

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 728 415**

51 Int. Cl.:

B32B 27/08 (2006.01)

B32B 27/40 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **03.05.2016 PCT/EP2016/059806**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.11.2016 WO16177684**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.05.2016 E 16722585 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2019 EP 3291986**

54 Título: **Procedimiento para la preparación de materiales composite**

30 Prioridad:

06.05.2015 EP 15166529

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

24.10.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PFEIFER, DETLEF y
DREISSIGACKER, GEORG**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 728 415 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

Procedimiento para la preparación de materiales composite

La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de sistemas composite de varias capas. Además, la presente invención se refiere al uso de sistemas composite de varias capas según la invención.

5 Las publicaciones WO 2009/106496, WO 2009/106498, WO 2009/106499, WO 2009/106500, WO 2009/106503 describen materiales composite de varias capas con propiedades ópticas y hápticas agradables. No obstante, las propiedades de los materiales composite allí descritos todavía eran susceptibles de mejora.

10 El objetivo consistió en proporcionar procedimientos que hicieran posible la preparación de sistemas composite de varias capas, los cuales presentarán una apariencia externa óptica atractiva y una háptica agradable y que presentarán principalmente buenas propiedades de envejecimiento y almacenamiento.

De manera correspondiente se han encontrado los procedimientos según la reivindicación 1.

El procedimiento según la invención sirve para la preparación de materiales composite de varias capas que contienen

(A) un material de soporte o sustrato,

(B) dado el caso al menos una capa de unión y

15 (C) una capa de poliuretano,

caracterizado porque se forma una capa de polímero (C) con ayuda de una matriz, dado el caso al menos un pegamento orgánico se aplica por toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) y luego se une con el material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o de manera bidimensional, en cuyo caso la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan de dispersiones acuosas de polímero que contienen al menos un agente de reticulación V y el al menos un agente de reticulación V es un poliisocianato P, cuyos grupos isocianato están bloqueados a temperatura ambiente con al menos un agente de bloqueo BM.

20 Procedimiento para la preparación de materiales composite de varias capas que comprende como componentes:

(A) un material de soporte o sustrato

25 (B) dado el caso al menos una capa de unión y

(C) una capa de polímero,

caracterizado porque

La presente invención se refiere un procedimiento para la preparación de sistemas composite de varias capas. Además, la presente invención se refiere al uso de sistemas composite de varias capas según la invención.

30 Las publicaciones WO 2009/106496, WO 2009/106498, WO 2009/106499, WO 2009/106500, WO 2009/106503 describen materiales composite de varias capas con propiedades ópticas y hápticas agradables. No obstante, las propiedades de los materiales composite allí descritos todavía eran susceptibles de mejora.

35 La publicación WO 2012/072257 divulga materiales composite de varias capas con una capa superior polimérica que contiene entre 2-12% en peso de polisiloxano que está ligada mediante al menos una capa de pegamento con una capa de soporte que se forma en su mayor parte o en su totalidad de una espuma de poliuretano de celdas abiertas. En tal caso, la dispersión de poliuretano de la capa de pegamento penetra de manera controlada a la capa de soporte para lograr una densidad determinada.

40 La publicación US2008081196 se refiere a una chapa de metal que presenta un recubrimiento que contiene una composición reticulada (A) de una resina a base de agua y un agente de reticulación opcionalmente bloqueado, así como un agente de protección anticorrosiva (B), para proporcionar una alternativa ecológica al cromado de chapas de metal, la cual presenta una alta resistencia a la corrosión.

El objetivo consistió en proporcionar procedimientos que hicieran posible la preparación de sistemas composite de varias capas, los cuales presentarán una apariencia externa óptica atractiva y una háptica agradable y que presentarán principalmente buenas propiedades de envejecimiento y almacenamiento.

45 De manera correspondiente se han encontrado los procedimientos según la reivindicación 1.

El procedimiento según la invención sirve para la preparación de materiales composite de varias capas que contienen

(A) un material de soporte o sustrato,

(B) dado el caso al menos una capa de unión y

(C) una capa de poliuretano,

5 caracterizado porque se forma una capa de polímero (C) con ayuda de una matriz, dado el caso al menos un pegamento orgánico se aplica por toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) y luego se une con el material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o de manera bidimensional, en cuyo caso la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan de dispersiones acuosas de polímero que contienen al menos un agente de reticulación V y el al menos un agente de reticulación V es un poliisocianato P cuyos grupos isocianato están bloqueados a temperatura ambiente con al menos un agente de bloqueo BM.

10 Procedimiento para la preparación de materiales composite de varias capas que comprende como componentes:

(A) un material de soporte o sustrato

(B) dado el caso al menos una capa de unión y

(C) una capa de polímero,

caracterizado porque

15 a) se forma una capa de polímero (C) con ayuda de una matriz,

b) dado el caso al menos un pegamento orgánico se aplica por toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) y luego

20 c) la capa de polímero (C) se une con material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o de manera bidimensional, en cuyo caso la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan a partir de dispersiones acuosas que contienen al menos un agente de reticulación V, y el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P cuyos grupos isocianato están bloqueados a temperatura ambiente con al menos un agente de bloqueo BM.

Procedimiento para la preparación de materiales composite de varias capas que comprende como componentes:

(A) un material de soporte o sustrato

25 (B) dado el caso al menos una capa de unión y

(C) una capa de polímero,

caracterizado porque

a) se forma una capa de polímero (C) con ayuda de una matriz,

30 b) dado el caso al menos al menos un pegamento orgánico se aplica por toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) y luego

35 c) la capa de polímero (C) se une con material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o de manera bidimensional, en cuyo caso la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan a partir de dispersiones acuosas que contienen al menos un agente de reticulación V, y el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P el cual está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM y el al menos un agente de bloqueo BM se selecciona de malonatos, acetoacetatos, oximas, pirazoles, lactamas y fenoles.

Los procedimientos según la invención usan en calidad de material de soporte (A) por lo general un sustrato plano. En el contexto de la presente invención, los sustratos planos son aquellos cuya expansión en dos dimensiones es mucho mayor que en la tercera dimensión, por ejemplo, la anchura y la longitud del sustrato plano (A) pueden exceder respectivamente el espesor en al menos el factor de 100, preferiblemente en al menos el factor de 1000.

40 En una forma de realización, la longitud y/o la anchura del sustrato (A) plano exceden el grosor en un factor de hasta 1.000.000.

La longitud y la anchura del sustrato (A) plano pueden ser respectivamente iguales o de preferencia diferentes. A manera de ejemplo, la longitud del sustrato (A) plano exceden la anchura en el factor de 1,1 hasta 100.

45 En una forma de realización de la presente invención, la longitud del sustrato plano (A) se encuentra en el intervalo de 50 cm a 100 m, de modo preferible hasta 50 m, de modo particularmente preferible hasta 10 m.

En una forma de realización de la presente invención, la anchura del sustrato plano (A) se encuentra en el intervalo de 10 cm a 5 m, de modo preferible hasta 2 m.

En una forma de realización de la presente invención, el grosor del sustrato plano (A) se encuentra en el intervalo de 50 nm a 2 mm, de modo preferible 100 µm hasta 500 µm.

- 5 En una forma de realización, el sustrato (A) plano es un "material sinfín", el cual por lo regular se emplea enrollado y se usa en un procedimiento continuo. En este caso, la longitud del material (A) plano enrollado excede su anchura en muchas veces.

10 El sustrato (A) puede componerse de uno o varios materiales. De preferencia, el sustrato (A) plano se selecciona de cuero, textil, cuero artificial, espumas, materiales que contienen celulosa, piedra, películas metálicas, películas plásticas, tejidos, no tejidos y películas composite, tales como películas plásticas metalizadas. Ejemplos de tejidos o no tejidos preferidos son tejidos o no tejidos de poliéster y no tejidos de poliuretano termoplástico ("TPU"). Ejemplos de películas plásticas preferidas son películas de PVC, películas de polietileno, películas de polipropileno, películas de poliestireno, poliamida o polyester, principalmente politereftalato de etileno ("PET"). Ejemplos de películas metálicas particularmente preferidas son aquellas de aluminio.

- 15 En otra forma de realización de la presente invención, el sustrato plano se selecciona de material reciclado, por ejemplo, de plástico reciclado.

20 En una forma de realización de la presente invención, el sustrato (A) plano presenta un módulo E en el intervalo de 200 a 5000 N/mm², el cual puede determinarse, por ejemplo, según DIN 53455. Principalmente son adecuados sustratos planos con un módulo E en el intervalo de 200 a 1000 N/mm², los cuales contienen, por ejemplo, de manera predominante polietileno (HDPE o LDPE), en el intervalo de 1000 a 3500 N/mm² que contienen, por ejemplo, de manera predominante PVC rígido, o en el intervalo de 4000 a 4500 N/mm², que contienen de manera predominante PET.

25 En una forma de realización de la presente invención, el sustrato plano se selecciona de películas plásticas hechas de plástico con aditivos. Aditivos adecuados pueden seleccionarse, por ejemplo, de plastificantes, modificadores de impacto, estabilizantes, colorantes, materiales de relleno, materiales de refuerzo y ceras.

Materiales de soporte (A) preferidos son cueros o textiles, principalmente textiles, así como cueros artificiales. Los tejidos textiles (A) que en el contexto de la presente invención también se llaman textil (A) o textiles (A), pueden presentar diferentes apariencias. Por ejemplo, son adecuados tejidos, fieltros, tejidos de punto (géneros de punto), telas de punto, algodones, telones de casa, no tejidos y tejidos de microfibras.

- 30 En una forma de realización, los textiles (A) no están recubiertos. En otra forma de realización, los textiles (A) están recubiertos, por ejemplo, con PU / TPU / PVC (con base en agua o que contienen disolvente).

El textil (A) es preferentemente tejido, tela de punto, no tejido o tejido de punto.

35 Los tejidos textiles (A) pueden fabricarse a partir de cordeles, cuerdas, sogas, fibras o hilos. Los textiles (A) pueden ser de origen natural, por ejemplo, algodón, lana o lino, o de origen sintético, por ejemplo, poliamida, poliéster, poliéster modificado, tejidos mezclados de poliéster, tejidos mezclados de poliamida, poliacrilonitrilo, triacetato, acetato, policarbonato, poliolefinas como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, policloruro de vinilo, además microfibras de poliéster y tejidos de fibra de vidrio. Muy particularmente se prefieren poliésteres, algodones y poliolefinas como, por ejemplo, polietileno y polipropileno, así como tejidos mezclados seleccionados, elegidos de tejidos mezclados de algodón-poliéster, tejidos mezclados de poliolefina-poliéster y tejidos mezclados de poliolefina-algodón.

- 40 Los tejidos textiles (A) pueden ser no tratados o tratados, por ejemplo, blanqueados, teñidos y acabados. Los tejidos textiles son preferentemente no recubiertos o recubiertos solo por un lado.

