

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
14. Dezember 2017 (14.12.2017)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2017/211702 A1**

(51) Internationale Patentklassifikation:

*B32B 5/18* (2006.01) *B32B 27/08* (2006.01)  
*B32B 7/12* (2006.01) *B32B 27/18* (2006.01)  
*B32B 7/14* (2006.01) *B32B 3/26* (2006.01)  
*B32B 9/00* (2006.01) *D06N 3/00* (2006.01)  
*B32B 9/02* (2006.01) *B32B 23/08* (2006.01)  
*B32B 15/04* (2006.01) *B32B 27/06* (2006.01)  
*B32B 23/00* (2006.01) *B32B 27/12* (2006.01)  
*B32B 27/40* (2006.01) *B32B 37/00* (2006.01)  
*B32B 15/08* (2006.01)

OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA,  
SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,  
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST,  
SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,  
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ,  
DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT,  
LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI,  
SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN,  
GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2017/063410

(22) Internationales Anmeldedatum:  
02. Juni 2017 (02.06.2017)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
16173155.9 06. Juni 2016 (06.06.2016) EP

(71) Anmelder: **BASF SE** [DE/DE]; Carl-Bosch-Strasse 38,  
67056 Ludwigshafen am Rhein (DE).

(72) Erfinder: **EICHNER, Leonhard**; Tiroler Str. 72, 67067  
Ludwigshafen (DE). **SIMPSON, Paul Andrew**; Schliff-  
kopfstr. 6A, 68163 Mannheim (DE). **DREISSIGACKER,**  
**Georg**; Queichheimer Hauptstr. 67, 76829 Landau (DE).  
**PRUEFE, Juergen**; Kurpfalzring 44, 68723 Schwetzingen  
(DE).

(74) Anwalt: **BASF IP ASSOCIATION**; BASF SE, G-FLP -  
C006, 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,  
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY,  
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM,  
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT,  
HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP,  
KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME,  
MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ,

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz  
3)

(54) **Title:** NOVEL PROCESS FOR PRODUCING COMPOSITE MATERIALS

(54) **Bezeichnung:** NEUE VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VOM VERBUNDMATERIALIEN

(57) **Abstract:** (A) a carrier material, (B) optionally at least one bonding layer and (C) a polymer layer, characterized in that, with the aid of a die, a polymer layer (C) is formed, at least one organic adhesive is optionally applied over all or part of the area of a carrier material (A) and/or to polymer layer (C) and then polymer layer (C) is bonded to carrier material (A) in a dot pattern, in strips or over the full area, wherein polymer layer (C) and/or at least one bonding layer (B) of aqueous polymer dispersions are produced, comprising at least one crosslinker V and 0.1% to 5% by weight of at least one solvent selected from dipropylene glycol dimethyl ether and/or propane-1,2-diol acetate.

(57) **Zusammenfassung:** (A) ein Trägermaterial (B) gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht und (C) eine Polymerschicht, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet, gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet, wobei Polymerschicht (C) und/oder mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens eines Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten.



WO 2017/211702 A1

## Neue Verfahren zur Herstellung von Verbundmaterialien

## Beschreibung

- 5 Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Verbundsystemen. Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von erfindungsgemäßen mehrschichtigen Verbundsystemen.

- 10 WO 2009/106496, WO 2009/106498, WO 2009/106499, WO 2009/106500, WO 2009/106503 beschreiben mehrschichtige Verbundmaterialien mit angenehmen optischen und haptischen Eigenschaften. Jedoch waren die Eigenschaften der dort beschriebenen Verbundmaterialien noch verbesserungswürdig.

- 15 Es bestand die Aufgabe, Prozesse bereit zu stellen, die die Herstellung von mehrschichtigen Verbundsystemen ermöglichen, die ein ansprechendes optisches Äußeres und eine angenehme Haptik aufweisen und die insbesondere verbesserte Alterungseigenschaften aufweisen. Dementsprechend wurden die Verfahren nach Anspruch 1 gefunden.

- 20 Das erfindungsgemäße Verfahren dient zur Herstellung von mehrschichtigen Verbundmaterialien enthaltend

- (A) ein Trägermaterial
- (B) gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht und
- (C) eine Polyurethanschicht,

- 25 dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet,

- 30 gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet,

- 35 wobei Polymerschicht (C) und/oder die gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens eines Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten.

- 40 In einer weiteren Form ist das erfindungsgemäße Verfahren, dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet, gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet, wobei Polymerschicht (C)

und/oder mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens eines Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten.

5

In einer bevorzugten Ausführungsform dient das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Verbundmaterialien enthaltend

(A) ein Trägermaterial

(B) gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht und

10 (C) eine Polyurethanschicht,

dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet,

15 gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet,

20 wobei Polymerschicht (C) und/oder die gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens eines Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten, wobei Vernetzer V und auch die übrigen eingesetzten Komponenten keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen enthalten.

25

Erfindungsgemäße Verfahren verwenden als **Trägermaterial (A)** in der Regel ein flächiges Substrat. **Flächige Substrate** sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche, deren Ausdehnung in zwei Dimensionen viel größer ist als in der dritten, beispielsweise können Breite und Länge von flächigem Substrat (A) die Dicke jeweils um  
30 mindestens den Faktor 100 übertreffen, bevorzugt um mindestens den Faktor 1000.

In einer Ausführungsform übertreffen Länge und/oder Breite von flächigem Substrat (A) die Dicke um einen Faktor von bis zu 1.000.000.

35 Länge und Breite von flächigem Substrat (A) können jeweils gleich oder vorzugsweise verschieden sein. Beispielsweise kann die Länge von flächigem Substrat (A) die Breite um den Faktor 1,1 bis zu 100 übertreffen.

40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Länge von flächigem Substrat (A) im Bereich von 50 cm bis 100 m, bevorzugt bis zu 50 m, besonders bevorzugt bis zu 10 m.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Breite von flächigem Substrat (A) im Bereich von 10 cm bis 5 m, bevorzugt bis zu 2 m.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung liegt die Dicke von flächigem Substrat (A) im Bereich von 50 nm bis  $\mu\text{m}$  bis 2 mm, bevorzugt 100  $\mu\text{m}$  bis zu 500  $\mu\text{m}$ .

- 10 Flächiges Substrat (A) kann aus einem oder mehreren **Materialien** bestehen. Vorzugsweise wählt man flächiges Substrat (A) aus Leder, Textilien, Kunstleder, Schaumstoffen, cellulosehaltige Materialien, Stein, Metallfolien, Kunststofffolien, Geweben, Vliesen, Abstandsgewirke, Non-woven und Verbundfolien, wie metallisierten Kunststofffolien. Beispiele für bevorzugte Gewebe oder Vliese sind Abstandsgewirke, Non-woven, Gewebe oder Vliese aus Polyester und Vliese aus thermoplastischem Polyurethan („TPU“). Beispiele für bevorzugte Kunststofffolien sind PVC-Folien, Polyethylenfolien, Polypropylenfolien, Folien aus Polystyrol, Polyamid oder Polyester, insbesondere Polyethylenterephthalat („PET“). Beispiele für besonders bevorzugte Metallfolien sind  
15 solche aus Aluminium.

- 20 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man flächiges Substrat aus Recyclat, beispielsweise aus recycliertem Kunststoff.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist flächiges Substrat (A) einen E-Modul im Bereich von 200 bis 5000 N/mm<sup>2</sup>, bestimmbar beispielsweise nach DIN 53455. Geeignet sind insbesondere flächige Substrate mit einem E-Modul im Bereich von 200 bis 1000 N/mm<sup>2</sup>, die beispielsweise überwiegend Polyethylen (HDPE oder  
25 LDPE) enthalten, im Bereich von 1000 bis 3500 N/mm<sup>2</sup>, die beispielsweise überwiegend Hart-PVC enthalten, oder im Bereich von 4000 bis 4500 N/mm<sup>2</sup>, die überwiegend PET enthalten.

- 30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man flächiges Substrat aus Kunststofffolien aus additiviertem Kunststoff. Geeignete Additive können beispielsweise gewählt sein aus Weichmachern, Schlagzähmodifiern, Stabilisatoren, Farbmitteln, Füllstoffen, Verstärkungstoffen und Wachsen.

