentemente de 50 μm , de forma especialmente preferente de 30 μm , de forma completamente preferente de 15 μm .
- 35 En una forma de ejecución de la presente invención la capa de unión (B) puede contener microesferas huecas. En el marco de la presente invención, como microesferas huecas se entienden partículas esféricas con un diámetro medio en el rango de 5 a 20 μm , de material polimérico, en particular de polímero halogenado, como por ejemplo cloruro de polivinilo o cloruro de polivinilideno o copolímeros de cloruro de vinilo con cloruro de vinilideno. Las microesferas huecas pueden estar vacías o preferentemente llenas de una sustancia cuyo punto de ebullición se ubica mínimamente más abajo que la temperatura del ambiente, por ejemplo con n-butano y en particular con isobutano.
- 40 En una forma de ejecución de la presente invención, la capa de poliuretano (C) puede estar unida a la lámina (A) mediante al menos dos capas de unión (C) que presentan una misma composición o una composición diferente. De este modo, una capa de unión (B) puede contener un pigmento y la otra capa de unión (B) puede estar libre de pigmentos.
- En una variante, una capa de unión (B) puede contener microesferas huecas y la otra capa de unión (B) no.

5 En una forma de ejecución de la presente invención, el material compuesto multicapa según la invención puede no presentar capas adicionales. En otra forma de ejecución de la presente invención, el material compuesto multicapa según la invención puede comprender al menos una capa intermedia (D) que se sitúa entre la lámina (A) y la capa de unión (B), entre la capa de unión (B) y la capa de poliuretano (C), o entre dos capas de unión (B) que pueden ser iguales o distintas. De este modo, la capa intermedia (D) se selecciona de productos textiles, papel, materiales no tejidos y materiales no tejidos (Non-wovens) de materiales sintéticos, como polipropileno o poliuretano, en particular materiales no tejidos de poliuretano termoplástico.

Dentro del marco de la presente invención, las matrices no son formas de ejecución de las capas intermedias (D).

10 En las formas de ejecución en las cuales el material compuesto multicapa según la invención presenta al menos una capa intermedia (D), la capa de poliuretano (C) preferentemente no entra en contacto de forma directa con la lámina (A), sino con la capa intermedia (D).

En una forma de ejecución de la presente invención la capa intermedia (D) puede presentar un diámetro medio (grosor) en el rango de 0,05 mm a 5 cm, preferentemente de 0,1 mm a 0,5 cm, de forma especialmente preferente de 0,2 mm a 2 mm.

15 Preferentemente, la capa intermedia (D) presenta una permeabilidad al vapor de agua en el rango de más de 1,5 mg/cm²h, medido según DIN 53333.

20 Los materiales compuestos multicapa según la invención presentan una resistencia mecánica elevada y solidez. Además, los mismos pueden presentar una permeabilidad elevada al vapor de agua y al aire. Las gotas de líquido derramado pueden quitarse fácilmente, por ejemplo con un trapo. Además, los materiales compuestos multicapa según la invención presentan un aspecto agradable y características de agarre muy satisfactorias.

25 Los materiales compuestos multicapa según la invención pueden utilizarse por ejemplo como material de embalaje cuando se necesita un embalaje de aspecto agradable, también para la decoración. Los materiales compuestos multicapa según la invención pueden usarse además para la decoración. Además, los materiales compuestos multicapa según la invención pueden acolcharse o moldearse posteriormente, utilizando de forma variada los componentes así producidos, por ejemplo en el sector automotriz.

Además, los materiales compuestos multicapa según la invención pueden embutirse y por ejemplo pueden de ese modo pueden cubrir aparatos electrónicos o eléctricos.

30 En una forma de ejecución de la presente invención, los materiales compuestos multicapa según la invención se aplican ventajosamente en documentos impresos costosos, como folletos, prospectos, catálogos, en particular en informes anuales y en libros, por ejemplo en encuadernaciones de libros.

35 Otro objeto de la presente invención consiste en un procedimiento para producir materiales compuestos multicapa según la invención, en el marco de la presente invención denominado también como procedimiento de producción según la invención. En una forma de ejecución del procedimiento de producción según la invención se procede de modo que con la ayuda de una matriz se forma una capa de poliuretano (C), al menos un adhesivo orgánico se aplica completamente o de forma parcial sobre la lámina (A) y/ sobre la capa de poliuretano (C), y después la capa de poliuretano (C) se une con la lámina (A) en forma de puntos, a modo de tiras o en la superficie.

40 En una forma de ejecución de la presente invención, material compuesto multicapa según la invención se produce a través de un procedimiento de revestimiento, proporcionando primero una película de poliuretano (C), recubriendo al menos una lámina (A) o la película de poliuretano (C) o ambas en cada caso sobre una superficie de forma parcial, por ejemplo en forma de un motivo, con adhesivo orgánico y después poniendo en contacto una con otra ambas superficies. A continuación, el sistema así obtenido puede presionarse, tratarse térmicamente o presionarse mediante calentamiento.

La película de poliuretano (C) forma la capa de poliuretano (C) posterior del material compuesto multicapa según la invención. La película de poliuretano (C) puede producirse del siguiente modo.

45 Una dispersión de poliuretano acuosa se aplica sobre una matriz que está precalentada, se deja evaporar el agua y a continuación la película de poliuretano (C) que se forma de ese modo se pasa a la lámina (A).

La aplicación de la dispersión de poliuretano acuosa sobre la matriz puede tener lugar según métodos conocidos, en particular a través de pulverización por ejemplo con una pistola pulverizadora.

La matriz puede presentar un motivo, llamado también estructuración, el cual por ejemplo se genera a través de grabado por láser o vaciado.

5 En una forma de ejecución de la presente invención se proporciona una matriz que presenta una capa elastomérica o un material compuesto en capas, el cual comprende una capa elastomérica sobre un soporte, donde la capa elastomérica comprende un ligante, así como eventualmente otros aditivos y adyuvantes. La puesta a disposición de una matriz puede entonces comprender los siguientes pasos:

1) aplicación de un ligante líquido que eventualmente contiene aditivos y/o adyuvantes, sobre una superficie con un diseño, por ejemplo otra matriz o un motivo original,

10 2) endurecimiento del ligante, por ejemplo a través de endurecimiento térmico, endurecimiento por radiación o envejecimiento,

3) separación de la matriz así obtenida y eventualmente aplicación sobre un soporte, por ejemplo una placa metálica o un cilindro metálico.

15 En una forma de ejecución de la presente invención se procede de modo que una silicona líquida se coloca sobre un motivo, la silicona se deja envejecer y con ello endurecer, y después se retira. La lámina de silicona se pega entonces sobre un soporte de aluminio.

20 En una forma de ejecución preferente de la presente invención se proporciona una matriz que presenta una capa que puede grabarse por láser o un material compuesto en capas, el cual comprende una capa que puede grabarse por láser sobre un soporte, donde la capa que puede grabarse por láser comprende un ligante, así como eventualmente otros aditivos y adyuvantes. Preferentemente, la capa que puede grabarse por láser es además elastomérica.

En una forma de ejecución preferente, la puesta a disposición de una matriz comprende los siguientes pasos:

1) puesta a disposición de una capa que puede grabarse por láser o de un material compuesto en capas, el cual comprende una capa que puede grabarse por láser sobre un soporte, donde la capa que puede grabarse por láser comprende un ligante, así como preferentemente aditivos y adyuvantes,

25 2) refuerzo termoquímico, fotoquímico o actínico de la capa que puede grabarse por láser,

3) grabado de una estructura de superficie correspondiente a la estructura de superficie del revestimiento estructurado superficial en la capa que puede grabarse por láser, con un láser.