45 En una forma especial de realización de la presente invención, el tejido textil (A) es un tejido, tejido de punto o de preferencia no tejido en los cuales se ha precipitado mediante coagulación al menos un polímero, por ejemplo, poliamida o principalmente poliuretano, pero de preferencia de forma que el tejido textil en cuestión mantenga su actividad de respiración o permeabilidad al aire. Por ejemplo, pueden precipitarse polímeros mediante coagulación preparando primero una solución de un polímero en un disolvente llamado bueno; para poliuretanos son adecuados, por ejemplo, N,N-dimetilformamida (DMF), tetrahidrofurano (THF) y N,N-dimetilacetamida (DMA). A partir de esta solución primero se precipita una película porosa del polímero relevante, por ejemplo, exponiendo la solución a los vapores de un disolvente llamado malo, el cual no puede disolver ni hacer hinchar el polímero en cuestión. Para muchos polímeros, agua y metanol son disolventes malos adecuados; se prefiere agua. Si se desea emplear agua como disolvente malo, la solución puede ser, por ejemplo, expuesta a una atmósfera húmeda. La película porosa obtenida de esta manera se separa y se transfiere al tejido textil en cuestión. Antes o después de esta transferencia se separa el resto del buen disolvente, por ejemplo, mediante enjuague con un disolvente malo.

- 55 En una forma muy especial de realización de la presente invención el material es un porómero donde las porosidades se generan en el polímero precipitado como se ha descrito antes, por ejemplo, lavando sales o según otros métodos

como se describen, un ejemplo, en el capítulo 6 y siguientes del libro New Materials Permeable to Water Vapor, Harro Träubel, editorial Springer Verlag 1999.

Los tejidos textiles (A) pueden estar acabados, principalmente fáciles de cuidar, ignífugos, repelentes al agua y al aceite.

- 5 Los tejidos textiles (A) pueden presentar un peso por unidad de área en el intervalo de 10 a 3000 g/m², se prefieren de 50 a 300 g/m².

En una forma de realización de la invención, el material de soporte (A) es un material composite de un textil con una película de membrana M. Las películas de membrana M pueden componerse, por ejemplo, esencialmente de policarbonato, poliéster, poliuretano, politetrafluoroetileno o mezclas de los mismos. Las películas de membrana M preferidas presentan una alta permeabilidad al vapor de agua (permeabilidad al vapor de agua - MVTR Moisture Vapor transmission Rate - de más de 800 g/m² 24h de acuerdo con DIN 53122), pero sólo una baja permeabilidad al agua líquida (columna de agua > 50 mbares de acuerdo con DIN 20811). Películas de membrana M adecuadas se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales GoreTex®, Sympatex®, Bayfol®, Dureflex®, Makrofol®, Platilon®, porelle®, PROCHIMIR®, Advanta™, Provecta™, Orkesta™, Texiron®.

- 10
- 15 El sistema composite de varias capas según la invención pueden presentar además al menos una capa de unión (B) que puede ser formada por toda el área o parcialmente.

La capa de unión (B) puede ser, por ejemplo, una capa pronunciada, quebrada, es decir que no está por toda el área, de preferencia de un pegamento orgánico endurecido.

- 20 Pegamentos orgánicos adecuados pueden ser, por ejemplo, a base de poliuretanos, poliamidas, poliésteres, polietileno, EVA (etileno-acetato de vinilo). En una forma de realización, los pegamentos orgánicos son pegamentos fundidos (hotmelts).

En una forma de realización de la presente invención, la capa de unión (B) es una capa aplicada en forma de puntos, en forma de tiras o de rejilla, por ejemplo, en forma de rombos, rectángulos o cuadrados o en forma de una estructura de panal de abejas. Luego, la capa de polímero (C) entra en contacto con el sustrato plano (A) en los huecos de la capa de unión (B).

- 25
- En una forma de realización de la presente invención, la capa de unión (B) es una capa de un pegamento orgánico endurecido, por ejemplo, a base de poliacetato de vinilo, poliacrilato o, principalmente, poliuretano; de preferencia a base de poliuretanos con una temperatura de transición vítrea por debajo de 0 °C, determinada, por ejemplo, mediante DSC (análisis térmico diferencial, Differential Scanning Calorimetry) de acuerdo con DIN 53765.

- 30 En tal caso, el curado del pegamento orgánico se efectúa, por ejemplo, de manera térmica mediante radiación actínica o por envejecimiento.

En otra forma de realización de la presente invención, la capa de unión (B) es una red adhesiva. En una forma de realización, la capa de unión (B) se prepara por medio de adhesivos calientes (hotmelts) a base de, por ejemplo, PU, PA, PES, PE o EVA.

- 35 Dependiendo del adhesivo y de los materiales de soporte, la capa de unión (B) puede aplicarse, por ejemplo, espolvoreando, por medio de una boquilla de ranura ancha, por extrusión, screening, rodillo de grabado.

En una forma preferida de realización la capa de unión (B) se genera por medio de aplicación de rociado.

En una forma de realización de la presente invención, la capa de unión (B) presenta un grosor en el intervalo de uno a máximo 100 µm, preferiblemente hasta 50 µm, de modo particularmente preferido hasta 15 µm.

- 40 En otra forma de realización de la presente invención, el sistema composite según la invención no contienen una capa de unión (B).

En una forma de realización de la presente invención, la capa de unión (B), como también la capa (C), pueden contener uno o varios aditivos, por ejemplo, uno o varios agentes ignífugos, estabilizantes, tales como antioxidantes, estabilizadores de luz y/o repelentes de agua o repelentes de aceite.

- 45 Agentes ignífugos adecuados son, por ejemplo, agentes ignífugos inorgánicos, compuestos orgánicos halogenados, compuestos de fósforo orgánicos o compuestos de fósforo orgánicos halogenados.

Agentes ignífugos inorgánicos adecuados son, por ejemplo, fosfatos tales como fosfatos de amonio, hidróxidos de aluminio, trihidratos de alúmina, boratos de zinc, óxido de antimonio.

- 50 Compuestos orgánicos halogenados adecuados son, por ejemplo, cloroparafinas, bifenilos policlorados, hexabromobenceno, éteres de difenilo polibromados (PBDE) y otros compuestos de bromo, productos de adición del

hexaclorociclopentadieno, por ejemplo, con ciclooctadieno, tetrabromobisfenol A, anhídrido de ácido tetrabromoftálico, dibromopentilglicol.

Compuestos de fósforo orgánicos adecuados son, por ejemplo, fosfatos, fosfitos y fosfonatos orgánicos como, por ejemplo, fosfato de tricresilo y fosfato de ter-butilfenilidifenilo.

- 5 Compuestos de fósforo orgánicos halogenados adecuados son, por ejemplo, fosfato de tris(2,3-dibromopropilo), fosfato de tris(2-bromo-4-metilfenilo) y fosfato de tris(2-cloroisopropilo).

Agentes ignífugos preferidos son, por ejemplo, policloruros de vinilo o policloruros de vinilideno como copolímeros de cloruro de vinilideno con (met)acrilatos. Productos de este tipo se venden, por ejemplo, bajo el nombre comercial Diofan®.

- 10 Estabilizantes de luz adecuados son, por ejemplo, trampas de radicales tales como aminas orgánicas estéricamente impedidas (HALS), descomponedores de peróxido como, por ejemplo, benzotriazoles como 2-(2-hidroxifenil)-2H-benzotriazoles (BTZ) o hidroxibenzofenonas (BP). Otros estabilizantes de luz adecuados son, por ejemplo, (2-hidroxifenil)-s-triazinas (HPT), oxalanilidas o dióxido de titanio no pigmentario.

- 15 Estabilizantes de luz adecuados se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Irganox®, Irgastab® o Tinuvin®

Estabilizantes de luz preferidos son compuestos HALS.

En una forma preferida de realización, la al menos una capa de unión (B) se forma a partir de una dispersión acuosa de un pegamento orgánico, preferiblemente de una dispersión de polímero/poliuretano que contiene al menos un agente de reticulación V.

- 20 La capa de unión (B) contiene preferiblemente al menos un pegamento orgánico a base de al menos un poliuretano.

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de las capas de unión (B) contienen al menos un agente de reticulación V, y el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P cuyos grupos isocianato están bloqueados a temperatura ambiente con al menos un agente de bloqueo BM.

- 25 De acuerdo con la invención, el agente de reticulación V no contiene grupos isocianato libres a temperatura ambiente.

Agentes de reticulación V preferidos que también pueden denominarse agentes de curado son, por ejemplo, poliisocianatos P, principalmente poliisocianatos alifáticos P como, por ejemplo, isocianuratos, biuretias, alofanatos o uretdionas a base de diisocianato de hexametileno y/o diisocianato de isoforona. Poliisocianatos P preferidos son isocianuratos y/o alofanatos de diisocianatos de hexametileno. Principalmente se prefieren isocianuratos de diisocianato de hexametileno.

- 30

En una forma de realización, los poliisocianatos P preferidos contienen un grupo hidrofílico por medio del cual los poliisocianatos P se vuelven más fácilmente dispersables en sistemas acuosos.

Poliisocianatos P particularmente preferidos con hidroxilo que es aniónico o al menos un grupo de poliéter que se compone al menos parcialmente de óxido de etileno.

- 35 En una forma de realización, a la dispersión acuosa de poliuretano se agregan agentes de reticulación V adecuados en forma de una solución al 1 a 80% en peso en éter de dipropilenglicoldimetilo y/o diacetato de 1,2-propanodiol, preferiblemente como una solución al 30 a 75% en peso en éter de dipropilenglicoldimetilo y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

- 40 Agentes de bloqueo BM adecuados son, por ejemplo, malonatos tales como malonato de dietilo, acetoacetatos tales como acetoacetato de metilo, pirazoles como 3,5-dimetilpirazol, lactamas como caprolactama o N-metilpirrolidona, fenoles tales como fenol.

Como agentes de bloqueo son concebibles oximas como butanonoxima, aunque menos preferidas.

- 45 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano se agregan agentes de reticulación V de poliisocianato en forma de solución al 30 hasta 75% en peso en éter de dipropilenglicoldimetilo y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

Los sistemas composite que han sido preparados según el procedimiento de la invención contienen una capa de polímero (C) que generalmente presenta capilares que pasan por todo el grosor de la capa de polímero (C). Es decir que la capa de polímero (C) presenta capilares que atraviesan la misma.

- 50 Los polímeros adecuados son todos los polímeros termoplásticos que pueden prepararse en forma de dispersiones preferiblemente acuosas. Preferiblemente tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C, determinada, por

ejemplo, mediante DSC (análisis térmico diferencial, Differential Scanning Calorimetry) de acuerdo con DIN 53765. La capa de polímero (C) es diferente de la, dado el caso, al menos una capa de unión (B).

La capa de polímero (C) puede componerse, por ejemplo, esencialmente de los siguientes polímeros: poliacrilato, resinas epoxídicas, poliacetato de vinilo, policloruro de vinilo, policloruro de vinilideno, poliacrilonitrilo, poliestireno, polibutadieno, poliuretano o mezclas de estos. La capa de polímero (C) se compone de modo preferido esencialmente de poliuretano.