- 35 Bevorzugte Trägermaterialien (A) sind Leder oder Textilien, insbesondere beschichtete Textilien, sowie Kunstleder. Textile Flächengebilde (A), die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Textil (A) oder Textilien (A) genannt werden, können verschiedene Erscheinungsformen aufweisen. Geeignet sind beispielsweise Gewebe, Filz, Gestricke (Strickwaren), Gewirke, Watten, Gelege und Mikrofasergewebe.

- 40 Vorzugsweise handelt es sich bei **Textil (A)** um Gewebe, Gewirke oder Gestricke.

Textile Flächengebilde (A) können hergestellt sein aus Leinen, Schnüren, Seilen, Garnen oder Zwirnen. Textilien (A) können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifizierte Polyester, Polyestermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polyolefine wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, Polyvinylchlorid, weiterhin Polyestermikrofasern und Glasfasergewebe. Ganz besonders bevorzugt sind Polyester, Baumwolle und Polyolefine wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen sowie ausgewählte Mischgewebe, gewählt aus Baumwolle-Polyester-Mischgewebe, Polyolefin-Polyester-Mischgewebe und Polyolefin-Baumwolle-Mischgewebe.

Textile Flächengebilde (A) können unbehandelt sein oder behandelt, beispielsweise gebleicht oder gefärbt. Vorzugsweise sind textile Flächengebilde auf nur einer Seite beschichtet oder nicht beschichtet.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei textilem Flächengebilde (A) um Gewebe, Gestricke oder vorzugsweise Non-wovens, bei denen durch Koagulation mindestens ein Polymer, beispielsweise Polyamid oder insbesondere Polyurethan, abgeschieden wurde, aber vorzugsweise so, dass das betreffende textile Flächengebilde seine Atmungsaktivität oder Luftdurchlässigkeit behält. Polymere kann man beispielsweise in der Art durch Koagulation abscheiden, dass man zunächst eine Lösung eines Polymers in einem so genannten guten Lösemittel bereitstellt, für Polyurethane ist beispielsweise N,N-Dimethylformamid (DMF), Tetrahydrofuran (THF) und N,N-Dimethylacetamid (DMA) geeignet. Aus dieser Lösung wird zunächst ein poröser Film des betreffenden Polymers abgeschieden, beispielsweise indem man die Lösung den Dämpfen eines so genannten schlechten Lösemittels aussetzt, welches das betreffende Polymer weder lösen noch quellen kann. Für viele Polymere sind Wasser oder Methanol geeignete schlechte Lösemittel, wobei Wasser bevorzugt ist. Wünscht man Wasser als schlechtes Lösemittel einzusetzen, so kann man die Lösung beispielsweise einer feuchten Atmosphäre aussetzen. Der so erhältliche poröse Film wird abgetrennt und auf das betreffende textile Flächengebilde überführt. Vor oder nach dieser Überführung wird der Rest des guten Lösemittels abgetrennt, beispielsweise durch Auswaschen mit einem schlechten Lösemittel.

In einer ganz speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei dem Material um ein Poromeres, bei dem in wie oben beschriebenen abgeschiedenen Polymer Porositäten erzeugt werden z. B. durch Auswaschen von Salzen oder nach anderen Methoden, wie sie z.B. in Kapitel 6ff. des Buches New Materials Permeable to Water Vapor, Harro Träubel, Springer Verlag 1999, beschrieben sind.

Textile Flächengebilde (A) können ausgerüstet sein, insbesondere sind sie pflegeleicht und/oder flammfest ausgerüstet.

Textile Flächengebilde (A) können ein Flächengewicht im Bereich von 10 bis 500 g/m<sup>2</sup> aufweisen, bevorzugt sind 50 bis 300 g/cm<sup>2</sup>.

- 5 Erfindungsgemäßes mehrschichtiges Verbundsystem kann weiterhin mindestens eine Verbindungsschicht (B) aufweisen, die vollflächig oder partiell ausgebildet sein kann.

Bei **Verbindungsschicht (B)** kann es sich beispielsweise um eine durchbrochene, das heißt nicht vollflächig, ausgeprägte Schicht handeln, vorzugsweise eines gehärteten  
10 organischen Klebstoffs.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Verbindungsschicht (B) um eine punktförmig, streifenförmig oder gitterförmig, beispielsweise in Form von Rauten, Rechtecken, Quadraten oder einer Bienenwabenstruktur auf-  
15 brachte Schicht. Dann kommt Polymerschicht (C) mit flächigem Substrat (A) an den Lücken der Verbindungsschicht (B) in Berührung.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Verbindungsschicht (B) um eine Schicht eines gehärteten organischen Klebstoffs, beispielsweise  
20 auf Basis von Polyvinylacetat, Polyacrylat oder insbesondere Polyurethan, vorzugsweise von Polyurethanen mit einer Glastemperatur unter 0°C, bestimmt beispielsweise durch DSC (Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry) nach DIN 53765.

- 25 Dabei kann die Härtung des organischen Klebstoffs beispielsweise thermisch, durch aktinische Strahlung oder durch Altern erfolgt sein.

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Verbindungsschicht (B) um ein Klebenetz.

30

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Verbindungsschicht (B) eine Dicke im Bereich von einem bis maximal 100 µm, bevorzugt bis 50 µm, besonders bevorzugt bis 15 µm auf.

- 35 In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäßes Verbundsystem keine Verbindungsschicht (B).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Verbindungsschicht (B), wie auch Schicht (C), optional ein oder mehrere Additive enthalten, beispielsweise ein oder  
40 mehrere Flammenschutzmittel und/oder Stabilisatoren wie Oxidationsschutzmittel und/oder Lichtschutzmittel.

Geeignete **Flammschutzmittel** sind zum Beispiel anorganische Flammschutzmittel, halogenierte organische Verbindungen, organische Phosphorverbindungen oder halogenierte organische Phosphorverbindungen.

- 5 Geeignete anorganische Flammschutzmittel sind zum Beispiel Phosphate wie Ammoniumphosphate, Aluminiumhydroxide, Aluminiumoxidhydrate, Zinkborate, Antimonoxid.

- 10 Geeignete halogenierte organische Verbindungen sind zum Beispiel Chlorparaffine, polychlorierte Biphenyle, Hexabrombenzol, polybromierte Diphenylether (PBDE) und andere Brom-Verbindungen, Additionsprodukte des Hexachlorcyclopentadiens, z. B. mit Cyclooctadien, Tetrabrombisphenol A, Tetrabromphthalsäureanhydrid, Dibromneopentylglycol.

- 15 Geeignete organische Phosphorverbindungen sind zum Beispiel organische Phosphate, Phosphite und Phosphonate, wie zum Beispiel Trikresylphosphat und *tert*-Butylphenyldiphenylphosphat.

- 20 Geeignete halogenierte organische Phosphorverbindungen sind zum Beispiel Tris(2,3-dibrompropyl)phosphat, Tris(2-brom-4-methylphenyl)phosphat und Tris(2-chlorisopropyl)phosphat.

- 25 Bevorzugte Flammschutzmittel sind zum Beispiel Polyvinylchloride oder Polyvinylidenchloride wie Copolymere aus Vinylidenchlorid mit (Meth)Acrylsäureestern. Derartige Produkte werden zum Beispiel unter dem Handelsnamen Diofan® vertrieben.

- 30 Geeignete **Lichtschutzmittel** sind zum Beispiel Radikalfänger wie sterisch gehinderte organische Amine (HALS), Peroxidzer-setzer wie zum Beispiel Benzotriazole wie 2-(2-Hydroxyphenyl)-2H-benzotriazole (BTZ) oder Hydroxybenzophenone (BP). Weitere geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel (2-Hydroxyphenyl)-s-triazine (HPT), Oxalanilide oder nicht-pigmentäres Titandioxid.

- 35 Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel unter dem Handelsnamen Irganox®, Irgastab® oder Tinuvin® erhältlich.

Bevorzugte Lichtschutzmittel sind HALS Verbindungen.

- 40 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus einer wässrigen Dispersion eines organischen Klebstoffs gebildet, bevorzugt aus einer Polymer-/Polyurethandispersion, die mindestens einen **Vernetzer V** enthält.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-/Polyurethandispersionen zur Herstellung von Verbindungsschichten (B) 0,1 bis 5 Gew% von Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

- 5 Bevorzugte Vernetzer V, die auch als Härter bezeichnet werden können, sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretidione auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat. Bevorzugt handelt es sich nicht um blockierte Polyisocyanate sondern um Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen.
- 10 Insbesondere bevorzugt enthält Vernetzer V keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe, durch die die Polyisocyanate in wässrigen Systemen leichter dispergierbar werden.