30 La capa que puede grabarse por láser, la cual preferentemente es elastomérica, o el material compuesto en capas, pueden estar presentes sobre un soporte, preferentemente se encuentran presentes sobre un soporte. Los ejemplos de soportes adecuados comprenden tejidos y láminas de tereftalato de polietileno (PET), naftalato de polietileno (PEN), tereftalato de polibutileno (PBT), polietileno, polipropileno, poliamida o policarbonato, preferentemente láminas de PET o PEN. Son adecuados como soportes igualmente los papeles y materiales tejidos, por ejemplo de celulosa. Como soportes pueden utilizarse también tubos cónicos o cilíndricos de los materiales mencionados, los así llamados manguitos. Para los manguitos son adecuados también tejidos de fibra de vidrio o materiales compuestos de fibras de vidrio y materiales poliméricos. Otros materiales soporte adecuados son soportes metálicos como por ejemplo soportes macizos o en forma de tejidos, planos o cilíndricos, de aluminio, acero, acero para resortes magnetizable u otras aleaciones de hierro.

40 En una forma de ejecución de la presente invención, para una adhesión mejorada de la capa que puede grabarse por láser, el soporte puede estar revestido con una capa adhesiva. En otra forma de ejecución de la presente invención no se requiere ninguna capa adhesiva.

45 La capa que puede grabarse por láser comprende al menos un ligante que puede ser un prepolímero, el cual, en el transcurso de un refuerzo termoquímico reacciona formando un polímero. Los ligantes adecuados pueden seleccionarse en función de las propiedades deseadas de la capa que puede grabarse por láser o bien de la matriz, por ejemplo en cuanto a dureza, elasticidad o flexibilidad. Los ligantes adecuados pueden clasificarse esencialmente en 3 grupos, sin que los ligantes deban limitarse a lo mencionado.

El primer grupo comprende aquellos ligantes que disponen de grupos etilénicamente insaturados. Los grupos etilénicamente insaturados pueden reticularse fotoquímicamente, termoquímicamente, mediante haces de electrones o con cualquier combinación de dichos procesos. De manera adicional, un refuerzo mecánico puede efectuarse mediante agentes de carga. Los ligantes de esa clase son por ejemplo aquellos que contienen 1,3 -dien-monómeros,

como isopreno o 1,3 butadieno. El grupo etilénicamente insaturado puede actuar una vez como módulo de cadena del polímero (acoplamiento 1,4) o puede estar unido a la cadena de polímeros como grupo lateral (acoplamiento 1, 2). Como ejemplos pueden mencionarse caucho natural, 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 polinorborno, caucho de etileno, propileno dieno (EPDM) o elastómeros de poliuretano con grupos etilénicamente insaturados.

Otros ejemplos comprenden copolímeros en bloque termoplásticamente elastoméricos de alquencil-aromatos y 1,3 dienos. Los copolímeros en bloque pueden tratarse tanto de copolímeros en bloque lineales o también de copolímeros en bloque radiales. Usualmente, se trata de copolímeros en tres bloques del tipo A-B-A, pero también puede tratarse de polímeros en dos bloques del tipo A-B, o de aquellos con varios bloques elastoméricos y termoplásticos que se alternan, por ejemplo A-B-A-B-A. También pueden utilizarse mezclas de dos o varios copolímeros en bloque diferentes. Los copolímeros en bloque de tres bloques usuales en el comercio contienen con frecuencia ciertas partes de copolímeros en dos bloques. Las unidades de dieno pueden estar acopladas de modo 1,2 ó 1,4. Pueden utilizarse tanto copolímeros en bloque de estireno-butadieno, como del tipo estireno-isopreno. Éstos pueden obtenerse a través del comercio, por ejemplo bajo la denominación Kraton®. Pueden utilizarse también copolímeros en bloque termoplásticamente elastoméricos con bloques terminales de estireno y un bloque central de estireno-butadieno, los cuales pueden obtenerse a través del comercio bajo la denominación Styroflex®.

Otros ejemplos de ligantes con grupos etilénicamente insaturados comprenden ligantes modificados, en los cuales grupos reticulables pueden introducirse en la molécula polimérica a través de reacciones de injerto.

El segundo grupo comprende aquellos ligantes que disponen de grupos funcionales. Los grupos funcionales pueden reticularse termoquímicamente, mediante haces de electrones, fotoquímicamente o con cualquier combinación de dichos procesos. De manera adicional, un refuerzo mecánico puede efectuarse mediante agentes de carga. Los ejemplos de grupos funcionales adecuados comprenden -Si(HR¹)O-, -Si(R¹R²)O-, -OH, -NH₂, -NHR¹, -COOH, -COOR¹, -COHN₂, -O-C(O)NHR¹, -SO₃H o -CO-. Los ejemplos de ligantes comprenden elastómeros de silicona, cauchos de acrilato, cauchos de etileno-acrilato, cauchos de etileno - ácido acrílico o cauchos de etileno - acetato de vinilo, así como sus derivados parcialmente hidrolizados, poliuretanos termoplásticamente elastoméricos, polietilenos sulfonados o poliéster termoplásticamente elastomérico. De este modo R¹ y - en tanto se encuentre presente - R², son distintos o preferentemente iguales, y están seleccionados de grupos orgánicos y en particular son alquilo C₁-C₆.

En una forma de ejecución de la presente invención pueden utilizarse ligantes que disponen tanto de grupos etilénicamente insaturados, como también de grupos funcionales. Los ejemplos comprenden elastómeros de silicona que se reticulan por adición, con grupos funcionales y etilénicamente insaturados, copolímeros de butadieno con (met)acrilatos, ácido(met)acrílico o acrilonitrilo, así como además copolímeros o bien copolímeros en bloque de butadieno o isopreno derivados de estireno que presentan grupos funcionales, por ejemplo copolímeros en bloque de butadieno y 4-hidroxiestireno.

El tercer grupo de ligantes comprende aquellos ligantes que no disponen de grupos etilénicamente insaturados ni de grupos funcionales. Pueden mencionarse aquí por ejemplo poliolefinas o elastómeros de etileno/propileno o productos obtenidos a través de la hidrogenación de unidades dieno, como por ejemplo cauchos SEBS.

Las capas de polímeros que contienen ligantes sin grupos etilénicamente insaturados o funcionales usualmente deben reforzarse mecánicamente, con la ayuda de radiación rica en energía o de una combinación en base a ello, para posibilitar una capacidad de estructuración angular, mediante láser.

También pueden utilizarse mezclas de dos o varios ligantes, donde éstos pueden tratarse tanto de ligantes de respectivamente sólo uno de los grupos indicados o de mezclas de ligantes de dos o de todos los tres grupos. Las posibilidades de combinación están limitadas sólo en cuanto a que la aptitud de la capa de polímeros para el proceso de estructuración por láser y el proceso de vaciado no puede influenciarse de forma negativa. De manera ventajosa puede utilizarse una mezcla de al menos un ligante elastomérico que no presenta grupos funcionales, con al menos otro ligante que presenta grupos funcionales o grupos etilénicamente insaturados.

En una forma de ejecución de la presente invención, la parte del ligante o de los ligantes en la capa elastomérica o bien en la respectiva capa que puede grabarse por láser se ubica entre 30 % en peso y 99 % en peso, con respecto a la suma de todos los componentes de la respectiva capa elastomérica o bien de la respectiva capa que puede grabarse por láser, preferentemente entre 40 y 95% en peso, y de forma especialmente preferente entre 50 y 90 % en peso.