Como poliestireno pueden entenderse en el contexto de esta invención, entre otros, todos los homo- o copolímeros que resultan por medio de polimerización de estireno y / o derivados del estireno. Los derivados del estireno son, por ejemplo, alquiloestirenos tales como alfa-metilestireno, orto-, meta-, para-metilestireno, para-butilestireno principalmente para-ter-butilestireno, alcoxiestirenos como para-metoxiestireno, para-butoxiestireno, para-ter-butoxiestireno.

En general, los poliestirenos adecuados tienen una masa molar media M_n de 5.000 a 1.000.000 g/mol (determinada por medio de GPC), de modo preferido 20.000 a 750.000 g/mol, de modo particularmente preferido 30.000 a 500.000 g/mol.

En una forma preferida de realización, la matriz del convertidor de color se compone esencialmente o completamente de un homopolímero de estireno o derivados de estireno.

En otras formas preferidas de realización de la invención, la matriz se compone esencialmente o completamente de un copolímero de estireno que en el contexto de esta invención se considera igualmente como un poliestireno. Copolímeros de estireno pueden contener como otros componentes, por ejemplo, butadieno, acrilnitrilo, anhídrido maleico, vinilcarbazol o acrilatos, metacrilatos o itaconatos en calidad de monómeros. Copolímeros de estireno adecuados contienen en general al menos 20 % en peso de estireno, de modo preferido al menos 40 y de modo particularmente preferido al menos 60 % en peso de estireno. En otra forma de realización, contienen al menos 90 % en peso de estireno.

Copolímeros de estireno preferidos son copolímeros de estireno acrilnitrilo (SAN) y copolímeros de acrilnitrilo-butadieno-estireno (ABS), copolímeros de estireno - 1,1'-difeniletano, copolímeros de acrilato-estireno-acrilnitrilo (ASA), copolímeros de estireno-butadieno (como dispersiones de SB), copolímeros de metacrilato de metilo-acrilnitrilo-butadieno-estireno (MABS). Otro polímero preferido es copolímero de alfa-metilestireno - acrilnitrilo (AMSAN).

Los homo- o copolímeros de estireno pueden prepararse, por ejemplo, mediante polimerización por radicales libres, polimerización catiónica, polimerización aniónica o bajo la influencia de catalizadores metal-orgánicos (por ejemplo, catálisis de Ziegler-Natta). Esto puede conducir a poliestireno, o copolímeros, isotácticos, sindiotácticos, atácticos. Preferiblemente se preparan mediante polimerización por radicales libres. La polimerización puede realizarse como polimerización en suspensión, polimerización en emulsión, polimerización en solución o polimerización en masa.

Poliacrilatos adecuados tienen en general un peso molecular de 5.000 a 1.000.000 g/mol.

Los poliacrilatos adecuados pueden prepararse de preferencia mediante (co)polimerización por radicales libres de los correspondientes comonómeros, de modo preferido mediante copolimerización en emulsión por radicales libres, la cual en el contexto de la presente invención también se designa de manera simplificada como polimerización en emulsión por radicales libres. También es posible la preparación de dispersiones de poliacrilato mediante copolimerización en solución.

Esta es conocida, por ejemplo, por las publicaciones US-A 5 221 284, US-A 5 376 459.

Particularmente se prefieren poliacrilatos que pueden obtenerse a partir de al menos uno de los siguientes monómeros mediante copolimerización por radicales libres.

1) ácido acrílico y ácido metacrílico y sus derivados de la fórmula $CH_2=CR^1-CO-OR^2$, donde R^1 representa hidrógeno o metilo y R^2 representa un residuo de hidrocarburo con 1 a 40 átomos de C, el cual también puede estar sustituido por flúor, hidroxilo, alquilo de C_{1-4} -amino, alcoxi de C_{1-4} , grupos carbonilo, así como grupos de poliéter, R^2 tiene de modo preferido 1 a 10 átomos de C, de modo particularmente preferido R^2 es metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, ter-butilo, hexilo, etilhexilo;

2) acrilamida, metacrilamida y sus derivados,

3) estireno y estirenos sustituidos como alfa-metilestireno,

4) acrilnitrilo,

5) ésteres de vinilo como acetato de vinilo, propionato de vinilo y/o

6) ácidos dicarboxílicos insaturados como ácido crotónico, ácido itacónico o anhídrido de ácido maleico.

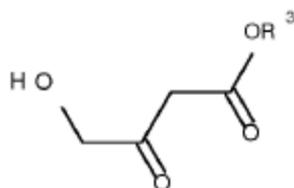
7) olefinas como etileno.

En una forma preferida de realización, los poli(acrilatos) adecuados no contienen comonómeros copolimerizados, que por efecto de temperaturas en el intervalo de 100 a 250°C pueden disociar formaldehído como, por ejemplo, N-metilol(met)acrilamida.

5 En otra forma de realización, los poli(acrilatos) adecuados contienen comonómeros copolimerizados que por el efecto de temperaturas en el intervalo de 100 a 250°C pueden disociar formaldehído como, por ejemplo, N-metilol(met)acrilamida.

10 Poli(acrilatos) adecuados se obtienen de preferencia mediante copolimerización por radicales libres de al menos dos comonómeros, de los cuales al menos uno se elige de ácido (met)acrílico y (met)acrilatos, por ejemplo, (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₂₀, de modo preferido (met)acrilatos de C₁-C₁₀, y los cuales constituyen de preferencia al menos 50 % en peso de la capa de polímero (C).

15 En una forma de realización de la presente invención, los poli(acrilatos) adecuados se eligen de copolímeros que contienen como comonómero, en forma copolimerizada, ácido (met)acrílico, comonómero con un grupo epoxi en la molécula, tal como, por ejemplo, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de ω-hidroxi alquilo de C₂-C₁₀ o (met)acrilatos de alcoholes de la fórmula general I



en la cual

20 R³ se selecciona de alquilo de C₁-C₁₀ ramificado y de preferencia no ramificado, como metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec.-butilo, ter.-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 modo particularmente preferido alquilo de C₁-C₄ no ramificado, tal como metilo, etilo, n-propil y n-butilo.

25 Como poli(met)acrilatos en el contexto de la presente invención pueden mencionarse, además, copolímeros de uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀ que pueden contener en forma copolimerizada, por ejemplo, ácido (met)acrílico, (met)acrilato de glicidilo o (met)acrilato de hidroxi alquilo de C₂-C₁₀ y, dado el caso, uno o varios otros comonómeros. Como otros comonómeros pueden mencionarse, por ejemplo, compuestos aromáticos de vinilo como α-metilestireno, para-metilestireno y principalmente estireno; además, (met)acrilamida, cloruro de vinilo, (met)acrilonitrilo.

30 Ejemplos de (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀ particularmente adecuados son (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de n-hexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de n-decilo.

Ejemplos de (met)acrilatos de ω-hidroxi alquilo de C₂-C₁₀ particularmente adecuados son principalmente (met)acrilatos de ω-hidroxi alquilo de C₂-C₁₀ como (met)acrilato de 6-hidroxihexilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo y principalmente (met)acrilato de 2-hidroxietilo.

35 En una variante preferida, los poli(acrilatos) adecuados se seleccionan de aquellos poli(met)-acrilatos que contienen copolímeros de uno o varios (met)acrilatos de alquilo de C₁-C₁₀ y ácido (met)acrílico y al menos un comonómero seleccionado de (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de C₂-C₁₀-hidroxi alquilo en forma copolimerizada y, además, dado el caso, uno o varios comonómeros.

40 Se emplean poli(acrilatos) que contienen en forma copolimerizada ácido (met)acrílico, de modo que los grupos carboxilo del ácido (met)acrílico copolimerizados pueden encontrarse presentes en forma libre o en forma completamente o parcialmente neutralizada, por ejemplo, en forma completa o parcialmente neutralizada con álcali, con amoníaco o con amina. Aminas particularmente adecuadas son, por ejemplo, aminas terciarias, por ejemplo, (alquilo de C₁-C₄)₃N, principalmente trietilamina, y alcanolaminas como, por ejemplo, etanolamina, dietanolamina, trietanolamina, N-metil-etanolamina, N,N-dimetiletanolamina y N-(n-butil)etanolamina.

45 Polibutadienos adecuados son en general copolímeros de butadieno con acrilonitrilo y/o estireno y/o (met)acrilatos y/o dado el caso otros monómeros insaturados. Las dispersiones de polibutadieno adecuadas pueden reticularse al aplicar óxidos de metal, tales como óxido de zinc.

Policloruros de vinilideno adecuados son en general copolímeros de cloruro de vinilideno con (met)acrilatos. Los productos de este tipo se venden, por ejemplo, bajo el nombre comercial Diofan®.

Policloruros de vinilo (PVC) adecuados se obtiene preferiblemente mediante homopolimerización de cloruro de vinilo. En otra forma de realización, los policloruros de vinilo adecuados se obtienen mediante copolimerización de cloruro de vinilo con otros monómeros. Policloruros de vinilo adecuados pueden obtenerse, por ejemplo, mediante polimerización en emulsión o polimerizaciones en suspensión.

- 5 Las dispersiones adecuadas de policloruro de vinilo se encuentran disponibles comercialmente, por ejemplo, bajo los nombres comerciales SolVin® o Diofan®.

Las resinas epoxídicas se obtienen por polimerización catalítica de óxidos (oxiranos) o mediante reacción de epóxidos, por ejemplo, epiclorhidrina con dioles, por ejemplo, con bisfenoles tales como bisfenol A o bisfenol F.

- 10 Resinas epoxídicas adecuadas pueden ser, por ejemplo, resinas líquidas o sólidas a base de bisfenol A o F. resinas epoxídicas líquidas adecuadas, tales como bisfenol A-éter de diglicidilo, posee normalmente un peso molecular de 200 a 1000 g/mol, preferiblemente de 300 a 500 g/mol, de modo particularmente preferido alrededor de 380 g/mol. resinas epoxídicas adecuadas son frecuentemente disfuncionales. Una masa molecular de 380 g/mol corresponde luego a un peso equivalente de epoxi (EEW) de 190 g/mol. en sistemas acuosos pueden usarse las resinas líquidas, hidro insolubles, económicas, sin otros aditivos. En estos casos, el agente de curado usado actúa como emulsionante.

- 15 Las resinas sólidas hidrófugas adecuadas tienen frecuentemente un peso molecular de 500 a 5000 g/mol, preferiblemente 700 a 3000, de modo particularmente preferido 900 a 2000 g/mol y de modo particularmente preferido 1000 a 1500 g/mol. en forma no tratada, no son compatibles con sistemas a base de agua. Con la ayuda de emulsionantes reactivos, no iónicos pueden prepararse dispersiones de tales resinas. Emulsionantes estables tienen por lo general un diámetro de particular medio inferior a un micrómetro.

- 20 La resina epoxídica de 2 componentes basada en disolventes, menos preferida, a base de éteres de diglicidilo-bisfenol A pueden curarse, por ejemplo, con aminas y derivados diamina o mercaptanos. Los agentes de curado de amina empleados para esto pueden ser, por ejemplo, aminas cicloalifáticas de bajo peso molecular, tales como meta-xilendiamina (MXDA), isoforondiamina (IPDA), dietilentriamina (DETA), trietilentetraamina (TETA), poliaminoamidas poliméricas o polímeros hidrosolubles que contienen amina, que se emulsionan.