- 15 Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe die entweder anionisch ist oder mindestens Polyethergruppe die zumindest teilweise aus Ethylenoxid aufgebaut ist.

- 20 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden der wässrigen Polyurethandispersion geeignete Vernetzer V als 1 bis 80 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben, bevorzugt als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

- 25 In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer-/Polyurethandispersionen Polyisocyanat-Vernetzer V als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben.

- 30 In der Regel werden geeignete Vernetzer V der wässrigen Dispersionen von 1 Minute bis 10 Stunden vor der Verarbeitung der wässrigen Dispersion, das heißt dem Aufbringen der wässrigen Dispersion auf die Matrice der das Trägermaterial (A).

- 35 Erfindungsgemäßes Verbundsystem enthält eine **Polymerschicht (C)**, die in der Regel Kapillaren aufweist, die über die gesamte Dicke der Polymerschicht (C) gehen, das heißt, Polymerschicht (C) weist durchgängige Kapillaren auf.

- Geeignete Polymere sind alle thermoplastischen Polymere, die sich in Form bevorzugt wässriger Dispersionen bereitstellen lassen. Bevorzugt haben sie eine Glasstemperatur kleiner als 0°C, bestimmt beispielsweise durch DSC (Differentialthermoanalyse, Differential Scanning Calorimetry) nach DIN 53765.
- 40



Polymerschicht (C) kann zum Beispiel im Wesentlichen aus folgenden Polymeren bestehen: Polyacrylat, Epoxidharze, Polyvinylacetat, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid, Polyacrylnitril, Polystyrol, Polybutadien, Polyurethan oder Mischungen hiervon. Bevorzugt besteht Polymerschicht (C) im Wesentlichen aus Polyurethan.

5

Als Polystyrol verstanden seien im Rahmen dieser Erfindung unter anderem alle Homo- oder Copolymere, die durch Polymerisation von Styrol und / oder Derivaten des Styrols entstehen. Derivate des Styrols sind zum Beispiel Alkylstyrole wie alpha-Methylstyrol, ortho-, meta-, para-Methylstyrol, para-Butylstyrol insbesondere para-tert-Butylstyrol, Alkoxy Styrol wie para-Methoxystyrol, para-Butoxystyrol, para-tert-Butoxystyrol.

10

In der Regel haben geeignete Polystyrole eine mittlere molare Masse  $M_n$  von 5.000 bis 1.000.000 g/mol (bestimmt durch GPC) bevorzugt 20.000 bis 750.000 g/mol, besonders bevorzugt 30.000 bis 500.000 g/mol.

15

In einer bevorzugten Ausführungsform besteht die Matrix des Farbkonverters im Wesentlichen oder vollständig aus einem Homopolymer von Styrol oder Styrolderivaten.

20

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Erfindung besteht die Matrix im Wesentlichen oder vollständig aus einem **Styrol-Copolymer**, die im Rahmen dieser Anmeldung ebenfalls als Polystyrol angesehen werden. Styrol Copolymere können als weitere Bestandteile zum Beispiel Butadien, Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid, Vinylcarbazol oder Ester der Acryl-, Methacryl- oder Itaconsäure als Monomere enthalten. Geeignete Styrolcopolymere enthalten in der Regel mindestens 20 Gew% Styrol bevorzugt mindestens 40 und besonders bevorzugt mindestens 60 Gew% Styrol. In einer anderen Ausführungsform enthalten sie mindestens 90 Gew% Styrol.

25

Bevorzugte Styrol Copolymere sind Styrol Acrylnitril Copolymere (SAN) und Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymere (ABS), Styrol - 1,1'-Diphenylethen Copolymere, Acrylester-Styrol-Acrylnitril Copolymere (ASA), Styrol Butadien Copolymere (wie SB Dispersionen), Methylmethacrylat-Acrylnitril-Butadien-Styrol Copolymere (MABS).

30

Ein weiteres bevorzugtes Polymer ist alpha-Methylstyrol – Acrylnitril Copolymer (AMSAN).

35

Die Styrol Homo- oder Copolymere können zum Beispiel durch radikalische Polymerisation, kationische Polymerisation, anionische Polymerisation oder unter dem Einfluss metallorganischer Katalysatoren (zum Beispiel Ziegler-Natta Katalyse) hergestellt werden. Dies kann zu isotaktischem, syndiotaktischem, ataktischen Polystyrol bzw. Copolymeren führen. Bevorzugt werden sie durch radikalische Polymerisation hergestellt.

40

Die Polymerisation kann als Suspensionspolymerisation, Emulsionspolymerisation, Lösungspolymerisation oder Massepolymerisation durchgeführt werden.

Geeignete Polyacrylate haben in der Regel ein Molekulargewicht von 5.000 bis 1.000.000 g/Mol.

Geeignete **Polyacrylate** kann man vorzugsweise durch radikalische (Co)polymerisation der entsprechenden Comonomeren herstellen, bevorzugt durch radikalische Emulsionscopolymerisation, die im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch vereinfachend als radikalische Emulsionspolymerisation bezeichnet wird. Möglich ist auch die Herstellung von Polyacrylat-Dispersionen durch Lösungscopolymerisation.

Diese ist beispielsweise bekannt aus US-A 5 221 284, US-A 5 376 459.

10

Besonders bevorzugt sind Polyacrylate, die ausgewählt aus wenigstens einem der folgenden Monomeren durch radikalische Copolymerisation erhältlich sind.

- 1) Acrylsäure und Methacrylsäure und deren Derivate der Formel  $\text{CH}_2=\text{CR}^1\text{-CO-OR}^2$ , wobei  $\text{R}^1$  für Wasserstoff oder Methyl steht und  $\text{R}^2$  für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen steht, der auch durch Fluor, Hydroxy,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkylamino,  $\text{C}_{1-4}$ -Alkoxy, Carbonyl-Gruppen sowie Polyethergruppen substituiert sein kann, bevorzugt hat  $\text{R}^2$  1 bis 10 C-Atome, besonders bevorzugt ist  $\text{R}^2$  Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl;
- 2) Acrylsäureamid, Methacrylamid und deren Derivate,
- 3) Styrol und substituierte Styrole wie alpha-Methylstyrol,
- 4) Acrylnitril,
- 5) Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat,
- 6) Ungesättigte Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Haconsäure oder Maleinsäureanhydrid, und/oder
- 7) Olefine wie Ethylen.

25

Geeignete Binder sind auch Mischungen von Polyacrylat- und Polyurethan-Dispersionen oder Dispersionen, die durch Pfropfung von Acrylatcomonomeren auf Polyurethan-Dispersionen (PUR-PAC-Hybride) erhalten werden, mit der Maßgabe, dass sie eine zur Herstellung von Grundierungen angemessene Harte Shore A aufweisen und ggf. mit üblichen Vernetzern vernetzbar oder selbstvernetzend sind.

30

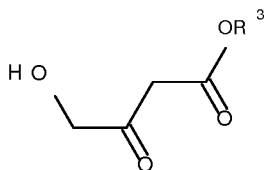
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten geeignete Polyacrylate keine Comonomere einpolymerisiert, die bei Einwirkung von Temperaturen im Bereich von 100 bis 250°C Formaldehyd abspalten können wie zum Beispiel N-Methylol(meth)acrylamid. In einer anderen Ausführungsform enthalten geeignete Polyacrylate Comonomere einpolymerisiert, die bei Einwirkung von Temperaturen im Bereich von 100 bis 250°C Formaldehyd abspalten können wie zum Beispiel N-Methylol(meth)acrylamid. Geeignete Polyacrylate werden vorzugsweise durch radikalische Copolymerisation von mindestens zwei Comonomeren erhalten, von denen mindestens eines gewählt wird aus (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten, beispielsweise (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{20}$ -alkylestern, bevorzugt (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -alkylestern, und die vorzugsweise min-

35

40

destens 50 Gew.-% von Bindemittel (A) ausmachen. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind geeignete Polyacrylate gewählt aus Copolymeren, die als Comonomer (Meth)acrylsäure, Comonomer mit einer Epoxid-gruppe im Molekül wie beispielsweise Glycidyl(meth)acrylat,  $\omega$ -C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxy-alkyl(meth)acrylat oder

- 5 (Meth)acrylsäureester von Alkoholen der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert enthalten, wobei

- R<sup>3</sup> gewählt wird aus verzweigtem und vorzugsweise unverzweigtem C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, 10 n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt unverzweigtes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl.
- 15 Als Poly(meth)acrylate im Sinne der vorliegenden Erfindung seien weiterhin Copolymere von einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylestern von (Meth)acrylsäure genannt, die beispielsweise (Meth)acrylsäure, Glycidyl(meth)acrylat oder C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)-acrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten können. Als weitere Comonomere seien beispielhaft Vinylaromaten wie 20  $\alpha$ -Methylstyrol, para-Methylstyrol und insbesondere Styrol, weiterhin (Meth)acrylamid, Vinylchlorid, (Meth)acrylnitril genannt.