En una forma de ejecución de la presente invención la capa de poliuretano (C) se forma con la ayuda de una matriz de silicona. Como matrices de silicona, en el marco de la presente invención se entienden aquellas matrices para

cuya fabricación se utiliza al menos un ligante, el cual presenta al menos uno, preferentemente al menos tres grupos O-Si(R¹R²)-O por molécula, donde las variables están definidas del modo antes indicado.

De manera opcional, la capa elastomérica o bien la capa que puede grabarse por láser puede comprender compuestos de bajo peso molecular, reactivos, o compuestos oligoméricos. Los compuestos oligoméricos presentan en general un peso molecular no superior a 20.000 g/mol. A continuación, con el fin de una mayor claridad, los compuestos de bajo peso molecular, reactivos, o compuestos oligoméricos se denominarán como monómeros.

A su vez, los monómeros pueden agregarse para aumentar la velocidad de la reticulación fotoquímica o termoquímica o de la reticulación mediante radiación rica en energía, en tanto eso se considere deseado. Al utilizar ligantes del primer y del segundo grupo, la adición de monómeros para la aceleración en general no se necesita de forma obligatoria. En los ligantes del tercer grupo por lo general se recomienda la utilización de monómeros, sin que esto sea obligatorio en todos los casos.

Independientemente de la cuestión de la velocidad de reticulación, los monómeros pueden utilizarse también para controlar la densidad de la reticulación. Dependiendo del tipo y de la cantidad de los compuestos de bajo peso molecular agregados se obtienen otras redes o redes más estrechas. Como monómeros pueden utilizarse a su vez monómeros conocidos, etilénicamente insaturados. Los monómeros esencialmente pueden ser compatibles con los ligantes y presentar al menos un grupo fotoquímicamente o termoquímicamente reactivo. Los mismos no deben ser volátiles. Preferentemente, el punto de ebullición de los monómeros adecuados asciende al menos a 150°C. Se consideran especialmente adecuadas las amidas del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes mono - o polifuncionales, aminas, alcoholes amino o hidroxiéteres e hidroxiésteres, estireno, o estirenos sustituidos, éster del ácido fumárico o del ácido maleico, o compuestos alilo. Los ejemplos comprenden acrilato de n- butilo, acrilato de 2-etilhexilo, acrilato de laurilo, di(met)acrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de 1,9-nonanodiol, trimerilacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de tripropilenglicol, fumarato de dioctilo, maleimida de N-dodecilo e isocianurato de trialilo.

Los monómeros adecuados en particular para el refuerzo termoquímico comprenden siliconas de bajo peso molecular reactivas, como por ejemplo siloxanos cíclicos, siloxanos Si-H funcionales, siloxanos con grupos alcoxi o éster, siloxanos que contienen azufre y silanos, 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, alcoholes amino como por ejemplo etanolamina, dietanolamina, butiletanolamina, ácidos dicarboxílicos como por ejemplo ácido 1,6-hexanodicarboxílico, ácido tereftálico, ácido maleico o ácido fumárico.

Pueden utilizarse también monómeros que presentan tanto grupos etilénicamente insaturados, como grupos funcionales. Como ejemplos pueden mencionarse (met)acrilatos de ω-hidroxiálquilo, como por ejemplo monometacrilato de etilenglicol, monometacrilato de 1,4-butanodiol o monometacrilato de 1,6-hexanodiol.

Naturalmente pueden utilizarse también mezclas de distintos monómeros, con la condición previa de que las propiedades de la capa elastomérica no resulten influenciadas negativamente por la mezcla. En general, la cantidad de los monómeros agregados se ubica entre 0 y 40 % en peso, con respecto a la cantidad de todos los componentes de la capa elastomérica o bien de la respectiva capa que puede grabarse por láser; preferentemente se ubica entre 1 y 20 % en peso.

En una forma de ejecución se pueden utilizar uno o varios monómeros con uno o varios catalizadores. De este modo, es posible acelerar matrices de silicona a través de la adición de uno o de varios ácidos, o acelerar el paso 2) de la puesta a disposición de la matriz. Compuestos orgánicos de estaño pueden ser: dilaurato de di-n-butilestaño, diactanoato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-butilestaño, di-2-etilhexanoato de di-n-octilestaño e hidruro de di-n-butilbis(1-oxoneodecilo)estaño.

La capa elastomérica o bien la capa que puede grabarse por láser puede comprender además aditivos y adyuvantes, como por ejemplo absorbedores IR, colorantes, dispersantes, agentes antiestáticos, plastificantes o partículas abrasivas. La cantidad de los aditivos y adyuvantes de esa clase por lo general no debe superar el 30% en peso, referido a la cantidad de todos los componentes de la capa elastomérica, o bien de la respectiva capa que puede grabarse por láser.

La capa elastomérica o bien la capa que puede grabarse por láser puede estructurarse en base a varias capas individuales. Esas capas individuales pueden ser de la misma composición de sustancias, de una composición similar o de una composición diferente. El grosor de la capa que puede grabarse por láser, o bien de todas las capas individuales juntas se ubica usualmente entre 0,1 y 10 mm, preferentemente entre 0,5 y 3 mm. El grosor puede seleccionarse de forma adecuada independientemente de los parámetros del proceso vinculados a las técnicas de aplicación y a las técnicas de las máquinas, del proceso de grabado por láser y del proceso de vaciado.

La capa elastomérica o bien la capa que puede grabarse por láser, de manera opcional, puede presentar además una capa superior con un grosor no superior a 300 μm . La composición de una capa superior de esa clase puede seleccionarse en cuanto a la capacidad para grabado óptima y la estabilidad mecánica, mientras que la composición de la capa situada debajo se selecciona en cuanto a la dureza óptima o elasticidad.

5 En una forma de ejecución de la presente invención, la capa superior en sí misma puede grabarse por láser o, en el transcurso del grabado por láser, puede retirarse junto con la capa situada debajo. La capa superior comprende al menos un ligante. La misma puede comprender además un absorbedor para radiación láser o también monómeros o vehículos.

10 En una forma de ejecución de la presente invención la matriz de silicona se trata de una matriz de silicona estructurada con la ayuda de un grabado por láser.

De manera especialmente ventajosa, para el procedimiento según la invención se utilizan ligantes termoplásticamente elastoméricos o elastómeros de silicona. En el caso de la utilización de ligantes termoplásticamente elastoméricos la producción tiene lugar preferentemente a través de extrusión entre una lámina soporte y una lámina de cubierta o un elemento de cubierta, seguido de calandrado, como se describe por ejemplo en la solicitud EP-A 0 084 851 para elementos de impresión flexográfica. De ese modo, en una única operación pueden producirse también capas más gruesas. Los elementos multicapa pueden producirse mediante coextrusión.

15 Si se desea estructurar la matriz con la ayuda de grabado por láser, entonces se considera preferente reforzar la capa que puede grabarse por láser antes del grabado por láser, a través de calentamiento (termoquímicamente), a través de radiación con luz UV (fotoquímicamente) o a través de radiación con radiación rica en energía (actínicamente) o a través de cualquier combinación de los mismos.

20 A continuación, la capa que puede grabarse por láser o el material compuesto por capas se aplica sobre un soporte cilíndrico (temporario), por ejemplo de plástico, plástico reforzado con fibra de vidrio, metal o espuma, por ejemplo mediante cinta adhesiva, presión negativa, dispositivos de apriete o fuerza magnética, y se graba del modo antes descrito. De manera alternativa, también la capa plana o bien el material compuesto por capas puede grabarse del modo antes descrito. De manera opcional, durante el proceso de grabado por láser, la capa que puede grabarse por láser se lava con un lavador circular o con un lavador continuo con un agente limpiador para eliminar residuos del grabado.

Del modo descrito, la matriz puede producirse como matriz negativa o como matriz positiva.