- 25 Sistemas acuosos de resina epoxídica de 2 K, que son adecuados, pueden obtenerse, por ejemplo, emulsionando resinas epoxídicas líquidas mediante compuestos tensioactivos adecuados y modificando los agentes de curado, por ejemplo, los agentes de curado de poliamidoamina, adicionando emulsionantes y protonizando a tal efecto que estos se vuelvan hidrosolubles.

- 30 Los agentes de curado acuosos pueden componerse, en su estructura molecular, de una proporción balanceada de elementos hidrófugos e hidrofílicos que hacen posible la auto-emulsión de resinas líquidas. Las aminas antes mencionadas que dependiendo de la estructura son más hidrofílicas (por ejemplo, TETA) o hidrófugas (por ejemplo, IPDA), pueden usarse para esto como un reactivo y más tarde como centro de reticulación. Elementos de hidrofiliación típicos de una estructura de agente de curado son, por ejemplo, elementos no iónicos de polietileno/propilenglicol que tienen un peso molecular diferente; los compuestos de éter de diglicidilo-bisfenol-A frecuentemente se usan como un componente hidrófugo. Los agentes de curado con muchas propiedades diferentes pueden prepararse estructurando cuidadosamente la estructura molecular de estos o de bloques de construcción similares. Agentes de curado epoxídicos auto-emulsionantes, típicos se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales WEX, Waterpoxy® de la compañía BASF.

- 40 En el campo de los sistemas acuosos de resinas epoxídicas son adecuados, principalmente, dos sistemas diferentes que también se denominan como sistemas tipo I y tipo II. Los sistemas de tipo I se basan en sistemas de resinas líquidas con un EEW < 250. Los sistemas de tipo II se basan en emulsiones de resina sólida con un EEW > 250.

- 45 En sistemas de tipo I, el agente de curado empleado, además de su papel como agente de curado, también actúa como emulsionante para la resina líquida. De esto resulta que en tales sistemas la partícula de emulsión comprende tanto la resina, como el agente de curado, ya brevemente después de mezclar la resina del agente de curado. Además, también puede estar contenida una cierta fracción del agente de curado en la fase acuosa. La proximidad espacial de la resina y del agente de curado en la misma partícula de emulsión conduce generalmente a un curado rápido con tiempo de vida útil correspondientemente breve (< 3 h). Una ventaja de los sistemas de tipo I es que pueden formularse frecuentemente libres por completo de VOC. Debido a este corto espaciamiento de los sitios de reticulación y del esqueleto del polímero rígido, las películas curadas tienen una alta dureza con una flexibilidad frecuentemente baja y
50 resistencia química alta.

- Los sistemas de tipo II se basan normalmente en emulsiones de resina sólida con un EEW > 250 y un contenido de sólidos de 45-62 %. Puesto que la resina sólida se encuentra presente ya en forma de emulsión, el empleo de los agentes de curado auto-emulsionantes como en los sistemas de tipo I no se requiere obligatoriamente, pero son además posibles. De manera correspondiente, para sistemas de tipo II se encuentra disponible una gama ostensiblemente más amplia de agentes de curado útiles. Aquí, por ejemplo, pueden emplearse agentes de curado no auto-emulsionantes, como agentes de curado a base de amina, tales como Waterpoxy® 801, pero también agentes de curado auto-emulsionantes, tales como Waterpoxy® 751.

A diferencia de los sistemas tipo I, las resinas sólidas de alto peso molecular, emulsionadas de los sistemas tipo II requieren agentes de coalescencia para garantizar una buena formación de película. Por consiguiente, a diferencia de los sistemas tipo I, poseen un contenido de VOC de 50-150 g/l. Igualmente es posible emplear emulsiones de resina sólida libres de VOC.

5 Los poliuretanos (PU) son conocidos generalmente, se encuentran disponibles comercialmente y se componen en general de una fase blanda de compuestos de polihidroxiolo de peso molecular relativamente alto, por ejemplo, de policarbonato, segmentos de poliéster o de poliéter, y de una fase dura de uretano formada por extensores de cadena de bajo peso molecular y di- o poliisocianatos.

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

(i) isocianatos, preferiblemente diisocianatos, con

(ii) compuestos reactivos frente a los isocianatos, habitualmente con un peso molecular (M_w) de 500 a 10.000 g/mol, preferiblemente 500 a 5.000 g/mol, de modo particularmente preferido 800 a 3.000 g/mol, y

(iii) extensores de cadena con un peso molecular de 50 a 499 g/mol, dado el caso, en presencia de

15 (iv) catalizadores

(v) y/o aditivos habituales.

A continuación, los componentes de partida y los procedimientos para la preparación de los poliuretanos (PU) preferidos deben exponerse a manera de ejemplo. Los componentes (i), (ii), (iii) usados habitualmente en la preparación de los poliuretanos (PU), así como, dado el caso, (iv) y/o (v) ante describirse a manera de ejemplo a

20 continuación:

Como isocianatos (i) pueden emplearse generalmente isocianatos conocidos alifáticos, cicloalifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, por ejemplo, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta- y/u octametilendiisocianato, 2-metil-pentametilen-diisocianato-1,5, 2-etil-butilen-diisocianato-1,4, pentametilen-diisocianato-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-ciclohexan-diisocianato, 1-metil-2,4- y/o -2,6-ciclohexan-diisocianato y/o 4,4'-, 2,4'- y 2,2'-díciclohexilmetan-diisocianato, 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI), 1,5-naftilendiisocianato (NDI), 2,4-y/o 2,6-tolulendiisocianato (TDI), difenilmetandiisocianato, 3,3'-dimetil-difenildiisocianato, 1,2-difeniletanodiisocianato y/o fenilendiisocianato. Preferiblemente se usa 4,4'-MDI. Aparte de diisocianatos alifáticos, se prefiere principalmente hexametilendiisocianato (HDI), y particularmente se prefieren diisocianatos aromáticos tales como 2,2'-, 2,4'- y/o 4,4'-difenilmetandiisocianato (MDI) y mezclas de los isómeros antes mencionados.

Como compuestos (ii) reactivos frente a los isocianatos pueden emplearse los compuestos generalmente conocidos que son reactivos frente a los isocianatos, por ejemplo, poliésteroles, polieteroles y/o policarbonatodíoles, que habitualmente se resumen bajo el concepto "polioles", con pesos moleculares (M_w) en el intervalo de 500 a 8.000 g/mol, preferiblemente de 600 a 6.000 g/mol, principalmente 800 a 3.000 g/mol, y de modo preferido una funcionalidad media frente a los isocianatos de 1,8 a 2,3, preferiblemente de 1,9 a 2,2, principalmente 2. De manera preferida se emplean polioles de poliéter, por ejemplo, aquellos a base de las sustancias de partida generalmente conocidas y de óxidos de alquileo habituales, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno y/u óxido de 1,2-butileno, preferiblemente polieteroles que se basan en polioxitetrametileno (Poli-THF), óxido de 1,2-propileno y óxido de etileno. Los polieteroles tienen la ventaja de que poseen una estabilidad más alta a la hidrólisis que los poliésteroles, y se prefieren como componente (ii), principalmente para la preparación de poliuretanos blandos, poliuretano (PU1).

Como policarbonatodíoles pueden mencionarse principalmente policarbonatodíoles alifáticos, por ejemplo, 1,4-butandiol- policarbonato y 1,6-hexanodiol-policarbonato.

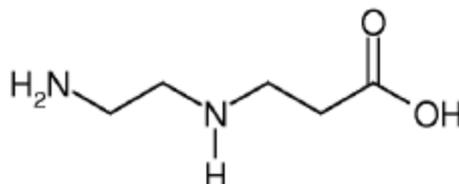
Por otra parte, como poliésterdíoles pueden mencionarse aquellos que pueden prepararse mediante policondensación de al menos un diol primario, de preferencia al menos un diol alifático primario, por ejemplo, etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o de modo particularmente preferido 1,4-dihidroximetilciclohexano (como mezcla de isómeros) o mezclas de al menos dos de los díoles antes mencionados y al menos uno, preferiblemente al menos dos ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos. Los ácidos dicarboxílicos preferidos son ácidos dicarboxílicos alifáticos, tales como ácido adípico, ácido glutárico, ácido succínico y ácidos dicarboxílicos aromáticos como, por ejemplo, ácido ftálico y principalmente ácido isoftálico.

50 Los polieteroles se preparan preferiblemente mediante adición de óxidos de alquileo, principalmente óxido de etileno, óxido de propileno y mezclas de los mismos, a díoles como, por ejemplo, etilenglicol, 1,2-propilenglicol, 1,2-butilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,3-propanodiol, o a tríoles como, por ejemplo, glicerina, en presencia de catalizadores altamente activos. Catalizadores altamente activos de este tipo son, por ejemplo, hidróxido de cesio y catalizadores de cianuro de dimetal, también denominados catalizadores DMC. Un catalizador DMC empleado frecuentemente es

el hexacianocobaltato de zinc. El catalizador de DMC pueden dejarse en el polieterol después de la reacción; de preferencia, se retira, por ejemplo, mediante sedimentación o filtración.

En lugar de un poliol, también pueden emplearse mezclas de diferentes polioles.

5 Para mejorar la capacidad de dispersión, como compuestos (ii) reactivos frente a los isocianatos también pueden usarse proporcionalmente uno o varios dioles o diaminas con un grupo de ácido carboxílico o grupo de ácido sulfónico (b'), principalmente sales de metal alcalino o de amonio de ácido 1,1-dimetilolbutanoico, ácido 1,1-dimetilolpropiónico o



10 Como agentes extensores de cadena (iii) se emplean compuestos conocidos alifáticos, aralifáticos, aromáticos y/o cicloalifáticos con un peso molecular de 50 a 499 g/mol y al 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 residuo de alquileo, principalmente 1,3-propanodiol, butanodiol-1,4, hexanodiol-1,6 y/o di-, tri-, tetra-, penta-, hexa-, hepta-, octa-, nona- y/o decaalquilenoglicoles con 3 a 8 átomos de carbono por molécula, de modo preferido los correspondientes oligo- y/o polipropilenglicole, donde también pueden emplearse mezclas de
15 agentes extensores de cadena (iii).

De modo particularmente preferido los componentes (i) a (iii) son componentes bifuncionales, es decir diisocianatos (i), polioles bifuncionales, preferiblemente poliéteroles (ii) y agentes extensores de cadena bifuncionales, preferiblemente dioles.

20 Catalizadores (iv) adecuados que aceleran principalmente la reacción entre los grupos NCO de los diisocianatos (i) y los grupos hidroxilo de los componentes (ii) y (iii) son aminas terciarias conocidas per se, tales 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 principalmente compuestos metálicos orgánicos como ésteres de ácido tánico, 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 las sales alquídicas de estaño de ácidos carboxílicos aromáticos como diacetato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o similares. Los catalizadores se emplean habitualmente en cantidades de 0,0001 a 0,1 partes en peso por 100 partes en peso del
25 componente (ii).