- Beispiele für besonders geeignete C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylester von (Meth)acrylsäure sind Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, 25 n-Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl-(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, n-Decyl(meth)-acrylat

- Beispiele für besonders geeignete  $\omega$ -Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-alkylenester von (Meth)acrylsäure sind insbesondere  $\omega$ -Hydroxy-C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-(meth)acrylate wie 6-Hydroxyhexyl(meth)-acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat. 30

- In einer bevorzugten Variante werden geeignete Polyacrylate aus solchen Poly(meth)-acrylaten gewählt, die Copolymere von einem oder mehreren C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylestern von 35 (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäure und mindestens ein Comonomer, gewählt aus Glycidyl-(meth)acrylat und C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Hydroxyalkyl(meth)-acrylat einpolymerisiert enthalten, dazu gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Comonomere.

- Werden Polyacrylate eingesetzt, die (Meth)acrylsäure einpolymerisiert enthalten, so können die Carboxylgruppen der einpolymerisierten (Meth)acrylsäure in freier Form oder in vollständig oder partiell neutralisierter Form vorliegen, beispielsweise in mit Alkali, mit Ammoniak oder mit Amin vollständig oder partiell neutralisierter Form. Be-
- 5 besonders geeignete Amine sind beispielsweise tertiäre Amine, z.B.  $(C_1-C_4\text{-Alkyl})_3N$ , insbesondere Triethylamin, und Alkanolamine wie beispielsweise Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, N-Methyl-ethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin und N-(n-Butyl)ethanolamin.
- 10 Geeignete **Polybutadiene** sind in der Regel Copolymere aus Butadien mit Acrylnitril und/oder Styrol und/oder (Meth)Acrylsäureestern und/oder gegebenenfalls anderen ungesättigten Monomeren. Geeignete Polybutadiendispersionen können bei der Applikation mit Metalloxiden wie Zinkoxid vernetzt werden.
- 15 Geeignete **Polyvinylidenchloride** sind in der Regel Copolymere aus Vinylidenchlorid mit (Meth)Acrylsäureestern. Derartige Produkte werden zum Beispiel unter dem Handelsnamen Diofan® vertrieben.
- Geeignete Polyvinylchloride (PVC) werden bevorzugt durch Homopolymerisation von Vinylchlorid erhalten. In einer anderen Ausführungsform werden geeignete Polyvinylchloride durch Copolymerisation von Vinylchlorid mit anderen Monomeren erhalten. Geeignete Polyvinylchloride können zum Beispiel durch Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation erhalten werden.
- 20 Geeignete Polyvinylchloriddispersionen sind zum Beispiel unter den Handelsnamen SolVin® oder Diofan® kommerziell erhältlich.
- Epoxidharze** werden entweder durch katalytische Polymerisation von Epoxiden (Oxiranen) oder durch Umsetzung von Epoxiden, zum Beispiel Epichlorhydrin mit Diolen, zum Beispiel mit Bisphenolen wie Bisphenol A oder Bisphenol F dargestellt.
- 30 Geeignete Epoxidharze können zum Beispiel flüssige oder feste Harze auf Basis Bisphenol A oder F sein. Geeignete flüssige Epoxidharze, wie Bisphenol-A-diglycidylether, besitzen typischerweise ein Molekulargewicht von 200 bis 1000 g/mol, bevorzugt 300 bis 500 g/mol, besonders bevorzugt ca. 380 g/mol. Geeignete Epo-
- 35 xyharze sind häufig bifunktional. Eine molare Masse von 380 g/mol entspricht dann einem Epoxy-Equivalent-Weight (EEW) von 190 g/mol. In wässrigen Systemen können die preisgünstigen, wasserunlöslichen, flüssigen Harze ohne weitere Zusätze verwendet werden. In diesen Fällen wirkt der verwendete Härter als Emulgator.
- 40 Geeignete hydrophobe Festharze haben häufig ein Molekulargewicht von 500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 700 bis 3000 und besonders bevorzugt 900 bis 2000 g/mol und besonders bevorzugt 1000 bis 1500 g/mol. Sie sind in unbehandelter Form nicht mit

wasserbasierten Systemen verträglich. Unter Zuhilfenahme reaktiver, nichtionischer Emulgatoren können Dispersionen solcher Harze hergestellt werden. Stabile Emulsionen haben in der Regel einen mittleren Partikeldurchmesser von kleiner als einem Mikrometer.

5

Die weniger bevorzugten lösemittelbasierten 2 Komponenten-Epoxidharze auf Basis von Bisphenol-A-diglycidylethern können zum Beispiel mit Aminen und Aminderivaten oder Mercaptanen gehärtet werden. Die hierfür eingesetzten Aminhärter können zum Beispiel cycloaliphatische, niedermolekulare Amine wie meta-Xylendiamin (MXDA),  
10 Isophorondiamin (IPDA), Diethylentriamin (DETA), Triethyltetraamin (TETA), polymere Polyaminoamide oder wasserlösliche, emulgierende, aminhaltige Polymere sein.

Geeignete wässrige 2K-Epoxidharzsysteme können zum Beispiel dadurch erhalten werden, dass man flüssige Epoxidharze durch geeignete oberflächenaktive Verbindungen emulgiert und Härter wie zum Beispiel Polyamidoaminhärter durch Zusatz von  
15 Emulgatoren und Protonierung dahingehend modifiziert, dass diese wasserlöslich wurden.

Wässrige Härter können im molekularen Aufbau aus einem ausgewogenen Verhältnis von Hydrophob- und Hydrophilelementen bestehen, die eine Selbstemulgierung von Flüssigharzen erlauben. Als ein Reaktand und späteres Vernetzungszentrum können hierfür die oben genannten Amine eingesetzt werden, die je nach Struktur eher hydrophil (z.B. TETA) oder hydrophob (z.B. IPDA) sind. Typische Hydrophileelemente einer Härterstruktur sind zum Beispiel nichtionische Polyethylen/propylenglykol-Elemente  
20 unterschiedlichen Molekulargewichts, als Hydrophobkomponente werden häufig Bisphenol-A-diglycidylether Verbindungen eingesetzt. Durch einen sorgfältigen Aufbau der Molekularstruktur aus diesen oder ähnlichen Bausteinen können Härter mit den verschiedensten, Eigenschaften hergestellt werden. Typische selbstemulgierende Epoxidhärter sind beispielsweise unter den Handelsnamen WEX, Waterpox® von der  
25 Firma BASF erhältlich.

Im Bereich der wässrigen Epoxidharzsysteme sind insbesondere sich zwei unterschiedliche Systeme geeignet, die auch als Type I- und Type II-Systeme bezeichnet werden. Type I-Systeme basieren auf Flüssigharzsystemen mit einem EEW < 250.  
35 Type II -Systeme basieren auf Festharzemulsionen mit einem EEW > 250.

In Type I-Systemen agiert der eingesetzte Härter neben seiner Funktion als Härter auch als Emulgator für das Flüssigharz. Hieraus resultiert, dass in solchen Systemen schon kurz nach dem Mischen von Harz und Härter die Emulsionspartikel sowohl Harz  
40 als auch Härter enthalten. Daneben kann auch ein gewisser Anteil des Härters in der wässrigen Phase enthalten sein. Die räumliche Nähe von Harz und Härter im gleichen Emulsionspartikel führt meist zu einer schnellen Härtung mit entsprechend kurzer

Topfzeit (< 3 h). Ein Vorteil von Type I- Systemen ist, dass sie oft vollständig VOC-frei formuliert werden können. Aufgrund der kurzen Abstände der Vernetzungspunkte und des rigiden Polymerrückgrates haben die ausgehärteten Filme eine hohe Härte bei einer oft niedrigen Flexibilität und hoher Chemikalienbeständigkeit.