30 En una primera variante, la matriz presenta una estructura negativa, de modo que el revestimiento que puede unirse a la lámina (A) puede obtenerse directamente a través de la aplicación de un material plástico líquido sobre la superficie de la matriz y de la solidificación subsiguiente del poliuretano.

35 En una segunda variante, la matriz presenta una estructura positiva, de modo que primero una matriz negativa se produce a través de vaciado desde la matriz positiva estructurada por láser. Desde esa matriz negativa, el revestimiento que puede unirse a un soporte plano puede obtenerse a continuación a través de la aplicación de un material plástico líquido sobre la superficie de la matriz negativa y de la solidificación subsiguiente del material plástico.

40 Preferentemente, en la matriz se graban elementos estructurales con dimensiones en el rango de 10 a 500 μm . Los elementos estructurales pueden estar realizados como elevaciones o cavidades. Preferentemente, los elementos estructurales tienen una forma geométrica simple y son por ejemplo círculos, elipsis, cuadrados, rombos, triángulos y estrellas. Los elementos estructurales pueden formar una trama regular o irregular. Ejemplos de ellos son una trama de puntos clásica o una trama estocástica, por ejemplo una trama modulada en frecuencia.

En una forma de ejecución de la presente invención, para estructurar la matriz con ayuda de un láser, en la matriz se incorporan cavidades que presentan una profundidad media en el rango de 50 a 250 μm y una distancia de centro a centro en el rango de 50 a 250 μm .

45 Por ejemplo, la matriz puede grabarse de modo que ésta presente "cavidades" (depresiones) que presentan un diámetro en el rango de 10 a 500 μm en la superficie de la matriz. Preferentemente, el diámetro en la superficie de la matriz se ubica entre 20 y 250 μm y de forma especialmente preferente entre 30 y 150 μm . La distancia de las cavidades puede ubicarse por ejemplo entre 10 y 500 μm , preferentemente entre 20 y 200 μm , de forma especialmente preferente puede ascender hasta 80 μm .

50 En una forma de ejecución de la presente invención, junto con una estructura gruesa de las superficies, la matriz presenta también una estructura fina de las superficies. Tanto la estructura gruesa como también la estructura fina pueden generarse a través de grabado por láser. La estructura fina puede ser una micro-rugosidad con una amplitud

de la rugosidad en el rango de 1 a 30 μm y una frecuencia de la rugosidad de 0,5 a 30 μm . Preferentemente, las dimensiones de la micro-rugosidad se ubican en el rango de 1 a 20 μm , de forma especialmente preferente entre 2 y 15 μm y de forma especialmente preferente entre 3 y 10 μm .

5 Para el grabado por láser son adecuados en particular láseres IR. No obstante, pueden utilizarse también láseres con longitudes de onda más cortas, con la condición previa de que el láser presente una intensidad suficiente. Por ejemplo, puede utilizarse un láser Nd-YAG de doble frecuencia (532 nm) o de triple frecuencia (355 nm) o también un láser de excímero (por ejemplo 248 nm). Para el grabado láser puede utilizarse por ejemplo un láser CO₂ con una longitud de onda de 10640 nm. De manera especialmente preferente se utilizan láseres con una longitud de onda de 600 a 2000 nm. Por ejemplo pueden utilizarse láseres Nd-YAG (1064 nm), láseres de diodos IR o láseres de estado sólido. Los láseres Nd/YAG se consideran especialmente preferentes. La información de imagen que debe grabarse se transmite directamente desde el sistema de ordenador Lay-Out hacia el aparato láser. Los láseres pueden operarse de forma continua o pulsada.

15 En general, la matriz obtenida puede utilizarse directamente después de la producción. Si se lo desea, la matriz obtenida posteriormente puede limpiarse. A través de un paso de limpieza de esa clase se eliminan componentes de la capa que están sueltos, pero que eventualmente aún no se han separado completamente de la superficie. Generalmente es suficiente un tratamiento simple con agua, agua/agente tensioactivo, alcoholes o limpiadores orgánicos inertes, los cuales preferentemente no se hinchan.

20 En otro paso, una formulación acuosa de poliuretano se aplica sobre la matriz. La aplicación puede tener lugar preferentemente a través de pulverización. La matriz debe estar calentada cuando se aplica la formulación de poliuretano, por ejemplo a temperaturas de al menos 80°C, preferentemente de al menos 90°C. El agua se evapora desde la formación acuosa de poliuretano y forma los capilares en la capa de poliuretano que se solidifica.

25 Con relación a la dispersión de poliuretano, como acuosa se entiende que la misma contiene agua, pero menos del 5 % en peso, referido a la dispersión, preferentemente menos que 1 % en peso de disolvente orgánico. De manera especialmente preferente no se encuentra presente ningún disolvente orgánico volátil. En el marco de la presente invención, como disolventes orgánicos volátiles se entienden aquellos disolventes orgánicos que, en el caso de una presión normal, presentan un punto de ebullición de hasta 200°C.

La dispersión acuosa de poliuretano puede presentar un contenido de sólidos en el rango de 5 a 60 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso y de forma especialmente preferente de 25 a 45 % en peso.

30 Los poliuretanos (PU) en general son conocidos, pueden conseguirse a través del comercio y se componen usualmente de una fase blanda de compuestos polihidroxilo de alto peso molecular, por ejemplo de segmentos de policarbonato, poliéster o poliéter, y de una fase sólida de uretano, formada por agentes prolongadores de cadena de bajo peso molecular y di- o poliisocianatos.

Los procedimientos para producir poliuretanos (PU) en general son conocidos. En general, los poliuretanos (PU) se producen a través de la reacción de

- 35 (a) isocianatos, preferentemente diisocianatos, con
- (b) compuestos reactivos con respecto a los isocianatos, usualmente con un peso molecular (M_w) de 500 a 10.000 g/mol, preferentemente de 500 a 5.000 g/mol, de forma especialmente preferente de 800 a 3.000 g/mol, y
- 40 (c) agentes prolongadores de cadena con un peso molecular de 50 a 499 g/mol, eventualmente en presencia de
- (d) catalizadores
- (e) y/o aditivos usuales.

45 A continuación se exponen a modo de ejemplo los componentes iniciales y procedimientos para producir los poliuretanos (PU) preferentes. Los componentes (a), (b), (c) utilizados usualmente en la producción de los poliuretanos (PU), así como eventualmente (d) y/o (e) se describen a continuación a modo de ejemplo:

Como isocianatos (a) pueden utilizarse isocianatos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos en general conocidos, por ejemplo diisocianato de tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametileno, diisocianato de 2-metil-pentametileno- diisocianato de 1,5, 2-etil-butileno- diisocianato de 1,4, pentametileno- diisocianato de 1,5, butileno-1,4,1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianato-metil-ciclohexano (diisocianato de isoforona, IPDI), 1,4- y/o 1,3-

5 bis(isocianatometil)ciclohexano (HXDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano, diisocianato de 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexano y/o diisocianato de 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-diclohexilmetano, diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI), diisocianato de 1,5-naftileno (NDI), diisocianato de 2,4- y/o 2,6-toluileno (TDI), diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, diisocianato de 1,2-difeniletano y/o diisocianato de fenileno. Preferentemente se utiliza 4,4'-MDI. Se consideran preferentes además diisocianatos alifáticos, en particular diisocianato de hexametileno (HDI), y de manera especialmente preferente los diisocianatos aromáticos como diisocianato de 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetano (MDI) y mezclas de los isómeros antes mencionados.