Aparte del catalizador (iv), a los componentes (i) a (iii) también pueden agregarse adyuvantes y/o aditivos (v). Pueden mencionarse, por ejemplo, agentes de expansión, agentes antibloqueo, sustancias tensioactivas, materiales de relleno, por ejemplo, materiales de relleno a base de nanopartículas, principalmente materiales de relleno a base de CaCO₃, además agentes de nucleación, adyuvantes de deslizamiento, colorantes y pigmentos, antioxidantes, por ejemplo, contra hidrólisis, luz, calor o decoloración, materiales de relleno inorgánicos y/u orgánicos, agentes de refuerzo y plastificantes, desactivadores de metal. En una forma preferida de realización, el componente (v) también incluye protectores de hidrólisis como, por ejemplo, carbodiimidias poliméricas y de bajo peso molecular. El poliuretano blando contiene preferiblemente triazol y/o derivado de triazol y antioxidantes en una cantidad de 0,1 a 5 % en peso con respecto al peso completo del poliuretano blando en cuestión. Como antioxidantes son adecuados en general sustancias que inhiben u obstaculizan proceso de oxidación no deseados en el plástico a proteger. En general, los antioxidantes encuentran disponibles comercialmente. Ejemplos de antioxidantes son fenoles estéricamente impedidos, aminas aromáticas, tiosinergistas, compuestos organofosforados de fósforo trivalente y estabilizantes de luz de aminas impedidas (Hindered Amine Light Stabilizers). Ejemplos de fenoles estéricamente impedidos se encuentran en el Plastics Additive Handbook, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, Múnich, 2001 ([1]), pp. 98-107 y pp. 116 -121. Ejemplos de aminas aromáticas se encuentran en [1] pp. 107-108. Ejemplos de tiosinergistas se indican en [1], pp.104-105 y pp.112-113. Ejemplos de fosfitos se encuentran en [1], pp.109-112. Ejemplos de Hindered Amine Light Stabilizer se indican en [1], pp.123-136. Para el uso en la mezcla antioxidante, son adecuados preferiblemente antioxidantes fenólicos. En una forma preferida de realización, los antioxidantes, principalmente los antioxidantes fenólicos, presentan una masa molecular superior a 350 g/mol, de modo particularmente preferido superior a 700 g/mol y una masa molecular (M_w) máxima a lo sumo de 10.000 g/mol, preferiblemente a lo sumo de 3.000 g/mol. Además, poseen preferiblemente un punto de fusión a lo sumo de 180 °C. Además, se usan preferiblemente antioxidantes que son amorfos o líquidos. Como componente (v) igualmente también pueden usarse
30 mezclas de dos o más antioxidantes.
35
40
45
50

Además de los componentes (i), (ii) y (iii) mencionados y, dado el caso, (iv) y (v), también pueden emplearse reguladores de cadena (agentes terminadores de cadena), habitualmente con un peso molecular de 31 a 3000 g/mol.

- Tales reguladores de cadena son compuestos que presentan solamente un grupo funcional reactivo frente isocianatos como, por ejemplo, alcoholes monofuncionales, aminas monofuncionales y/o polioles monofuncionales. Por medio de tales reguladores de cadena puede ajustarse de manera dirigida un comportamiento de flujo, principalmente en el caso de poliuretanos blandos. Los reguladores de cadena pueden emplearse generalmente en una cantidad de 0 a 5, preferiblemente de 0,1 a 1 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del componente (ii) y se ajustan a la definición del componente (iii).
- Además de los componentes (i), (ii) y (iii) mencionados y, dado el caso, (iv) y (v), también pueden emplearse agentes de reticulación con dos o más grupos reactivos frente isocianato hacia el final de la reacción de síntesis, por ejemplo, hidrato de hidrazina.
- Los componentes (ii) y (iii) pueden seleccionarse en proporciones molares relativamente amplias para ajustar la dureza del poliuretano (PU). Han demostrado buen resultado las proporciones molares del componente (ii) a la totalidad de los agentes extensores de cadena (iii), que van a usarse, de 10 : 1 a 1 : 10, principalmente de 1 : 1 a 1 : 4, en cuyo caso la dureza de los poliuretanos blandos se incrementa con un contenido creciente de (iii). La reacción para la preparación de poliuretano (PU) puede efectuarse a un índice de 0,8 a 1,4 : 1, preferiblemente a un índice de 0,9 a 1,2 : 1, de modo particularmente preferido a un índice de 1,05 a 1,2 : 1. El índice se define por la proporción de la totalidad de los grupos isocianato del componente (i), que van a emplearse en la reacción, a los grupos reactivos frente isocianatos, es decir a los hidrógeno se activos del componente (ii) y, dado el caso, (iii) y, dado el caso, componente monofuncionales reactivos frente a isocianatos como agentes terminadores de cadena como, por ejemplo, monoalcoholes.
- La preparación de poliuretano (PU) puede efectuarse de manera continua según procedimientos conocidos per se, por ejemplo, según procedimiento de one-shot o el procedimiento de prepolímero; o de manera discontinua según el procedimiento de prepolímero conocido per se. En estos procedimientos, los componentes (i), (ii), (iii) y dado el caso (iv) y/o (v) reactantes se mezclan asiduamente o simultáneamente entre sí, en cuyo caso la reacción comienza inmediatamente.
- El poliuretano (PU) puede dispersarse en agua según procedimientos conocidos per se, por ejemplo, disolviendo el poliuretano (PU) en acetona o preparando en forma de solución en acetona, mezclando con agua y, después, retirando la acetona, por ejemplo, mediante destilación. En una variante, el poliuretano (PU) se prepara como solución en N-metilpirrolidona o N-etilpirrolidona, se mezcla con agua y se retira la N-metilpirrolidona o la N-etilpirrolidona.
- En una forma de realización de la presente invención, las dispersiones acuosas según la invención contienen dos poliuretanos diferentes: poliuretano (PU1) y poliuretano (PU2), de los cuales el poliuretano (PU1) es un poliuretano llamado blando que está estructurado tal como se ha descrito antes como poliuretano (PU), y al menos un poliuretano rígido (PU2).
- El poliuretano (PU2) rígido puede prepararse fundamentalmente de manera análoga al poliuretano blando (PU1), aunque se seleccionan otros compuestos (ii) reactivos frente a isocianatos u otras mezclas de compuestos (ii) reactivos frente a isocianatos, en el contexto de la presente invención también se denominan compuestos (ii-2) reactivos frente a isocianatos, o brevemente compuestos (ii-2).
- Ejemplos de compuestos (ii-2) son principalmente 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol y neopentilglicol, ya sea en mezcla entre sí o en mezcla con polietilenglicol.
- En una variante de la presente invención, como diisocianato (i) para poliuretano (PU2) se seleccionan respectivamente mezclas de diisocianatos, por ejemplo, mezclas de HDI y IPDI, en cuyo caso para la preparación de poliuretano rígido (PU2) se seleccionan fracciones más grandes de IPDI, que para la preparación de poliuretano blando (PU1).
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU2) presenta una dureza Shore A en el intervalo de más de 60 a máximo 100, donde la dureza Shore A de acuerdo con DIN 53505 fue determinada después de 3 s.
- En una forma de realización de la presente invención en el poliuretano (PU) presenta un diámetro medio de partícula en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente de 120 a 150 nm, determinado mediante dispersión de luz láser.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano blando (PU1) presenta un diámetro medio de partícula en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente 120 a 150 nm, determinado por medio de dispersión de luz láser.
- En una forma de realización de la presente invención, el poliuretano (PU2) presenta un diámetro de medio de partícula en el intervalo de 100 a 300 nm, preferiblemente de 120 a 150 nm, determinado por medio de dispersión de luz láser.
- La capa de polímero (C) es preferiblemente una capa de poliuretano, una capa de PVC, una capa de una resina epoxídica, una capa de poliacrilato o una capa de polibutadieno; de modo particularmente preferido es una capa de poliuretano. De modo particularmente preferido, la capa de polímero (C) es una capa de poliuretano.

En una forma de realización de la presente invención, la capa de polímero (C) presenta un espesor medio en el intervalo de 15 a 300 μm , preferiblemente de 20 a 150 μm , de modo particularmente preferido de 25 a 80 μm .

En una forma de realización de la presente invención, la capa de polímero (C) presenta en promedio al menos 100, preferiblemente al menos 250, de modo particularmente preferido al menos 1000 capilares por 100 cm^2 .

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

En una forma de realización de la presente invención, los capilares se distribuyen de manera uniforme sobre la capa de polímero (C). En una forma preferida de realización de la presente invención, los capilares se distribuyen, no obstante, de manera no uniforme sobre la capa de polímero (C).

- 10 En una forma de realización de la presente invención, los capilares están esencialmente curvados. En otra forma de realización de la presente invención, los capilares presentan un trazado esencialmente rectilíneo.

Los capilares confieren a la capa de polímero (C) una permeabilidad al aire y al vapor de agua sin que requiera una perforación. En una forma de realización de la presente invención, la permeabilidad al vapor de agua de la capa de polímero (C) se encuentra por encima de 1,5 $\text{mg}/\text{cm}^2\cdot\text{h}$, medida de acuerdo con DIN 53333. De esta manera es posible que, por ejemplo, los líquidos que contienen ingrediente activo puedan migrar a través de la capa de polímero (C).

- 15

En una forma de realización de la presente invención, la capa de polímero (C) presenta, adicionalmente a los capilares, además puros que no pasan por todo el grosor de la capa de polímero (C).

En una forma de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano, presenta (C) un patrón. El patrón puede ser cualquier patrón y, por ejemplo, puede reproducir patrón de una superficie de cuero o de madera. En una forma de realización de la presente invención, el patrón puede reproducir un cuero de nubuck.

- 20

En una forma de realización de la presente invención, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) tiene una apariencia aterciopelada.

En una forma de realización de la presente invención, el patrón puede corresponder a una superficie aterciopelada, por ejemplo, con pequeños pelos que tienen una longitud media de 20 a preferiblemente 30 a 200 μm y de modo particularmente preferido de 60 a 100 μm .

- 25

Los pelos pequeños pueden presentar, por ejemplo, un diámetro circular. En una forma particular de realización de la presente invención, los pelos pequeños tienen una forma cónica.

En una forma de realización de la presente invención, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C), presentan pelos pequeños que se encuentran dispuestos entre sí a una distancia media de 50 a 350, preferiblemente 100 a 250 μm .

- 30

Para el caso en que la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) presente pelos pequeños, los datos se refieren al grosor medio sobre la capa de poliuretano (C) sin los pelos pequeños.

En otras formas de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) presenta logotipos, logos o imágenes.

- 35 En una forma de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) presenta imágenes complicadas, tal como se describen en la publicación WO 2012/072740.

En una forma preferida de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) se forma a partir de una dispersión polimérica acuosa, preferiblemente una dispersión de poliuretano, que contiene al menos un agente de reticulación V, donde el al menos un agente de reticulación V es un poliisocianato P que está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM.