5

Type II-Systeme basieren typischerweise auf Festharzemulsionen mit einem EEW > 250 und einem Festkörpergehalt von 45-62 %. Da das Festharz bereits als Emulsion vorliegt, ist der Einsatz von selbstemulgierenden Härtern wie in Typ I-Systemen nicht zwingend erforderlich, aber weiterhin möglich. Dementsprechend stehen für Type II-Systeme eine deutlich breitere Palette an brauchbaren Härtern zur Verfügung. Hier können zum Beispiel nichtselbstemulgierende Härter wie aminbasierende Härter wie Waterpoxy® 801 eingesetzt werden, aber auch selbstemulgierende Härter wie z.B. Waterpoxy® 751.

10

15

Im Unterschied zu Typ I-Systemen benötigen die emulgierten, höhermolekularen Festharze der Type II-Systeme Koaleszenzmittel damit eine gute Filmbildung gewährleistet ist. Dementsprechend besitzen sie im Unterschied zu Type I-Systemen zumeist einen VOC-Gehalt von 50-150 g/l. Es ist ebenfalls möglich, VOC-freie Festharzemulsionen einzusetzen.

20

**Polyurethane** (PU) sind allgemein bekannt, kommerziell erhältlich und bestehen im allgemeinen aus einer Weichphase aus höhermolekularen Polyhydroxylverbindungen, z.B. aus Polycarbonat, Polyester- oder Polyethersegmenten, und einer Urethan-Hartphase, gebildet aus niedermolekularen Kettenverlängerungsmitteln und Di- oder Polyisocyanaten.

25

Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen (PU) sind allgemein bekannt. Im Allgemeinen werden Polyurethane (PU) durch Umsetzung von

- (i) Isocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten mit
- 30 (ii) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise mit einem Molekulargewicht (Mw) von 500 bis 10.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 5.000 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 3.000 g/mol, und
- (iii) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol, gegebenenfalls in Gegenwart von
- 35 (iv) Katalysatoren
- (v) und/oder üblichen Zusatzstoffen hergestellt.

40

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane (PU) dargelegt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane (PU) üblicherweise verwendeten Komponenten (i), (ii), (iii) sowie gegebenenfalls (iv) und/oder (v) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

Als **Isocyanate** (i) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethyldiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-di-isocyanat und/oder 4,4', 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthyldiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyl-diphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat. Bevorzugt wird 4,4'-MDI verwendet. Bevorzugt sind zudem aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethyldiisocyanat (HDI), und besonders bevorzugt sind aromatische Diisocyanate wie 2,2', 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Mischungen der vorstehend genannten Isomere.

Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (ii) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff „**Polyole**“ zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten ( $M_w$ ) im Bereich von 500 und 8.000 g/mol, bevorzugt 600 bis 6.000 g/mol, insbesondere 800 bis 3.000 g/mol, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Polyoxytetramethylen (Poly-THF), 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen, und sind bevorzugt als Komponente (ii), insbesondere zur Herstellung von weichen Polyurethanen Polyurethan (PU1).

Als Polycarbonatdiole sind insbesondere aliphatische Polycarbonatdiole zu nennen, beispielsweise 1,4-Butandiol-Polycarbonat und 1,6-Hexandiol-Polycarbonat.

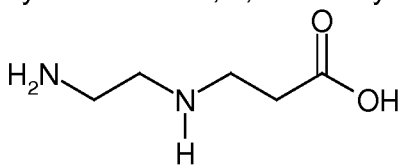
Als Polyesterdiole sind solche zu nennen, die sich durch Polykondensation von mindestens einem primären Diol, vorzugsweise mindestens einen primären aliphatischen Diol, beispielsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder besonders bevorzugt 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (als Isomerengemisch) oder Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Diole einerseits und mindestens einer, bevorzugt mindestens zwei Dicarbonsäuren oder ihren Anhydriden andererseits herstellen lassen. Bevorzugte Dicarbonsäuren sind aliphatische Dicarbon-

säuren wie Adipinsäure, Glutarsäure, Bernsteinsäure und aromatische Dicarbonsäuren wie beispielsweise Phthalsäure und insbesondere Isophthalsäure.

Polyetherole werden bevorzugt durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere  
5 Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an Diole wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, oder an Triole wie beispielsweise Glycerin, in Gegenwart von hochaktiven Katalysatoren hergestellt. Derartige hochaktive Katalysatoren sind beispielsweise Cäsiumhydroxid und Dimetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Ein häufig eingesetzt  
10 gesetzter DMC-Katalysator ist das Zinkhexacyanocobaltat. Der DMC-Katalysator kann nach der Umsetzung im Polyetherol belassen werden, vorzugsweise wird er entfernt, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.

15 Statt eines Polyols können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden.

Zur Verbesserung der Dispergierbarkeit kann man als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (ii) anteilig auch ein oder mehr Diole oder Diamine mit einer Carbonsäuregruppe oder Sulfonsäuregruppe (b') einsetzen, insbesondere Alkalimetall- oder Ammoniumsalze von 1,1-Dimethylolbutansäure, 1,1-Dimethylolpropionsäure oder  
20



Als **Kettenverlängerungsmittel** (iii) werden an sich bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol und mindestens zwei funktionellen Gruppen, bevorzugt  
25 Verbindungen mit genau zwei funktionellen Gruppen pro Molekül, eingesetzt, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylenrest, insbesondere 1,3-Propandiol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-, Nona- und/oder Dekaal kylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen an Kettenverlängerungsmitteln (iii) eingesetzt werden können.  
30

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Komponenten (i) bis (iii) um difunktionelle Verbindungen, d.h. Diisocyanate (i), difunktionelle Polyole, bevorzugt Polyetherole (ii)  
35 und difunktionelle Kettenverlängerungsmittel, bevorzugt Diole.

Geeignete **Katalysatoren** (iv), welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (i) und den Hydroxylgruppen der Komponenten (ii) und (iii) beschleunigen, sind an sich bekannte tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethyl-



- cyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylamino-ethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan („DABCO“) und ähnliche tertiäre Amine, sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Komponente (ii) eingesetzt.
- 10 Neben Katalysator (iv) können den Komponenten (i) bis (iii) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (v) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, Antiblockmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, beispielsweise Füllstoffe auf Basis von Nanopartikeln, insbesondere Füllstoffe auf Basis von  $\text{CaCO}_3$ , weiterhin Keimbildungsmittel, Gleithilfemittel, Farbstoffe und Pigmente, Antioxidantien, z.B. gegen
- 15 Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Metalldeaktivatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (v) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Bevorzugt enthält das weiche Polyurethan Triazol und/oder Triazolderivat und Antioxidantien in einer Menge von
- 20 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des betreffenden weichen Polyurethans. Als Antioxidantien sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im Allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, und Hindered Amine Light Stabilizers. Beispiele für sterisch gehinderte Phenole finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S. 98-107 und S. 116 - S. 121. Beispiele für aromatische Amine finden sich in [1] S. 107-108. Beispiele für Thiosynergisten sind gegeben in [1], S.104-105 und S.112-113. Beispiele für Phosphite
- 30 finden sich in [1], S.109-112. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Zur Verwendung im Antioxidantiengemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien, insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700g/mol und einer maximalen
- 35 Molmasse ( $M_w$ ) bis maximal 10.000 g/mol, bevorzugt bis maximal 3.000 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von maximal 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (v) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.
- 40 Neben den genannten Komponenten (i), (ii) und (iii) und gegebenenfalls (iv) und (v) können auch Kettenregler (Kettenabbruchsmittel), üblicherweise mit einem Molekular-

- gewicht von 31 bis 3000 g/mol, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z.B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei
- 5 weichen Polyurethanen, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (ii) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente (iii).
- 10 Neben den genannten Komponenten (i), (ii) und (iii) und gegebenenfalls (iv) und (v) können auch Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen gegen Schluss der Aufbaureaktion eingesetzt werden, beispielsweise Hydrazinhydrat.
- 15 Zur Einstellung der Härte von Polyurethan (PU) können die Komponenten (ii) und (iii) in relativ breiten molaren Verhältnissen gewählt werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (ii) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (iii) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der weichen Polyurethane mit zunehmendem Gehalt an (iii) ansteigt. Die Umsetzung zur Herstellung von Polyurethan (PU) kann bei einer Kennzahl von 0,8 bis 1,4 : 1, bevorzugt bei einer Kennzahl von 0,9 bis 1,2 : 1, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 1,05 bis 1,2 : 1 erfolgen. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (i) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (ii) und gegebenenfalls (iii) und gegebenenfalls monofunktionellen gegenüber Iso-
- 20 cyanaten reaktiven Komponenten als Kettenabbruchsmitteln wie z.B. Monoalkoholen.
- 25 Die Herstellung von Polyurethan (PU) kann nach an sich bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem an sich bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (i), (ii), (iii) und gegebenenfalls (iv) und/oder (v) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.
- 30 Die Herstellung von Polyurethan (PU) kann man nach an sich bekannten Verfahren in Wasser dispergieren, beispielsweise indem man Polyurethan (PU) in Aceton löst oder als Lösung in Aceton herstellt, mit Wasser versetzt und danach das Aceton entfernt, beispielsweise durch Abdestillieren. In einer Variante stellt man Polyurethan (PU) als Lösung in N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon her, versetzt mit Wasser und entfernt das N-Methylpyrrolidon bzw. N-Ethylpyrrolidon.
- 35 40

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße wässrige Dispersionen zwei verschiedene Polyurethane Polyurethan (PU1) und Polyurethan (PU2) auf, von denen Polyurethan (PU1) ein so genanntes weiches Polyurethan ist, das wie oben als Polyurethan (PU) beschrieben aufgebaut ist, und mindestens ein hartes Polyurethan (PU2).