10 Como compuestos reactivos con respecto a los isocianatos (b) pueden utilizarse los compuesto reactivos con respecto a isocianatos en general conocidos, por ejemplo poliesteroles, polieteroles y/o dioles de policarbonato, los cuales se reúnen también bajo la denominación "polioles", con pesos moleculares (M_w) en el rango de 500 y 8.000 g/mol, preferentemente de 600 a 6.000 g/mol, en particular entre 800 y 3.000 g/mol, y preferentemente con una funcionalidad media con respecto a isocianatos de 1,8 a 2,3, preferentemente de 1,9 a 2,2, en particular de 2. Preferentemente se utilizan polioles de poliéter, por ejemplo aquellos en base a sustancias iniciadoras en general conocidas y a óxidos de alquileo usuales, por ejemplo óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/u óxido de 1,2-butileno, preferentemente polieteroles en base a polioxitetrametileno (poli-THF), óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los polieteroles presentan la ventaja de que poseen una estabilidad frente a hidrólisis más elevada que los poliesteroles, y se consideran preferentes como componente (b), en particular para producir poliuretanos blandos, poliuretano (PU1).

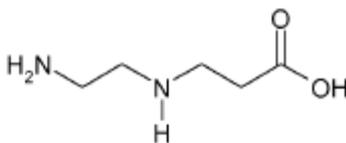
20 Como dioles de policarbonato pueden mencionarse en particular dioles de policarbonato alifáticos, por ejemplo 1,4-butanodiol- policarbonato y 1,6-hexanodiol-policarbonato.

25 Como dioles de poliéster pueden mencionarse aquellos que pueden producirse a través de la policondensación de al menos un diol primario, preferentemente de al menos un diol alifático primario, por ejemplo etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6- hexanodiol, neopentilglicol o de forma especialmente preferente 1,4-dihidroximetilciclohexano (como mezcla isomérica) o mezclas de al menos dos de los dioles antes mencionados, por una parte, y al menos uno, preferentemente al menos dos ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, por otra parte. Se consideran como ácidos dicarboxílicos preferentes los ácidos dicarboxílicos alifáticos, como el ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico y ácidos dicarboxílicos aromáticos, como por ejemplo el ácido ftálico y en particular el ácido isoftálico.

30 Los polieteroles se producen preferentemente a través de la adición de óxidos de alquileo, en particular óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, en dioles como por ejemplo etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, o en trioles como por ejemplo glicerina, en presencia de catalizadores de alta actividad. Catalizadores de alta actividad de esa clase son por ejemplo el hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro dimetálico, denominados también como catalizadores DMC. Un catalizador DMC usado con frecuencia es el hexacianocobaltato de cinc. El catalizador DMC puede dejarse en el polieterol después de la reacción; preferentemente se separa, por ejemplo a través de sedimentación o de filtración.

35 En lugar de un poliol pueden utilizarse también mezclas de distintos polioles.

Para mejorar la capacidad de dispersión, como compuestos reactivos con respecto a los isocianatos (b) puede utilizarse proporcionalmente también uno o varios 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-dimetilolbutírico, ácido 1,1-dimetilolpropiónico o



40 Como agentes prolongadores de cadena (c) se utilizan compuestos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos conocidos con un peso molecular de 50 a 499 g/mol y al menos dos grupos funcionales, preferentemente compuestos con precisamente 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, 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, preferentemente oligo- y/o polipropilenglicoles correspondientes, donde también pueden utilizarse mezclas de agentes prolongadores de cadena (c).

50 De manera especialmente preferente, los componentes (a) a (c) se tratan de compuestos difuncionales, es decir, diisocianatos (a), polioles difuncionales, preferentemente polieteroles (b) y agentes prolongadores de cadena difuncionales, preferentemente dioles.

- Catalizadores adecuados (d) que aceleran en particular la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (a) y los grupos hidroxilo de los componentes estructurales (b) y (c) son aminas terciarias conocidas, como por ejemplo trietilamina, dimetilciclohexamina, N-metilmorfolina, N,N'-dimetilpiperazina, 2-(dimetilaminoetoxi)- etanol, diazabicyclo-(2,2,2)-octano ("DABCO") y aminas terciarias similares, así como en particular compuestos metálicos orgánicos, como éster de ácido titánico, compuestos de hierro, como por ejemplo hierro-(III)- acetilacetato, compuestos de estaño, como por ejemplo diacetato de estaño, dioctoato de estaño, dilaurato de estaño o sales dialquílicas de estaño de ácidos carboxílicos alifáticos, como diacetato de dibutil estaño, dilaurato de dibutil estaño o similares. Los catalizadores se utilizan usualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del componente (b).
- Junto con el catalizador (d), a los componentes (a) a (c) se pueden agregar también vehículos y/o aditivos (e). Pueden mencionarse por ejemplo agentes sopladores, agentes antibloqueo, sustancias surfactantes, agentes de carga, por ejemplo agentes de carga en base a nanopartículas, en particular agentes de carga en base a CaCO_3 , además agentes de nucleación, agentes desmoldantes, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo contra hidrólisis, luz, calor o coloración, agentes de carga inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metal. En una forma de ejecución preferente, en el componente (e) se incluyen también agentes protectores de hidrólisis, como por ejemplo carbodiimidas poliméricas y de bajo peso molecular. Preferentemente, el poliuretano blando contiene triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso, referido al peso total del respectivo poliuretano blando. Como antioxidantes son adecuadas en general sustancias que inhiben o impiden procesos oxidativos no deseados en el material plástico que debe protegerse. Los antioxidantes en general pueden obtenerse a través del comercio. Ejemplos de antioxidantes son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, agentes tiosinérgicos, compuestos organofosforados del fósforo trivalente y estabilizadores de luz de aminas impedidas. Ejemplos de fenoles estéricamente impedidos se encuentran en el manual *Plastics Additive Handbook*, quinta edición, H. Zweifel, editorial, Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), pág. 98-107 y pág. 116 - pág. 121. Ejemplos de aminas aromáticas se encuentran en [1] pág. 107-108. Ejemplos de agentes tiosinérgicos se encuentran en [1], pág.104-105 y pág.112-113. Ejemplos de fosfitos se encuentran en [1], pág.109-112. Ejemplos de estabilizadores de luz de aminas impedidas se encuentran en [1], pág.123-136. Para la utilización en la mezcla de antioxidantes son adecuados antioxidantes preferentemente fenólicos. En una forma de ejecución preferente, los antioxidantes, en particular los antioxidantes fenólicos, presentan una masa molar superior a 350 g/mol, de manera especialmente preferente superior a 700g/mol y una masa molar máxima (M_w) de hasta como máximo 10.000 g/mol, preferentemente hasta como máximo 3.000 g/mol. Además, los mismos poseen preferentemente un punto de fusión de como máximo 180°C. Además, preferentemente se utilizan antioxidantes que son amorfos o líquidos. Como componente (e) pueden utilizarse igualmente mezclas de dos o más antioxidantes.
- Junto con los componentes (a), (b) y (c) mencionados y eventualmente (d) y (e) pueden utilizarse también reguladores de cadena (agentes de interrupción de cadena), usualmente con un peso molecular de 31 a 3000 g/mol. Los reguladores de cadena son compuestos que presentan solamente un grupo funcional reactivo con respecto a los isocianatos, como por ejemplo alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. A través de reguladores de cadena de esa clase puede regularse de forma selectiva un comportamiento de flujo, en particular en el caso de poliuretanos blandos. Los reguladores de cadena pueden utilizarse en general en una cantidad de 0 a 5, preferentemente de 0,1 a 1 partes en peso, referido a 100 partes en peso del componente (b) y, conforme a la definición, se incluyen dentro del componente (c).
- Junto con los componentes (a), (b) y (c) mencionados y eventualmentes (d) y (e) pueden utilizarse también agentes reticuladores con dos o más grupos reactivos con respecto a los isocianatos al final de la reacción de estructuración, por ejemplo hidrato de hidrazina.
- Para regular la dureza del poliuretano (PU), los componentes (b) y (c) pueden seleccionarse en relaciones molares relativamente amplias. Han dado buenos resultados relaciones molares del componente (b) con respecto a agentes prolongadores de cadena (c) que deben utilizarse en total, de 10 : 1 a 1 : 10, en particular de 1 : 1 a 1 : 4, donde la dureza del poliuretano blando aumenta al aumentar el contenido de (c). La reacción para producir poliuretano (PU) puede tener lugar en el caso de un valor característico de 0,8 a 1,4 : 1, preferentemente en el caso de un valor característico de 0,9 a 1,2 : 1, de forma especialmente preferente en el caso de un valor característico de 1,05 a 1,2 : 1. El valor característico está definido por la relación de los grupos isocianato utilizados en total en la reacción, del componente (a) frente a los grupos reactivos con respecto a isocianatos, es decir los hidrocarburos activos, de los componentes (b) y eventualmente (c) y eventualmente componentes monofuncionales reactivos con respecto a isocianatos, como agentes de interrupción de cadena, como por ejemplo monoalcoholes.
- La producción de poliuretano (PU) puede tener lugar según procedimientos conocidos, de forma continua, por ejemplo según one shot o el procedimiento de prepolímeros, o de forma discontinua según el proceso de prepolímeros conocido. En ese procedimiento, los componentes (a), (b), (c) que participan de la reacción y eventualmente (d) y/o (e) pueden mezclarse unos con otros de forma consecutiva o simultánea, donde la reacción comienza de forma inmediata.