- 40

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano, para la preparación de las capas de unión (B) y/o la capa de polímero (C), principalmente una capa de poliuretano (C), contienen 0,1 a 5 % en peso de éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

- 45 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano se adiciona el agente de reticulación adecuados V en forma de solución al 1 a 80 % en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol, preferiblemente en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

- 50 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano se agregan agentes de reticulación de poliisocianato V en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

De acuerdo con la invención, al menos una de las capas (B) y (C) contiene al menos un poliisocianato P bloqueado con un agente de bloqueo BM. En una forma preferida de realización, tanto la capa (B), como también la capa (C) contienen poliisocianato bloqueado con el agente de bloqueo BM. Poliisocianatos P y agentes de bloqueo BM adecuados son tal como se han descrito antes.

- 5 Según la invención, el agente de reticulación V y el poliisocianato P no contienen a temperatura ambiente grupos isocianato libres.

Los poliisocianatos P contenidos en las capas (B) y (C), bloqueados con agentes de bloqueo BM, puede ser iguales o diferentes. Las capas (B) y (C) contienen preferiblemente poliisocianatos P iguales, bloqueados con agente de bloqueo BM.

- 10 Para el caso de que la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C) presente pelos pequeños, los datos se refieren a la capa de poliuretano (C) sobre el grosor medio, sin los pelos pequeños.

En otras formas de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C), presenta logotipos, logos o imágenes.

- 15 En una forma de realización, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C), forma imágenes complicadas, tal como se describen en la publicación WO 2012/072740.

De acuerdo con la invención, la capa de polímero (C), principalmente la capa de poliuretano (C), se forma a partir de una dispersión acuosa de polímero, preferiblemente una dispersión de poliuretano, que contiene al menos un agente de reticulación V, en cuyo caso el al menos agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P que está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM, en cuyo caso el al menos un agente de bloqueo BM se selecciona de malonatos, acetoacetatos, oximas, pirazoles, lactamas y fenoles.

20

En una forma particularmente preferida de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de capas de unión (B) y /o capa de polímero (C), principalmente capa de poliuretano (C), contienen 0,1 a 5 % en peso de éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

- 25 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano se agregan agentes de reticulación V adecuados en forma de solución al 1 a 80 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol, preferiblemente forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

- 30 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano se agrega agente de reticulación V de poliisocianato en forma de una solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

Según la invención, al menos una de las capas (B) y (C) contiene al menos un poliisocianato P bloqueado con un agente de bloqueo BM. En una forma preferida de realización, tanto la capa (B), como también la capa (C) contienen poliisocianato P bloqueado con agente de bloqueo BM. Poliisocianatos P y agentes de bloqueo BM adecuados han sido descritos anteriormente.

- 35 De acuerdo con la invención, el agente de reticulación V y el poliisocianato P no contienen grupos isocianato libres a temperatura ambiente.

Los poliisocianatos P contenidos en las capas (B) y (C), bloqueados con agente de bloqueo BM, pueden ser iguales o diferentes. Las capas (B) y (C) contienen preferiblemente los mismos poliisocianatos P bloqueados con agentes de bloqueo BM.

- 40 El procedimiento según la invención habitualmente se realiza de manera que se forma una capa de polímero (C) con ayuda de una matriz (etapa (a)), dado el caso, se aplica al menos un pegamento orgánico en toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) (etapa (b)) y luego se une la capa de polímero (C) con material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o bidimensionalmente (etapa (c)), en cuyo caso la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan a partir de dispersiones acuosas de polímero que contienen al menos un agente de reticulación V y el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P cuyos grupos isocianato a temperatura ambiente están bloqueados con al menos un agente de bloqueo BM.

45

De preferencia, la matriz es una matriz de silicona. En el contexto de la presente invención, por matrices de silicona se entienden aquellas matrices para cuya preparación se emplea al menos un aglutinante que presenta al menos un, preferiblemente al menos tres grupos O-Si(R¹R²)-O por molécula. En tal caso, R¹ y -si está presente - R² son diferentes o preferentemente iguales y se seleccionan de grupos orgánicos y preferiblemente de alquilo de C₁-C₆, principalmente metilo.

50

En una forma de realización de la presente invención, la matriz de silicona es una matriz de silicona estructurada con ayuda grabado por láser.

En otra forma de realización, la matriz es una matriz de caucho de etileno-propileno (EPM) o caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM). En una forma de realización de la presente invención, la matriz de EPM o EPDM es una matriz estructurada con ayuda de grabado por láser.

La etapa (a) puede realizarse tal como sigue.

- 5 Se aplica una dispersión acuosa de polímero sobre una matriz que ha sido precalentada y se deja evaporar el agua.

La aplicación de dispersión acuosa del polímero sobre la matriz puede efectuarse según procedimientos conocidos per se, principalmente mediante aspersion, por ejemplo, con una pistola de aspersion.

La matriz presenta un patrón, también llamada estructuración que se genera, por ejemplo, mediante grabado por láser o por moldeo.

- 10 Si se desea estructurar la matriz con ayuda de grabado por láser, entonces se prefiere reforzar la capa capaz de grabarse por láser, antes de la grabación por láser, mediante calentamiento (de manera termoquímica), por irradiación con luz UV (de manera fotoquímica) o por irradiación con radiación rica en energía (de manera actínica) o una combinación cualquiera de estas.

- 15 A continuación, la capa que es capaz de grabarse por láser, o el composite de capas, se aplica sobre un soporte o sustrato cilíndrico (temporal), por ejemplo, de plástico, plástico reforzado con fibras de vidrio, metal o espuma, por ejemplo, por medio de una cinta adhesiva, presión negativa, dispositivos de sujeción o fuerza magnética, y se graba tal como se ha descrito antes. De modo alternativo, la capa plana, o el composite de capas, también pueden grabarse tal como se ha descrito antes. De manera opcional, durante la operación de grabado por láser, la capa capaz de grabarse es lavada con un lavador cilíndrico o un lavador continuo que tiene un producto de limpieza para retirar los residuos del grabado.

- 20 De la manera descrita, la matriz puede prepararse como matriz negativa o como matriz positiva.

En una primera variante, la matriz presenta una estructura negativa de modo que el recubrimiento que puede unirse a la película (A) puede obtenerse directamente aplicando un material plástico líquido sobre la superficie de la matriz y solidificando a continuación el polímero.

- 25 En una segunda variante, la matriz presenta una estructura positiva de modo que primero se prepara una matriz negativa mediante moldeo de la matriz positiva estructurada por láser. A partir de esta matriz negativa, el recubrimiento que puede unirse a un soporte plano puede obtenerse a continuación aplicando un material plástico líquido a la superficie de la matriz negativa y solidificando a continuación el material plástico.

- 30 De preferencia, en la matriz se graban elementos estructurales con dimensiones en el intervalo de 10 a 500 μm . Los elementos estructurales pueden formarse como elevaciones o depresiones. Los elementos estructurales tienen de preferencia una forma geométrica sencilla y son, por ejemplo, círculos, elíxires, cuadrados, rombos, triángulos y estrellas. Los elementos estructurales pueden formar una cuadrícula regular o irregular. Ejemplos son una cuadrícula puntual o una cuadrícula estocástica, por ejemplo, una cuadrícula modulada por frecuencia.

- 35 En una forma de realización de la presente invención, para la estructuración de la matriz, con ayuda de un láser a la matriz se incorporan alveolos que presentan una profundidad media en el intervalo de 50 a 250 μm y una distancia de centro a centro en el intervalo de 50 a 250 μm .

- 40 Por ejemplo, la matriz puede grabarse de modo que presente "alveolos" (depresiones) que presenten un diámetro en el intervalo de 10 a 500 μm sobre la superficie de la matriz. De preferencia, el diámetro sobre la superficie de la matriz es de 20 a 250 μm y de modo particularmente preferido de 30 a 150 μm . La distancia de los alveolos puede ser, por ejemplo, de 10 a 500 μm , de preferencia 20 a 200 μm , de modo particularmente preferido hasta 80 μm .

- 45 En una forma de realización de la presente invención, la matriz presenta preferentemente, además de una estructura gruesa de la superficie, además estructura fina de la superficie. Tanto la superficie gruesa, como también la superficie fina, pueden generarse mediante grabado por láser. La estructura fina puede ser, por ejemplo, una microrugosidad con una amplitud de rugosidad en el intervalo de 1 a 30 μm y una frecuencia de rugosidad de 0,5 a 30 μm . Las dimensiones de la microrugosidad se encuentran preferiblemente en el intervalo de 1 a 20 μm , de modo particularmente preferido 2 a 15 μm y de modo muy particularmente preferido 3 a 10 μm .

- 50 Para el grabado por láser son adecuados principalmente los láseres IR. Sin embargo, también pueden emplearse láseres con longitudes más cortas de onda, siempre y cuando el láser presente una intensidad suficiente. Por ejemplo, puede emplearse un láser Nd-YAG de doble frecuencia (532 nm) o de triple frecuencia (355 nm), o también puede usarse un láser excimer (por ejemplo, 248 nm). Para el grabado por láser puede emplearse, por ejemplo, un láser de CO₂ con una longitud de onda de 10640 nm. De modo particularmente preferido se emplean láseres con una longitud de onda de 600 a 2000 nm. Por ejemplo, pueden usarse láseres Nd-YAG (1064 nm), láseres de diodo de IR o láseres de estado sólido. Particularmente se prefieren láseres Nd/YAG. La información de imagen que va a grabarse se

transfiere directamente del sistema de ordenador lay-out al aparato de láser. Los láseres pueden operarse de modo continuo o por pulsos.

5 Por lo regular, la matriz obtenida se emplea directamente después de la preparación. Si se desea, la matriz obtenida todavía puede purificarse posteriormente. Mediante una etapa de purificación de este tipo, se retiran componentes de la capa que se hayan suelto, pero posiblemente aún no se hayan retirado completamente de la superficie. Por lo regular es suficiente un tratamiento sencillo con agua, agua/tensioactivo, alcoholes o productos de limpieza orgánicos inertes que preferentemente son de poco hinchamiento.

10 En otra etapa, se aplica una formulación acuosa del polímero a la matriz. La aplicación puede efectuarse preferentemente mediante aspersión. La matriz debe calentarse si la formulación de polímero se aplica, por ejemplo, a temperaturas de al menos 80 °C, preferiblemente al menos 90 °C. El agua se evapora de la formulación acuosa de polímero y forma los capilares en la capa de polímero que se solidifica.

15 En conexión con la dispersión de polímero, por acuoso se entiende que contiene agua, pero menos de 5% en peso con respecto a la dispersión; preferiblemente menos de 1% en peso de disolvente orgánico. De modo particularmente preferido no puede detectarse disolvente orgánico volátil. Por disolventes orgánicos volátiles en el contexto de la presente invención se entienden aquellos disolventes orgánicos que presentan un punto de ebullición hasta de 200 °C a presión normal.

20 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa de polímero contiene al menos un aditivo seleccionado de pigmentos, opacificantes, protectores de luz, agentes ignífugos, antioxidantes, antiestáticos, antisuciedad, anti-chirrido, espesantes, principalmente espesantes a base de poliuretanos, productos repelentes de agua, repelentes de aceite y microesferas huecas.

En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa polimérica contiene en total hasta 20% en peso de aditivos.