Hartes Polyurethan (PU2) kann man im Grundsatz analog zu weichem Polyurethan (PU1) herstellen, jedoch wählt man andere gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (ii) oder andere Mischungen von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (ii), im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (ii-2) oder kurz Verbindung (ii-2) bezeichnet.

Beispiele für Verbindungen (ii-2) sind insbesondere 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol, entweder in Mischung miteinander oder in Mischung mit Polyethylenglykol.

In einer Variante der vorliegenden Erfindung wählt man als Diisocyanat (i) und Polyurethan (PU2) jeweils Mischungen von Diisocyanaten, beispielsweise Mischungen von HDI und IPDI, wobei man zur Herstellung von hartem Polyurethan (PU2) größere Anteile an IPDI wählt als zur Herstellung von weichem Polyurethan (PU1).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (PU2) einen Shore-Härte A im Bereich von über 60 bis maximal 100 auf, wobei die Shore-Härte A nach DIN 53505 nach 3 s bestimmt wurde.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (PU) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist weiches Polyurethan (PU1) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (PU2) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung.

Bevorzugt handelt es sich bei Polymerschicht (C) um eine Polyurethanschicht, eine PVC-Schicht, eine Schicht aus einem Epoxidharz, eine Polyacrylatschicht oder eine Polybutadienschicht, besonders bevorzugt um eine Polyurethanschicht.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polymerschicht (C) eine mittlere Dicke im Bereich von 15 bis 300 µm, bevorzugt von 20 bis 150 µm, besonders bevorzugt von 25 bis 80 µm auf.

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polymerschicht (C) im Mittel mindestens 100, bevorzugt mindestens 250, besonders bevorzugt mindestens 1000 Kapillaren pro 100 cm<sup>2</sup> auf. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Kapillaren einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,005 bis 0,05 mm, bevorzugt 0,009 bis 0,03 mm auf. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Kapillaren gleichmäßig über Polymerschicht (C) verteilt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Kapillaren jedoch ungleichmäßig über die Polymerschicht (C) verteilt. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind die Kapillaren im Wesentlichen gebogen. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Kapillaren einen im Wesentlichen gradlinigen Verlauf auf. Die Kapillaren verleihen der Polymerschicht (C) eine Luft- und Wasserdampfdurchlässigkeit, ohne dass eine Perforierung erforderlich wäre. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Wasserdampfdurchlässigkeit der Polymerschicht (C) über 1,5 mg/cm<sup>2</sup>·h liegen, gemessen nach DIN 53333. So ist es möglich, dass beispielsweise Wirkstoff enthaltende Flüssigkeiten durch die Polymerschicht (C) hindurch migrieren können. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polymerschicht (C) zusätzlich zu den Kapillaren noch Poren auf, die nicht über die gesamte Dicke der Polymerschicht (C) gehen.
- 20 In einer Ausführungsform weist Polyurethanschicht (C) eine Musterung auf. Die Musterung kann beliebig sein und beispielsweise die Musterung eines Leders oder einer Holzoberfläche wiedergeben. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Musterung ein Nubukleder wiedergeben.
- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethanschicht (C) eine samtartige Erscheinung auf. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann die Musterung einer Samtoberfläche entsprechen, beispielsweise mit Härchen mit einer mittleren Länge von 20 bis 500 µm, bevorzugt 30 bis 200 µm und besonders bevorzugt 60 bis 100 µm. Die Härchen können beispielsweise einen kreisförmigen Durchmesser aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben die Härchen eine kegelförmige Form.
- 30
- 35 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethanschicht (C) Härchen auf, die in einem mittleren Abstand von 50 bis 350, bevorzugt 100 bis 250 µm zueinander angeordnet sind. Für den Fall, dass die Polyurethanschicht (C) Härchen aufweist, beziehen sich die Angaben über die mittlere Dicke auf die Polyurethanschicht (C) ohne die Härchen.
- 40 In anderen Ausführungsformen weist Polymerschicht (C) Schriftzüge, Logos, oder Bilder auf. In einer Ausführungsform weist Polymerschicht(C) komplizierte Bilder auf, wie sie in WO 2012/072740 beschrieben sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird **Polymerschicht (C)** aus einer wässrigen Polymerdispersion, bevorzugt Polyurethandispersion gebildet, die mindestens einen Vernetzer V enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-/Polyurethandispersionen zur Herstellung von Verbindungsschichten (B) und /oder Polymerschicht (C) 0,1 bis 5 Gew% von Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

Bevorzugte **Vernetzer V** sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretidione auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat. Bevorzugt handelt es sich nicht um blockierte Polyisocyanate sondern um Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen. Insbesondere bevorzugt enthält Vernetzer V keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen. Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe, durch die die Polyisocyanate in wässrigen Systemen leichter dispergierbar werden. Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe die entweder anionisch ist oder mindestens Polyethergruppe die zumindest teilweise aus Ethylenoxid aufgebaut ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer-/Polyurethandispersionen geeignete Vernetzer V als 1 bis 80 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben, bevorzugt als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen Polyisocyanat-Vernetzer V als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben.

In der Regel werden geeignete Vernetzer V der wässrigen Dispersionen von 1 Minute bis 10 Stunden vor der Verarbeitung der wässrigen Dispersion, das heißt dem Aufbringen der wässrigen Dispersion auf die Matrice der das Trägermaterial (A).

Das erfindungsgemäße **Verfahren** wird üblicherweise so ausgeführt, dass man mit Hilfe einer Matrice eine Polymerschicht (C) bildet (Schritt(a)), gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt (Schritt (b)) und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet (Schritt(c)), wobei Polymerschicht (C) und/oder die gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird das erfindungsgemäße Verfahren so ausgeführt, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet (Schritt(a)), gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt (Schritt (b)) und dann

5 Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet (Schritt(c)), wobei Polymerschicht (C) und/oder die gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten,

10 ten, wobei Vernetzer V und auch die übrigen eingesetzten Komponenten keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen enthalten.

Vorzugsweise handelt es sich bei der Matrize um eine **Silikonmatrize**. Unter Silikonmatrizen werden im Rahmen der vorliegenden solche Matrizen verstanden, zu deren Herstellung mindestens ein Bindemittel eingesetzt wird, das mindestens eine, bevorzugt mindestens drei  $\text{O-Si(R}^1\text{R}^2\text{)-O}$ -Gruppen pro Molekül aufweist. Dabei sind  $\text{R}^1$  und – so vorhanden –  $\text{R}^2$  verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus organischen Gruppen und bevorzugt  $\text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$ , insbesondere Methyl.

15

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei der Silikonmatrize um eine mit Hilfe von Lasergravur strukturierte Silikonmatrize.

Schritt (a) kann man wie folgt durchführen.

25 Man bringt eine wässrige Polymer-Dispersion auf eine Matrize auf, die vorgewärmt ist und lässt das Wasser verdunsten.

Das Aufbringen von wässriger Polymer-Dispersion auf die Matrize kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, insbesondere durch Aufsprühen, beispielsweise mit

30 einer Sprühpistole.

Die Matrize weist Musterung, auch Strukturierung genannt, auf, die man beispielsweise durch Lasergravur erzeugt oder durch Abformen.