preferentes son fenilos, en particular para-fenilos, además toluileno, en particular para-toluileno, y alquilenos C₂-C₁₂ como por ejemplo etileno (CH₂CH₂), además -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-.

X se selecciona O(AO)_xR⁶, donde

5 AO es óxido de alquileo C₂-C₄, por ejemplo óxido de butileno, en particular óxido de etileno (CH₂CH₂O) u óxido de propileno (CH(CH₃)CH₂O) o bien (CH₂CH(CH₃)O),

x es un número entero en el rango de 1 a 50, preferentemente de 5 a 25, y

10 R⁶ está seleccionado de hidrocarburo y alquilo C₁-C₃₀, en particular alquilo C₁-C₁₀, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, terc.-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, 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 manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo.

Se consideran como compuestos (V) especialmente preferentes aquellos en los cuales R³, R⁴ y R⁵ son respectivamente iguales, (CH₂)₄-NCO, (CH₂)₆-NCO o (CH₂)₁₂-NCO.

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

15 (f) un compuesto de silicona con grupos reactivos, en el marco de la presente invención denominado también compuesto de silicona (f).

Ejemplos de grupos reactivos con relación a compuestos de silicona (f) son por ejemplo grupos ácido carboxílicos, derivados del ácido carboxílico, así como por ejemplo éster metílico del ácido carboxílico o anhídrido del ácido carboxílico, en particular grupos anhídrido del ácido succínico, y de manera especialmente preferente grupos del ácido carboxílico.

20 Ejemplos de grupos reactivos son además grupos amino primarios y secundarios, por ejemplo grupos NH(iso-C₃H₇), grupos NH(n-C₃H₇), grupos NH(ciclo-C₆H₁₁) y grupos NH(n-C₄H₉), en particular grupos NH(C₂H₅) y grupos NH(CH₃), y de manera especialmente preferente grupos NH₂.

25 Además se consideran preferentes grupos amino alquil amino como por ejemplo grupos -NH-CH₂-CH₂-NH₂, grupos -NHCH₂-CH₂-CH₂-NH₂, grupos -NH-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅), grupos -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅), grupos -NHCH₂-CH₂-NH(CH₃), grupos -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(CH₃).

30 El grupo reactivo o bien los grupos reactivos, en el compuesto de silicona (f), están unidos directamente o preferentemente mediante un espaciador A². A² se selecciona de arilos, grupos alquilo no sustituidos o sustituidos con uno a cuatro C₁-C₄, alquileo y cicloalquileo, como por ejemplo 1,4-ciclohexileno. Espaciadores A² considerados como preferentes son fenilenos, en particular para-fenilenos, además toluileno, en particular para toluileno, y alquileo C₂-C₁₈, como por ejemplo etileno (CH₂CH₂), además -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₆- y -(CH₂)₁₈-.

Adicionalmente con respecto a los grupos reactivos, el compuesto de silicona (f) contiene grupos no reactivos, en particular grupos di-C₁-C₁₀-alquilo-SiO₂ o grupos fenilo-C₁-C₁₀-alquil-SiO₂, en particular grupos dimetilo-SiO₂, y eventualmente uno o varios grupos Si(CH₃)₂-OH o grupos Si(CH₃)₃.

35 En una forma de ejecución de la presente invención, el compuesto de silicona (f) presenta en promedio de uno o cuatro grupos reactivos por molécula.

En una forma de ejecución especial de la presente invención, el compuesto de silicona (f) presenta en promedio de uno o cuatro grupos COOH por molécula.

40 En otra forma de ejecución especial de la presente invención, el compuesto de silicona (f) presenta en promedio de uno o cuatro grupos amino o grupos amino alquilo por molécula.

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

En una forma de ejecución de la presente invención el compuesto de silicona (f) presenta un peso molecular M_n en el rango de 500 a 10.000 g/mol, preferentemente de hasta 5.000 g/mol.

Si el compuesto de silicona (f) presenta varios grupos reactivos por molécula, entonces esos grupos reactivos pueden estar unidos - directamente o mediante espaciadores A² o en forma de pares mediante el mismo átomo de Si en la cadena Si-O-Si.

5 El grupo reactivo o bien los grupos reactivos pueden estar unidos en una o varias de las terminales de átomos de Si del compuesto de silicona (f) - de forma directa o mediante espaciadores A². En otra forma de ejecución de la presente invención, el grupo reactivo o los grupos reactivos están unidos en una o varias de las terminales de los átomos de Si del compuesto de silicona (f) - de forma directa o mediante espaciadores A².

10 En una forma de ejecución de la presente invención, la dispersión de poliuretano acuosa contiene además un polidi - C₁-C₄-alquilsiloxano (g) que no presenta grupos amino ni grupos COOH, preferentemente un polidimetilsiloxano, en el marco de la presente invención denominado también de forma abreviada como polidialquilsiloxano (g) o bien polidimetilsiloxano (g).

De este modo, el alquilo C₁-C₄ en el polidialquilsiloxano (g) puede ser distinto o preferentemente igual y estar seleccionado de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo y terc.-butilo, donde se considera preferente el alquilo C₁-C₄ no ramificado, donde el metilo se considera como especialmente preferente.

15 El polidialquilsiloxano (g) y preferentemente el polidimetilsiloxano (g) se trata preferentemente de polisiloxano no ramificado con cadenas Si-O-Si o de aquellos polisiloxanos que presentan hasta 3, preferentemente como máximo una ramificación por molécula.

El polidialquilsiloxano (D) y en particular el polidimetilsiloxano (g) puede presentar uno o varios grupos Si(C₁-C₄-alquil)₂-OH.

20 En una forma de ejecución de la presente invención la dispersión acuosa de poliuretano contiene poliuretano en total en el rango de 20 a 30 % en peso de poliuretano (PU), así como en total en el rango de 20 a 30 % en peso de poliuretano (PU1) y (PU2),

en el rango de 1 a 10, preferentemente de 2 a 5 % en peso de endurecedor,

en el rango de 1 a 10 % en peso de compuesto de silicona (f),

25 en el rango de cero a 10, preferentemente de 0,5 a 5 % en peso de polidialquilsiloxano (g).