25 La dispersión acuosa de polímero puede contener, además, uno o varios disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes como etanol o isopropanol y principalmente glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles; y glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles esterificados con alquilo de C₁-C₄ dos veces o, de preferencia, una vez. 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").

30 En una forma de realización de la invención, las dispersiones acuosas poliméricas, principalmente las dispersiones de poliuretano, no contienen carbonato de propileno.

En una forma preferida de realización, la capa de polímero (C) se forma a partir de una dispersión acuosa de polímero, preferiblemente una dispersión de poliuretano, la cual contiene al menos un agente de reticulación V, en cuyo caso el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P el cual está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM, tal como se ha definido antes.

35 En una forma de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de capas de unión (B) y /o la capa de polímero (C) contienen 0,1 a 5 % en peso de éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

40 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano, para la preparación de la al menos una capa de polímero (C) se adicionan agentes de reticulación V adecuados en forma de solución al 1 a 80 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol, preferiblemente en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de la al menos una capa de polímero (C) se adiciona agente de reticulación de poliisocianato V en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetilico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

45 Después de curar la capa de polímero (C), se separa de la matriz, por ejemplo, mediante extracción y se obtiene una película de polímero que forma la capa de polímero (C) en el sistema composite de múltiples capas según la invención.

En una forma preferida de realización de la presente invención, la matriz también puede dejarse actuar como capa protectora y puede retirarse solamente después de la preparación del propio sistema composite de varias capas.

La etapa (b) puede realizarse tal como sigue.

50 Se aplica una dispersión acuosa de al menos un pegamento orgánico sobre la película de polímero (C) y/o el soporte (A) y se dejan evaporar el agua completa o parcialmente, preferiblemente por completo. La dispersión acuosa de al menos un pegamento orgánico es generalmente una dispersión de polímero, preferiblemente una dispersión de poliuretano.

La aplicación de dispersión acuosa de polímero a la matriz puede realizarse según procedimientos conocidos per se, en particular por aspersión, por ejemplo, con una pistola de aspersión, recubrimiento con cuchillo o pintando.

5 En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa del al menos un pegamento orgánico contiene al menos un aditivo seleccionado de pigmentos, opacificantes, protectores de luz, agentes ignífugos, antioxidantes, antiestáticos, productos anti-suciedad, anti-chirrido, espesantes, principalmente espesantes a base de poliuretanos, y microsferas huecas.

En una forma de realización de la presente invención, la dispersión acuosa del al menos un pegamento orgánico contiene en total hasta 20% en peso de aditivos.

10 La dispersión acuosa del al menos un pegamento orgánico puede contener, además, uno o varios disolventes orgánicos. Disolventes orgánicos adecuados son, por ejemplo, alcoholes como etanol o isopropanol y principalmente glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles y glicoles, diglicoles, triglicoles o tetraglicoles eterificados con alquilo de C₁-C₄ dos veces o, de preferencia, una vez. Ejemplos de disolventes orgánicos adecuados son etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, dipropilenglicol, 1,2-dimetoxietano, metiltrietilenglicol ("metiltriglicol") y éter n-butílico-trietilenglicol ("butiltriglicol").

15 En una forma de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero, principalmente de poliuretano, no contienen carbonato de propileno.

20 En una forma preferida de realización, la al menos una capa de unión (B) se forma a partir de una dispersión acuosa de pegamento, en general una dispersión de polímero, preferiblemente una dispersión de poliuretano, la cual contiene al menos un agente de reticulación V, en cuyo caso el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P que está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM, tal como se ha definido antes.

En una forma de realización de la invención, las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de la al menos una capa de unión (B) contienen 0,1 a 5 % en peso de éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

25 En una forma de realización particularmente preferida, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de la al menos una capa de unión (B) se agregan agentes de reticulación V adecuados en forma de solución al 1 a 80% en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol, preferiblemente en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

30 En una forma particularmente preferida de realización, a las dispersiones acuosas de polímero/poliuretano para la preparación de la al menos una capa de unión (B) se agrega agente de reticulación de poliisocianato V en forma de solución al 30 a 75 % en peso en éter dimetílico de dipropilenglicol y/o diacetato de 1,2-propanodiol.

35 En otra operación de trabajo del procedimiento de preparación según la invención de preferencia se aplica pegamento orgánico sobre la película de polímero/poliuretano (C) y/o el soporte (A), más precisamente en toda el área o no en toda el área, por ejemplo, en forma de puntos o de tiras. En una variante de la presente invención, de preferencia se aplica pegamento orgánico sobre la película de polímero (C) y un pegamento preferentemente orgánico se aplica sobre el soporte (A), en cuyo caso los dos pegamentos se diferencian, por ejemplo, por uno o dos aditivos o porque se trata de pegamentos de preferencia orgánicos, químicamente diferentes.

40 A continuación, en la etapa c) se une la película de polímero (C) y el soporte (A), más precisamente de modo que la o las capas de pegamento se encuentren entre la capa de polímero/poliuretano (C) y el soporte (A). El pegamento con los pegamentos que curan, por ejemplo, térmicamente, mediante radiación actínica o por envejecimiento y se obtiene un material composite de varias capas según la invención.

45 Para el mejoramiento de la adherencia de la capa de polímero (C) con los otros componentes del sistema composite de varias capas según la invención, es posible comprimir, por ejemplo, con ayuda de una calandria. Presiones de contacto adecuadas pueden encontrarse en el intervalo de 1 a 20 bares. La duración adecuada de la compresión puede encontrarse en el intervalo de 10 a 200 segundos. Temperaturas de compresión adecuadas pueden encontrarse en el intervalo de 80 a 140°C.

50 Materiales composite de varias capas que han sido preparados según el procedimiento según la invención presentan propiedades ópticas y hápticas agradables filtran propiedades mecánicas sorprendentemente buenas, tales como resistencia al roce, resistencia a abolladuras. Además, presentan buenas propiedades funcionales y pueden limpiarse satisfactoriamente, por ejemplo, mediante limpieza mecánica o limpieza química, por ejemplo, usando dióxido de carbono supercrítico o disolventes orgánicos tales como hidrocarburos o hidrocarburos halogenados.

Principalmente, presentan propiedades superiores de almacenamiento y de envejecimiento, en particular propiedades de envejecimiento a la luz caliente y propiedades de hidrólisis.

Además, los materiales composite que han sido preparados según el procedimiento según la invención presentan una calidad muy constante puesto que las dispersiones acuosas de polímero usadas son estables durante el almacenamiento durante mucho tiempo.

5 Uno de los resultados sorprendentes es que el uso de agentes de reticulación V seleccionados a partir de al menos un poliisocianato P que está bloqueado con al menos un agente de bloqueo BM mejora las propiedades de almacenamiento, las propiedades de envejecimiento y las propiedades mecánicas sin que se perjudiquen significativamente las propiedades ópticas y hápticas.

10 Uno de los resultados sorprendentes es que el uso de los poliisocianatos P bloqueados con al menos un agente de bloqueo BM dan lugar a materiales composite que presentan propiedades extraordinarias de desgaste y resistencia mecánica.

Además, se ha mostrado que los materiales composite que han sido preparados según el procedimiento según la invención estaban libres de adhesivo inmediatamente después de la preparación y pudieron apelarse muy rápidamente, enrollarse o almacenarse de otra manera después de la preparación.

Ejemplos

15 Materiales de soporte usados:

A.1. Tejido de punto 100% poliéster, tinturado con color beige

A.2. Tejido de punto 100% poliéster, lavado y fijado, con recubrimiento de PU liso por un lado coloreado de negro

Ejemplo I.1.: Mezcla de dispersión para la capa de unión (B)

20 A temperatura ambiente se cargan inicialmente 65 partes (todos los datos cuantitativos y fracciones en la parte experimental son partes en peso) de agua. A esto se adicionaron, con agitación constante, 645 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 40% en peso) de un poliéster/poliuretano con una temperatura de transición vítrea de -46 °C. A esto se adicionaron, con agitación constante, 195 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 62% en peso) de un copolímero de ácido acrílico-acrilonitrilo con una temperatura de transición vítrea de -22°C. A esto se adicionaron, con agitación, 95 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 40% en peso) de un poliuretano aniónico con una dureza Shore (A) de 56. La mezcla se agitó durante 15 minutos.

Ejemplo I.2.: Mezcla de dispersión para la capa de polímero (C)

30 Se pusieron 155 partes de agua a temperatura ambiente. A esto se adicionaron, con agitación constante, 445 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 40% en peso) de un poliéter-poliuretano alifático aniónico con una dureza Shore (A) de 65. A esto se adicionaron, con agitación constante, 365 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 35 % en peso) de un poliuretano aniónico alifático. A esto se adicionaron, con agitación, 35 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 67 % en peso) de un caucho de silicona previamente reticulado. La mezcla se agitó durante 15 minutos.

Ejemplo I.3.: Mezcla de dispersión para la capa de polímero (C)

35 Se pusieron 200 partes de agua a temperatura ambiente. A esto se adicionaron, con agitación constante, 725 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 40 % en peso) de un poliéter-poliuretano alifático aniónico con una dureza Shore (A) de 65. A esto se adicionaron, con agitación, 75 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 67 % en peso) de un caucho de silicona previamente reticulado. La mezcla fue agitada durante 15 minutos.

Ejemplo I.4.: Mezcla de dispersión para la capa de polímero (C)

40 A temperatura ambiente se pusieron 100 partes de agua a esto se adicionaron, con agitación constante, 465 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 27 % en peso) de un poliuretano alifático aniónico que contenía 2% de dióxido de silicio en calidad de opacificante. A esto se adicionaron, con agitación, 315 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 40 % en peso) de un poliuretano aniónico alifático con una dureza Shore (A) de 56. A esto se adicionaron, con agitación, 65 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 37 % en peso) de un poliuretano aniónico alifático con una dureza Shore (A) de 72. A esto se adicionaron, con agitación, 55 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 67 % en peso) de un caucho de silicona previamente reticulado. La mezcla fue agitada durante 15 minutos.

Ejemplo I.5.: Mezcla de dispersión para la capa de polímero (C)

50 Se pusieron 120 partes de agua a temperatura ambiente. A esto se adicionaron, con agitación constante, 467 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 27 % en peso) de un poliuretano alifático aniónico que contenía 2% de óxido de silicio en calidad de opacificante. A esto se adicionaron, con agitación, 375 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 37 % en peso) de un poliuretano aniónico alifático con temperatura mínima de formación

de película de 23 °C. A esto se adicionaron, con agitación, 38 partes de una dispersión acuosa (contenido de sólidos 67 % en peso) de un caucho de silicona previamente reticulado. La mezcla fue agitada durante 15 minutos.

Ejemplo II. Preparación de una matriz

5 Una silicona líquida fue vertida sobre un sustrato que presentaba el patrón de un cuero de becerro de plena flor. Se dejó curar adicionando a esto una solución de di-n-butilbis(1-oxoneodeciloxi)estano en forma de solución al 25 % en peso en tetraetoxisilana como agente de curado ácido y se obtuvo una capa de caucho de silicona con un grosor promedio de 2 mm, la cual sirvió como matriz. La matriz fue unida mediante pegamento a un soporte de aluminio con un grosor de 1,5 mm.