35 Wünscht man die Matrize mit Hilfe von Lasergravur zu strukturieren, so ist es bevorzugt, die lasergravierbare Schicht vor der Lasergravur durch Erwärmen (thermochemisch), durch Bestrahlen mit UV-Licht (photochemisch) oder durch Bestrahlen mit energiereicher Strahlung (aktinisch) oder einer beliebigen Kombination davon zu verstärken.

40 Anschließend wird die lasergravierbare Schicht oder der Schichtverbund auf einen zylindrischen (temporären) Träger, beispielsweise aus Kunststoff, glasfaserverstärktem

Kunststoff, Metall oder Schaum, beispielsweise mittels Klebeband, Unterdruck, Klemmvorrichtungen oder Magnetkraft, aufgebracht und wie oben beschrieben graviert. Alternativ kann auch die plane Schicht bzw. der Schichtverbund wie oben beschrieben graviert werden. Optional wird während des Lasergravurvorgangs die laser-  
5 gravierbare Schicht mit einem Rundwascher oder einem Durchlaufwascher mit einem Reinigungsmittel zur Entfernung von Gravurrückständen gewaschen.

Auf die beschriebene Weise kann die Matrize als Negativmatrize oder als Positivmatrize hergestellt werden.

10 In einer ersten Variante weist die Matrize eine Negativ-Struktur auf, so dass die mit Folie (A) verbindbare Beschichtung direkt durch Auftragen eines flüssigen Kunststoffmaterials auf die Oberfläche der Matrize und anschließender Verfestigung des Polymers erhalten werden kann.

15 In einer zweiten Variante weist die Matrize eine Positiv-Struktur auf, so dass zunächst eine Negativ-Matrize durch Abformung von der laserstrukturierten Positivmatrize hergestellt wird. Von dieser Negativ-Matrize kann die mit einem flächigen Träger verbindbare Beschichtung anschließend durch Auftragen eines flüssigen Kunststoffmaterials auf die Oberfläche der Negativmatrize und anschließender Verfestigung des Kunststoffmaterials erhalten werden.

Vorzugsweise werden in die Matrize Strukturelemente mit Abmessungen im Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$  eingraviert. Die Strukturelemente können als Erhebungen oder Vertiefungen ausgebildet sein. Vorzugsweise haben die Strukturelemente eine einfache  
25 geometrische Form und sind beispielsweise Kreise, Ellipsen, Quadraten, Rauten, Dreiecken und Sterne. Die Strukturelemente können ein regelmäßiges oder unregelmäßiges Raster bilden. Beispiele sind ein klassisches Punktraster oder ein stochastisches Raster, beispielsweise ein frequenzmoduliertes Raster.

30 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung arbeitet man zur **Strukturierung** der Matrize mit Hilfe eines Lasers Nöpfchen in die Matrize ein, die eine mittlere Tiefe im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  aufweisen und einen Mittenabstand im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$ .

35 Beispielsweise kann man die Matrize so gravieren, dass sie „Nöpfchen“ (Vertiefungen) aufweist, welche einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 500  $\mu\text{m}$  an der Oberfläche der Matrize aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Durchmesser an der Oberfläche der Matrize 20 bis 250  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 30 bis 150  $\mu\text{m}$ . Der Abstand der  
40 Nöpfchen kann beispielsweise 10 bis 500  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 20 bis 200  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt bis 80  $\mu\text{m}$  betragen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist die Matrize vorzugsweise neben einer Oberflächen-Grobstruktur noch eine Oberflächen-Feinstruktur auf. Sowohl Grob- als auch Feinstruktur können durch Lasergravur erzeugt werden. Die Feinstruktur kann beispielsweise eine Mikrorauhigkeit mit einer Rauigkeitsamplitude im Bereich von 1 bis 30  $\mu\text{m}$  und einer Rauigkeitsfrequenz von 0,5 bis 30  $\mu\text{m}$  sein. Bevorzugt liegen die Dimensionen der Mikrorauhigkeit im Bereich von 1 bis 20  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 2 bis 15  $\mu\text{m}$  und besonders bevorzugt 3 bis 10  $\mu\text{m}$ .

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere IR-Laser. Es können aber auch Laser mit kürzeren Wellenlängen eingesetzt werden, vorausgesetzt der Laser weist eine ausreichende Intensität auf. Beispielsweise kann ein frequenzverdoppelter (532 nm) oder frequenzverdreifachter (355 nm) Nd-YAG-Laser eingesetzt werden, oder auch ein Excimer-Laser (z.B. 248 nm). Zur Lasergravur kann beispielsweise ein CO<sub>2</sub>-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden Laser mit einer Wellenlänge von 600 bis 2000 nm eingesetzt. Beispielsweise können Nd-YAG-Laser (1064 nm), IR-Diodenlaser oder Festkörperlaser eingesetzt werden. Besonders bevorzugt sind Nd/YAG-Laser. Die einzugravierende Bildinformation wird direkt aus dem Lay-Out-Computersystem zur Laserapparatur übertragen. Die Laser können entweder kontinuierlich oder gepulst betrieben werden.

Im Regelfall kann die erhaltene Matrize nach der Herstellung direkt eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann die erhaltene Matrize noch nachgereinigt werden. Durch einen solchen Reinigungsschritt werden losgelöste, aber eventuell noch nicht vollständig von der Oberfläche entfernte Schichtbestandteile entfernt. Im Regelfalle ist einfaches Behandeln mit Wasser, Wasser/Tensid, Alkoholen oder inerten organischen Reinigungsmitteln ausreichend, die vorzugsweise quellungsarm sind.

In einem weiteren Schritt bringt man eine wässrige Formulierung von Polymer auf die Matrize auf. Das Aufbringen kann vorzugsweise durch Aufsprühen erfolgen. Die Matrize sollte erwärmt sein, wenn man die Formulierung von Polymer aufbringt, beispielsweise auf Temperaturen von mindestens 80°C, bevorzugt mindestens 90°C. Das Wasser aus der wässrigen Formulierung von Polymer verdampft und bildet die Kapillaren in der sich verfestigenden Polymerschicht.

Unter wässrig wird im Zusammenhang mit der Polymerdispersion verstanden, dass sie Wasser enthält, aber weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, bevorzugt weniger als 1 Gew.-% organisches Lösungsmittel. Besonders bevorzugt lässt sich kein flüchtiges organisches Lösungsmittel nachweisen. Unter flüchtigen organischen Lösungsmitteln werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung solche organischen Lösungsmittel verstanden, die bei Normaldruck einen Siedepunkt von bis zu 200°C aufweisen.



In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält wässrige Polymerdispersion mindestens einen **Zusatz**, gewählt aus Pigmenten, Mattierungsmitteln, Lichtschutzmitteln, Flammenschutzmitteln, Antioxidantien, Antistatika, Antisoil, Antiknarz, Verdickungsmitteln, insbesondere Verdickungsmitteln auf Basis von Polyurethanen, und

5 Mikrohohlkugeln.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält wässrige Polymerdispersion insgesamt bis zu 20 Gew.-% an Zusätzen.

10 Wässrige Polymerdispersion kann außerdem ein oder mehrere organische **Lösemittel** enthalten. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol und insbesondere Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole und zweifach oder vorzugsweise einfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl veretherte Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ethyl-

15 englykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Dimethoxyethan, Methyltriethylenglykol („Methyltriglykol“) und Triethylenglykol-n-butylether („Butyltriglykol“).

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-, insbesondere

20 Polyurethandispersionen kein Propylencarbonat.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird Polymerschicht (C) aus einer wässrigen Polymerdispersion, bevorzugt Polyurethandispersion gebildet, die mindestens einen Vernetzer V enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung

25 enthalten wässrige Polymer-/Polyurethandispersionen zur Herstellung von Verbindungsschichten (B) und /oder Polymerschicht (C) 0,1 bis 5 Gew% von Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

Bevorzugte Vernetzer V sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische

30 Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretidione auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat. Bevorzugt handelt es sich nicht um blockierte Polyisocyanate sondern um Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen. Insbesondere bevorzugt enthält Vernetzer V keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen.

35 Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe, durch die die Polyisocyanate in wässrigen Systemen leichter dispergierbar werden.

Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe die entweder

40 anionisch ist oder mindestens Polyethergruppe die zumindest teilweise aus Ethylenoxid aufgebaut ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen geeignete Vernetzer V als 1 bis 80 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben, bevorzugt als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propan-diol-diacetat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen Polyisocyanat-Vernetzer V als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben.