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

en el rango de 10 a 30 % en peso de poliuretano blando (PU1) y

en el rango de cero a 20 % en peso de poliuretano duro (PU2).

30 En una forma de ejecución de la presente invención, la dispersión acuosa según la invención presenta un contenido de sólidos de en total 5 a 60 % en peso, preferentemente de 10 a 50 % en peso y de forma especialmente preferente de 25 a 45 % en peso.

De este modo, los datos en % en peso indican respectivamente el componente activo o bien la sustancia sólida y se refieren a toda la dispersión acuosa según la invención. El resto que falta para completar el 100 % en peso es preferentemente una fase continua, por ejemplo agua o una mezcla de uno o varios disolventes orgánicos y agua.

35 En una forma de ejecución de la presente invención la dispersión de poliuretano acuosa contiene al menos un aditivo (h), seleccionado de pigmentos, agentes para opacar, protectores de la luz solar, agentes antiestáticos, agentes contra la suciedad, agentes anti-ruidos, espesantes, en particular espesantes a base de poliuretanos y microesferas huecas.

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

45 La dispersión de poliuretano acuosa puede contener además uno o varios disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos adecuados son por ejemplo alcoholes como etanol o isopropanol, y en particular glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles, y glicoles, diglicoles, triglicoles y tetraglicoles eterificados de forma doble y preferentemente de forma simple con alquilo C₁- C₄. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-dimetoxietano, metiltrietilenglicol ("metiltriglicol") y éter n- butílico de trietilenglicol ("butiltriglicol").

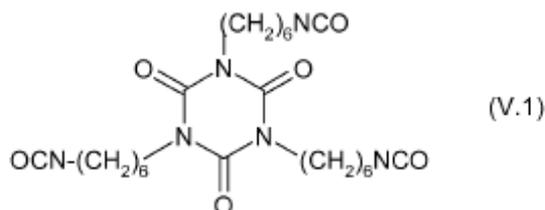
- 5 Para producir dispersiones acuosas de poliuretano, poliuretano (PU), endurecedor y compuesto de silicona (f) pueden mezclarse con agua y eventualmente con uno o varios de los disolventes orgánicos antes mencionados. Además, si se lo desea, se mezcla con polidialquilsiloxano (g) y aditivos (h). La mezcla puede realizarse por ejemplo a través de agitación. El orden de la adición de poliuretano (PU), endurecedor, compuesto de silicona (f) y agua y eventualmente uno o varios de los disolventes orgánicos antes mencionados, así - como eventualmente - polidialquilsiloxano (g) y aditivos (h) puede ser cualquiera.
- 10 Preferentemente, se parte de un poliuretano (PU) dispersado en agua o en una mezcla de agua y disolvente orgánico o de poliuretano blando (P1) dispersado y poliuretano duro (PU2) y, preferentemente mediante agitación, se agregan el endurecedor, el compuesto de silicona (f), así como eventualmente, si se lo desea, polidialquilsiloxano (g) y eventualmente uno o varios disolventes orgánicos. Preferentemente, sin embargo, se omite la adición de disolvente orgánico.
- 15 En una forma de ejecución especial se agrega al final espesante, como ejemplo de un aditivo (h), regulándose así la viscosidad deseada de la dispersión acuosa de poliuretano.
- 20 Después del endurecimiento de la capa de poliuretano (C) ésta se separa de la matriz, por ejemplo a través de desprendimiento, y se obtiene una película de poliuretano (C) que, en el material compuesto multicapa según la invención, forma la capa de poliuretano (C).
- 25 En otro paso del procedimiento de producción según la invención, preferentemente adhesivo orgánico se aplica sobre la película de poliuretano (C) o lámina (A), aunque no en toda la superficie, por ejemplo en forma de puntos o tiras. En una variante de la presente invención, un adhesivo preferentemente orgánico se aplica sobre la película de poliuretano (C) y un adhesivo preferentemente orgánico se aplica sobre la lámina (A), donde los dos adhesivos se diferencian, por ejemplo a través de uno o varios aditivos, o debido a que se tratan de adhesivos preferentemente orgánicos químicamente diferentes. A continuación se une la película de poliuretano (C) y la lámina (A), de modo que la(s) capa(s) de adhesivo se sitúan entre la película de poliuretano (C) y la lámina (A). El adhesivo o los adhesivos se endurecen, por ejemplo térmicamente, a través de radiación actínica o a través de envejecimiento, y se obtiene material compuesto multicapa según la invención.
- En una forma de ejecución de la presente invención, una capa intermedia (D) se ubica entre la lámina (A) y la capa de unión (B), entre la capa de unión (B) y la capa de poliuretano (C) o entre dos capas de unión (C).
- La capa intermedia (D) está definida del modo antes descrito.
- La colocación puede tener lugar de forma manual o automática, de forma continua o discontinua.
- 30 Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de materiales compuestos multicapa según la invención como materiales de embalaje o para la producción de materiales de embalaje, por ejemplo cartones, cajas, contenedores, encuadernados o envolturas. De este modo, los materiales de embalaje pueden utilizarse también de forma parcial o mayormente con fines decorativos. Otro objeto de la presente invención consiste en
- 35 materiales de embalaje, compuestos por materiales compuestos multicapa según la invención o producidos mediante la utilización de los mismos. Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de materiales compuestos multicapa según la invención como materiales decorativos o para producir materiales decorativos. Otro objeto de la presente invención consiste en materiales decorativos, compuestos por materiales compuestos multicapa según la invención o producidos mediante la utilización de los mismos. Ejemplos de ellos son guirnaldas y laminados.
- 40 Otro objeto de la presente invención consiste en la utilización de materiales compuestos según la invención para producir documentos impresos costosos como folletos, prospectos, catálogos, en particular informes anuales o libros, por ejemplo encuadernaciones de libros.
- 45 Otro objeto de la presente invención consiste en aparatos eléctricos o electrónicos, en particular teléfonos móviles, producidos mediante la utilización de un material compuesto multicapa según la invención, el cual preferentemente puede estar embutido.
- La invención se explica a continuación a través de ejemplos de trabajo.
- I. Producción de los materiales iniciales
- I.1 Producción de una dispersión acuosa de poliuretano Disp.1

En un depósito de agitación, mediante agitación se mezclaron:

5 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de las partículas: 125 nm, contenido de sólidos: 40%) de un poliuretano blando (PU1.1), producido a partir de diisocianato de hexametileno (a1.1) y diisocianato de isoforona (a1.2) en la relación en peso 13:10, como diisocianatos y como dioles a partir de un diol de poliéster (b1.1) con un peso molecular M_w de 800 g/mol, producido a través de policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroxi metilciclohexano (mezcla isomérica) en una relación molar de 1:1:2, 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), así como 3 % en peso de polietilenglicol metilado de forma simple (c.1), así como 3 % en peso de $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$; % en peso respectivamente referido al diol de poliéster (b1.1),

10 punto de deformación del poliuretano blando (PU1.1): 62°C, la deformación comienza a 55°C, dureza Shore A 54, 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de las partículas: 150 nm) de un poliuretano duro (PU2.2), el cual puede obtenerse a través de la reacción de diisocianato de isoforona (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 deformación de 195°C, dureza Shore A 86,

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



15 6 %- en peso de una dispersión acuosa al 65 % en peso del compuesto de silicona según el ejemplo 2 de la solicitud EP-A 0 738 747 (f.1) 2 % en peso de negro de carbón,

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

20 1 % en peso de microesferas huecas de cloruro de polivinilideno, llenadas con isobutano, diámetro 20 μm , las cuales pueden conseguirse a través del comercio, por ejemplo como Expancel® de la empresa Akzo Nobel.