Ejemplo III. Preparación de formulaciones para la aplicación

10 Para los ejemplos III.1 a III.10 se pusieron las mezclas de polímero de los ejemplos I.1 a I.5 según la tabla 1 y se mezclaron con 2% en peso de una formulación de pigmento que contenía Pigment Black 7 y tensioactivos no iónicos (2 % en peso con respecto a la dispersión de polímero empleada). A esto se adicionó una cantidad indicada en la tabla 1 de una solución de un poliisocianato aniónico a base de 1,6-hexametilendiisocianato (el porcentaje indicado se refieren a la dispersión de polímero empleada), que estaba bloqueado con 3,5-dimetilpirazol (contenido de sólidos de la solución 40%, contenido de NCO del poliisocianato libre con respecto a la solución empleada, 4,8%). La mezcla fue agitada durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 1: Composición de las dispersiones de polímero empleadas para la aplicación de las capas de polímero y de unión

No.	III.1	III.2	III.3	III.4	III.5	III.6	III.7	III.8	III.9	III.10
Dispersión de polímero	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5	I.1	I.2	I.3	I.4	I.5
Cantidad empleada de poliisocianato [% en peso, con respecto a la dispersión empleada de polímero]	4	5	5	5	5	2	2,5	2,5	2,5	2,5
Dispersión de polímero]										

20 Además, se realizaron los siguientes experimentos comparativos:

Para los ejemplos III.11 y III.12 se cargaron inicialmente mezclas de polímeros de los ejemplos I.1 y I.2 según la tabla 2 y se mezclaron con 2% en peso de una formulación de pigmentos que contenía Pigment Black 7 y tensioactivos no iónicos (2 % en peso con respecto a la dispersión de polímero empleada). A esto se adicionó la cantidad indicada en la tabla 2 de una solución de un poliisocianato aniónico a base de 1,6-hexametilendiisocianato (el porcentaje indicado con respecto a la dispersión de polímero empleada), que no estaba bloqueado (contenido de sólidos de la solución 40%, contenido de NCO 4,8%). La mezcla fue agitada durante 15 minutos a temperatura ambiente.

Tabla 2: Composición de dispersiones de polímero empleadas como ejemplos comparativos para la aplicación de capas de polímero y de unión

Nr.	III.11	III.12
Dispersión de polímero	I.1	I.2
Cantidad empleada de poliisocianato [% en peso, con respecto a la dispersión empleada de polímero]	4	5

30 IV. Preparación de los materiales composite de varias capas según la invención

La matriz del ejemplo II fue colocada sobre un sustrato capaz de calentarse se calentó a 91 °C a continuación, se roció una dispersión acuosa de polímero según la tabla 3 sobre este por medio de una boquilla de aspersion, más precisamente 100 g/m² (húmedo). La aplicación se llevó a cabo sin adición de aire usando una boquilla de aspersion que tenía un diámetro de 0,46 mm, a una presión de 65 bares. Se dejó solidificar a 105 °C.

35 La boquilla de aspersion se dispuso de una manera móvil a una altura de 20 cm del sustrato continuo en la dirección de movimiento del mismo y se movió en ángulos rectos a la dirección de movimiento del sustrato. El sustrato había

pasado la boquilla de aspersión después de aproximadamente 14 segundos y tenía una temperatura de 59 °C. Después de aplicar aire seco caliente a una temperatura de 85° durante aproximadamente 2 minutos, la película de poliuretano (C.1) preparada de esta manera, con apariencia similar a una red, estaba casi libre de agua.

5 En una disposición análoga, inmediatamente a continuación, se aplicaron 50 g/m² húmedos de una dispersión polimérica según la tabla 1 en calidad de capa de unión (B.1) y después se dejó secar a 105 °C.

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

10 Un material de soporte o sustrato según la tabla 2 fue rociado igualmente con 50 g/m² húmedos de la misma dispersión de polímero (B) en calidad de capa de unión (B.2). El tejido de poliéster rociado de esta manera se dejó comenzar a secar durante varios minutos a temperatura ambiente. Se obtuvo un material de soporte recubierto con una capa de unión (B.2).

15 La matriz con capa de polímero y capa de unión y los soportes respectivos con una capa de unión fueron recubiertos a continuación por medio de un equipo (por ejemplo, un equipo de laminación) tal como sigue: la matriz con la capa de polímero y la capa de unión y los soportes respectivos fueron calentados en tres zonas cada una de 2 m de longitud con 140 °C, 160 °C y 170 °C sucesivamente y a continuación fueron laminados con una presión de compresión de 6 N/cm² y una brecha de abertura de 6,5 mm. Los patrones se corrieron a continuación con una velocidad de 5 m/minuto a través de una sección refrigerante con una longitud de 2 m a una temperatura de refrigeración de 30 °C.

Tabla 3: Materiales composite IV.1 a IV.16 preparados según la invención y los ejemplos comparativos IV.17 a IV.18

Experimento No.	Soporte	Capa de unión (B)	Capa de polímero (C)
IV.1	A.1	III.1	III.2
IV.2	A.1	III.1	III.3
IV.3	A.1	III.1	III.4
IV.4	A.1	III.1	III.5
IV.5	A.1	III.6	III.7
IV.6	A.1	III.6	III.8
IV.7	A.1	III.6	III.9
IV.8	A.1	III.6	III.10
IV.9	A.2	III.1	III.2
IV.10	A.2	III.1	III.3
IV.11	A.2	III.1	III.4
IV.12	A.2	III.1	III.5
IV.13	A.2	III.6	III.7
IV.14	A.2	III.6	III.8
IV.15	A.2	III.6	III.9
IV.16	A.2	III.6	III.10
IV.17	A1	III.11	III.12
IV.18	A2	III.11	III.12

V. Ensayo de aplicación industrial de los materiales composite preparados según el ejemplo IV.

20 Los materiales composite preparados según los experimentos IV.1 a IV.16 fueron sometidos a los siguientes ensayos:

1. Ensayo de desgaste

ES 2 728 415 T3

Probador de desgaste Veslic (Veslic = Verein Schweizerischer Lederindustriechemiker o Asociación de químicos de la industria del cuero de Suiza) según ISO 11640 y DIN 61200

Peso 500 g

- a.) Con fieltro, húmedo - líquido del medio agua - 500 ciclos
- 5 b.) Con fieltro, seco, 2000 ciclos
2. Ensayo de flexímetro (Bally Flex)
según DIN EN ISO 5402, DIN 53351
100.000 ciclos
3. Martindale (resistencia a la frotación)
- 10 de conformidad con DIN EN ISO 12947-1
con un peso de 12 kPa
20.000 + 50.000 ciclos
4. Ensayo de hidrólisis
según DIN 53504
- 15 (95% de humedad ambiental, 70°C, 500 h)
a continuación, Martindale 50.000 ciclos
5. Envejecimiento a la luz caliente
según ISO 105-B06
3-veces - 210 h
- 20 a continuación, 30.000 ciclos
6. Ensayo de apilado

Aparato de ensayo según DIN EN ISO 15701 (resistencia a migración)

Después de los ensayos se evaluaron los especímenes de ensayo:

Nota: 1	Nota: 2	Nota: 3	Nota: 4	Nota: 5
Superficie completamente destruida, soporte se encuentra libre	Superficie destruida en 50%, puede verse soporte	Superficie con daño ligero, parcialmente puede verse el soporte	Superficie sin daño, con vestigios de uso	Superficie sin daño y sin vestigios de uso

- 25 Los resultados se reflejan en la tabla 4.

Tabla 4: Resultados de ensayo de materiales composite IV.1 a IV.16 y de ejemplos comparativos IV.17 y IV.18: 1. Ensayo de desgaste según Veslic (a: húmedo, b: seco); 2. Ensayo de flexímetro (Bally); 3. Resistencia a la frotación según Martindale; 4. Ensayo de hidrólisis de acuerdo con DIN 53504; 5. Envejecimiento a luz caliente según ISO 105-B06; 6. Ensayo de apilado según DIN ISO 11641

Matriz – exp. -No.:	Soporte	1.		2.	3.		4.	5.	6.
		húmedo	seco		20.000	50.000			
IV.1	A.1	4	4 - 5	4 -5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.2	A.1	4	4 - 5	4 -5	4 - 5	4	4	4	4 - 5

ES 2 728 415 T3

IV.3	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.4	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.5	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.6	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.7	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.8	A.1	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.9	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.10	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.11	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.12	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.13	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.14	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.15	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.16	A.2	4	4 - 5	4 - 5	4 - 5	4	4	4	4 - 5
IV.17	A.1	2	3	4 - 5	3 - 4	3	3	3	Unidos con pegamento, no se separan
IV.18	A.2	2	3	4 - 5	3 - 4	3	3	3	Unidos con pegamento, no se separan

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la preparación de materiales composite de varias capas que comprende como componentes:
 - (A) un material de soporte o sustrato
 - (B) dado el caso, al menos una capa de unión y
 - 5 (C) una capa de polímero, caracterizado porque
 - a) con ayuda de una matriz se forma una capa de polímero (C),
 - b) dado el caso, se aplica al menos un pegamento orgánico por toda el área o parcialmente sobre el material de soporte (A) y/o sobre la capa de polímero (C) y luego
 - 10 c) se une la capa de polímero (C) con el material de soporte (A) en forma de puntos, de tiras o de modo bidimensional, donde la capa de polímero (C) y/o la, dado el caso, al menos una capa de unión (B) se preparan a partir de dispersiones acuosas de polímero que contienen al menos un agente de reticulación V, y el al menos un agente de reticulación V es al menos un poliisocianato P cuyos grupos de isocianato están bloqueados con al menos un agente de bloqueo BM, y el al menos un agente de bloqueo BM se selecciona de malonatos, acetoacetatos, oximas, pirazoles, lactamas y fenoles.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el cual la capa de polímero (C) es una capa de poliuretano, poliacetato de vinilo o sus mezclas.
3. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, en el cual la capa de polímero (C) es una capa de poliuretano.
- 20 4. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) presenta capilares que pasan por todo el grosor de la capa de poliuretano (C).
5. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque los materiales de soporte (A) son cueros, textiles, no tejidos, cueros sintéticos, espumas, materiales que contienen celulosa, piedra, películas metálicas, películas plásticas.
- 25 6. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) presenta un patrón.
7. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) presenta una apariencia aterciopelada.
- 30 8. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de unión (B) es una capa quebrada de un pegamento orgánico curado.
9. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa de poliuretano (C) se forma con ayuda de una matriz de silicona o una matriz de EPM o EPDM.
10. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la matriz de silicona es una matriz de silicona estructurada con ayuda de grabación por láser.
- 35 11. Procedimiento según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque para la estructuración de la matriz con ayuda de un láser se introducen alveolos a la matriz los cuales presentan profundidades medias en el intervalo de 50 a 250 μm y una distancia de centro a centro en el intervalo de 50 a 250 μm .
12. Material composite de varias capas que puede obtenerse mediante procedimientos según las reivindicaciones 1 a 11.