Se obtiene una dispersión acuosa Disp.1 con un contenido de sólidos de 35% y una viscosidad cinemática de 25 segundos a 23°C, determinado según DIN EN ISO 2431, fecha mayo de 1996.

I.2 Producción de una formulación acuosa Disp.2

En un depósito de agitación, mediante agitación se mezclaron:

25 7 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de las partículas: 125 nm), contenido de sólidos: 40%) de un poliuretano blando (PU1.1), producido a partir de diisocianato de hexametileno (a1.1) y diisocianato de isoforona (a1.2) en la relación en peso 13:10, como diisocianatos y como dioles a partir de un diol de poliéster (b1.1) con un peso molecular M_w de 800 g/mol, producido a través de policondensación de ácido isoftálico, ácido adípico y 1,4-dihidroxi metilciclohexano (mezcla isomérica) en una relación molar de 1:1:2, 5 % en peso de 1,4-butanodiol (b1.2), así como 3 % en peso de polietilenglicol metilado de forma simple (c.1), así como 3 % en peso de $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$; % en peso respectivamente referido al diol de poliéster (b1.1), punto de deformación del poliuretano blando (PU1.1):

punto de deformación 62°C, la deformación comienza a 55°C, dureza Shore A 54,

35 65 % en peso de una dispersión acuosa (diámetro de las partículas: 150 nm) de un poliuretano duro (α 2.2), el cual puede obtenerse a través de la reacción de diisocianato de isoforona (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), poliuretano (PU2.2) tuvo un punto de deformación de 195°C, dureza Shore A 90,

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

40

2 % en peso de negro de carbón.

Se obtuvo una dispersión de poliuretano Disp.2 con un contenido de sólidos de 35% y una viscosidad cinemática de 25 segundos a 23°C, determinado según DIN EN ISO 2431, fecha mayo de 1996.

II. Producción de una matriz

- 5 Una silicona líquida fue vertida sobre una base que presentaba el motivo de una piel de ternera de plena flor. Se dejó endurecer agregando una solución de hidruro de di-n-butilbis(1-oxoneodeciloxi)estaño, como solución al 25 % en peso en tetraetosiloxano como endurecedor ácido, y se obtuvo una capa de caucho de silicona en promedio gruesa, que se utilizó como matriz. La matriz se adhirió sobre un soporte de aluminio con un grosor de 1,55 mm.

III. Aplicación de dispersiones acuosas de poliuretano en la matriz de II.

- 10 La matriz de II se colocó sobre una base que podía calentarse y se calentó a 91°C. A continuación, a través de una boquilla de pulverización, se pulverizó Disp.1, a saber, 88 g/m² (húmedo). La aplicación tuvo lugar sin adición de aire con una boquilla de pulverización 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 pegajosa.

- 15 La boquilla de pulverización estaba dispuesta de forma móvil a una altura de 20 cm de la base de paso en la dirección de movimiento de la misma, y se desplazaba transversalmente con respecto a la dirección de movimiento de la base. La base había pasado por la boquilla de pulverización después de aproximadamente 14 segundos y poseía una temperatura de 59°C. Después de una aplicación de aproximadamente dos minutos con aire seco, caliente 85°C, la película de poliuretano (C.1) producida de ese modo, la cual se veía a modo de una red, estaba casi libre de agua.

- 20 En una disposición análoga, inmediatamente a continuación, sobre la matriz así revestida se aplicaron 50 g/m² húmedos de Disp.2 como capa de unión (B.1) y continuación se dejó secar.

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

Una lámina de policarbonato (A.1), base bisfenol A, con un grosor de 0,1 mm se pulverizó con Disp. 2, a saber con 30 g/m² (húmedo). La lámina de policarbonato así pulverizada se dejó secar varios minutos.

- 25 IV. Producción de un material compuesto multicapa según la invención

A continuación, lámina de policarbonato (A.1), con el lado pulverizado se colocó sobre la capa de unión (B.1) aún caliente, la cual se encuentra sobre la matriz junto con la película de poliuretano (C.1), y se presionó en una prensa a 4 bar y 110°C durante 15 segundos. A continuación, el material compuesto multicapa MSV.1 según la invención obtenido de ese modo se extrajo de la prensa y se separó la matriz.

- 30 El material compuesto multicapa MSV.1 según la invención, obtenido de ese modo, se caracteriza por características agradables en cuanto al tacto, una apariencia que es idéntica a una superficie de cuero, así como por actividad de respiración. Además, el material compuesto multicapa MSV.1 según la invención puede limpiarse fácilmente de suciedad, como por ejemplo de polvo.

El MSV.1 puede embutirse.

35

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto multicapa, el cual comprende como componentes:
- (A) una lámina plástica o metálica,
 - (B) al menos una capa de una unión, y
 - 5 (C) una capa de poliuretano que presenta capilares que atraviesan todo el grosor de la capa de poliuretano,
- donde la capa de poliuretano (C) presenta un grosor medio en el rango de 15 a 300 μm y un motivo, donde una lámina plástica es una estructura plana de un polímero sintético que presenta un grosor de 0,5 μm a 1 mm, y donde la capa de unión (B) es una capa de un adhesivo orgánico endurecido.
- 10 2. Material compuesto multicapa según la reivindicación 1, caracterizado porque la lámina plástica (A) se selecciona de láminas de polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, policarbonato, cloruro de polivinilo o poliestireno.
3. Material compuesto multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 2, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) presenta una apariencia a modo de terciopelo.
4. Material compuesto multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la capa de unión (B) se trata de una capa interrumpida de un adhesivo orgánico endurecido.
- 15 5. Material compuesto multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque éste comprende adicionalmente al menos una capa intermedia (D) que se sitúa entre la lámina plástica o metálica (A) y la capa de unión (B), entre la capa de unión (B) y la capa de poliuretano (C) o entre dos capas de unión (B), donde la capa intermedia (D) se selecciona de productos textiles, materiales no tejidos, cueros y materia esponjosa de célula abierta.
- 20 6. Procedimiento para producir materiales compuestos multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque con la ayuda de una matriz forma una capa de poliuretano (C), al menos aplica un adhesivo orgánico en toda la superficie o de forma parcial sobre la capa plástica o metálica (A) y/o sobre la capa de poliuretano (C), y después une la capa de poliuretano (C) con la lámina plástica o metálica (A), en forma de puntos, a modo de tiras o en la superficie.
- 25 7. Material compuesto multicapa según la reivindicación 6, caracterizado porque la lámina plástica (A) se selecciona de láminas de polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, policarbonato, cloruro de polivinilo o poliestireno.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 ó 7, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) se forma con la ayuda de una matriz de silicona.
- 30 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 8, caracterizado porque la matriz de silicona se trata de una matriz de silicona estructurada con la ayuda de grabado por láser.
10. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 9, caracterizado porque para estructurar la matriz con ayuda de un láser en la matriz se incorporan cavidades que presentan una profundidad media en el rango de 50 a 250 μm y una distancia de centro a centro en el rango de 50 a 250 μm .
- 35 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones 6 a 10, caracterizado porque una capa intermedia (D) se posiciona entre la capa plástica o metálica (A) y la capa de unión (B), entre la capa de unión (B) y la capa de poliuretano (C) o entre dos capas de unión (B).
12. Utilización de materiales compuestos multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5 como material de embalaje.
- 40 13. Materiales de embalaje, compuestos o producidos utilizando materiales compuestos multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5.
14. Utilización de materiales compuestos multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5 como material decorativo.

15. Materiales decorativos, compuestos o producidos utilizando materiales compuestos multicapa según una de las reivindicaciones 1 a 5.