In der Regel werden geeignete Vernetzer V der wässrigen Dispersionen von 1 Minute bis 10 Stunden vor der Verarbeitung der wässrigen Dispersion, das heißt dem Aufbringen der wässrigen Dispersion auf die Matrize der das Trägermaterial (A).

Es ist eines der überraschenden Ergebnisse, dass die Zugabe von Vernetzer V zu wässrigen Polymer-, insbesondere Polyurethandispersionen, in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat die optischen, haptischen und insbesondere Alterungseigenschaften der mehrschichtigen Verbundmaterialien gegenüber Materialien, bei deren Herstellung Härter in anderen Lösungsmitteln zugegeben wurde, verbessert.

Nach dem Aushärten der Polymerschicht (C) trennt man sie von der Matrize, beispielsweise durch Abziehen, und erhält einen Polymerfilm, der in erfindungsgemäßem mehrschichtigem Verbundsystem die Polymerschicht (C) bildet.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man die Matrize auch als Schutzschicht dienen lassen und erst nach der Herstellung des eigentlichen mehrschichtigen Verbundsystems entfernen.  
Schritt (b) kann man wie folgt durchführen.

Man bringt eine wässrige Dispersion mindestens eines organischen Klebstoffs auf Polymerfilm (C) und/oder Träger (A) auf und lässt das Wasser vollständig oder teilweise, bevorzugt vollständig, verdunsten. Bei der wässrigen Dispersion mindestens eines organischen Klebstoffs handelt es sich in der Regel um eine Polymerdispersion, bevorzugt um eine Polyurethandispersion.

Das Aufbringen von wässriger Klebstoff-Dispersion auf die Matrize kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen, insbesondere durch Aufsprühen, beispielsweise mit einer Sprühpistole, Rakeln oder Streichen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält wässrige Dispersion mindestens eines organischen Klebstoffs mindestens einen Zusatz, gewählt aus Pigmen-

ten, Mattierungsmitteln, Lichtschutzmitteln, Flammenschutzmitteln, Antioxidantien, Antistatika, Antisoil, Antiknarz, Verdickungsmitteln, insbesondere Verdickungsmitteln auf Basis von Polyurethanen, und Mikrohohlkugeln.

- 5 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die wässrige Dispersion mindestens eines organischen Klebstoffs insgesamt bis zu 20 Gew.-% an Zusätzen. Die wässrige Dispersion mindestens eines organischen **Klebstoffs** kann außerdem ein oder mehrere organische Lösemittel enthalten. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol und insbesondere Glykole,
- 10 Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole und zweifach oder vorzugsweise einfach mit C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkyl veretherte Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Dimethoxyethan, Methyltriethylenglykol („Methyltriglykol“) und Triethylenglykol-n-butylether
- 15 („Butyltriglykol“).

In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-, insbesondere Polyurethandispersionen kein Propylencarbonat.

- 20 In einer bevorzugten Ausführungsform wird die mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus einer wässrigen Klebstoffdispersion, in der Regel eine Polymerdispersion, bevorzugt Polyurethandispersion gebildet, die mindestens einen Vernetzer V enthält. In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-/Polyurethandispersionen zur Herstellung der mindestens einen Verbindungsschicht (B) 0,1 bis 5 Gew% von Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propan-
- 25 diol-diacetat.

- Bevorzugte Vernetzer V sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretidione
- 30 auf der Basis von Hexamethylendiisocyanat und/oder Isophorondiisocyanat. Bevorzugt handelt es sich nicht um blockierte Polyisocyanate sondern um Polyisocyanate mit freien Isocyanatgruppen. Insbesondere bevorzugt enthält Vernetzer V keine mit Blockierungsmitteln blockierten Isocyanatgruppen.

- 35 Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe, durch die die Polyisocyanate in wässrigen Systemen leichter dispergierbar werden.

- Besonders bevorzugte Polyisocyanate enthalten eine hydrophile Gruppe die entweder anionisch ist oder mindestens Polyethergruppe die zumindest teilweise aus Ethylen-
- 40 oxid aufgebaut ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen zur Herstellung der mindestens einen Verbindungsschicht (B) geeignete Vernetzer V als 1 bis 80 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben, bevorzugt als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen zur Herstellung der mindestens einen Verbindungsschicht (B) Polyisocyanat-Vernetzer V als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben.

In der Regel werden geeignete Vernetzer V der wässrigen Dispersionen von 1 Minute bis 10 Stunden vor der Verarbeitung der wässrigen Dispersion, das heißt dem Aufbringen der wässrigen Dispersion auf die Matrize der das Trägermaterial (A).

Es ist eines der überraschenden Ergebnisse, dass die Zugabe von Vernetzer V zu wässrigen Polymer-, insbesondere Polyurethandispersionen, in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat die optischen, haptischen und insbesondere Alterungseigenschaften der mehrschichtigen Verbundmaterialien gegenüber Materialien, bei deren Herstellung Härter in anderen Lösungsmitteln zugegeben wurde, verbessert.

In einem weiteren Arbeitsgang des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens bringt man vorzugsweise organischen Klebstoff auf Polymer-/Polyurethanfilm (C) und/oder Träger (A) auf, und zwar entweder vollflächig oder nicht vollflächig, beispielsweise in Form von Punkten oder Streifen. In einer Variante der vorliegenden Erfindung bringt man einen vorzugsweise organischen Klebstoff auf Polymerfilm (C) und einen vorzugsweise organischen Klebstoff auf Träger (A) auf, wobei sich die beiden Klebstoffe unterscheiden, beispielsweise durch einen oder mehrere Zusätze oder dadurch, dass es sich um chemisch verschiedene vorzugsweise organische Klebstoffe handelt. Anschließend verbindet man Polymerfilm (C) und Träger (A), und zwar so, dass die Schicht(en) von Klebstoff zwischen Polymer-/Polyurethanfilm (C) und Textil (A) zu liegen kommen. Man härtet den Klebstoff bzw. die Klebstoffe aus, beispielsweise thermisch, durch aktinische Strahlung oder durch Alterung, und erhält erfindungsgemäßes mehrschichtiges Verbundmaterial.

Zur Verbesserung der Haftung von Polymerschicht (C) mit den anderen Bestandteilen des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Verbundsystems kann man komprimieren, beispielsweise mit Hilfe eines Kalanders. Geeignete Anpressdrücke können im Bereich von 1 bis 20 bar liegen. Geeignete Anpressdauern können im Bereich von 10 bis 200

Sekunden liegen. Geeignete Anpresstemperaturen können im Bereich von 80 bis 140°C liegen.

- 5 Mehrschichtigen Verbundmaterialien, die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt worden sind, weisen angenehme optischen und haptische Eigenschaften auf und zeigen überraschend gute mechanische Eigenschaften wie Reibechtheiten, Knickechtheiten, Dauerfaltverhalten, Farbabriebverhalten, Trennkraft und Scheuerbeständigkeit. Insbesondere weisen sie überlegenen Alterungseigenschaften, insbesondere Heißlichtalterungseigenschaften auf.

10

### Beispiele

#### Beispiel 1: Herstellung Wässrige Polymer Formulierung 1 für Polymerschicht (C)

- 15 Die folgenden Komponenten wurden in der unten genannten Reihenfolge mit einem Labor-Rührer für 10 Minuten zusammengerrührt (siehe Tabelle 1):
1. 1000 g wässrige Polyurethan Dispersion (Gesamtfeststoffgehalt: 35,5% W/W), basierend auf aliphatischen Isocyanaten und Polyether/Polycarbonat mit einer Shore-A Härte von 55-60.
  - 20 2. 30 g wässrige Pigmentdispersion (Ruß) (10,0%W/W)
  3. 50 g Vernetzer: wasserdispergierbares polyfunktionelles Isocyanat (Basis Hexamethylendiisocyanat Polyisocyanurat, Oligomere in Lösungsmittel 70%W/W)

#### Beispiel 2: Herstellung Wässrige Polymer Formulierung 2 für Verbindungsschicht (B)

25

Die folgenden Komponenten wurden in der unten genannten Reihenfolge mit einem Labor-Rührer für 10 Minuten zusammengerrührt

1. 1000 wässrige Polymer Dispersion auf der Basis von Polyurethan sowie polymere Acrylsäureester/Acrylnitril (Gesamt: 40% W/W)
- 30 2. 30 g wässrige Pigmentdispersion (Ruß) (10,0%W/W)
3. 40 g Vernetzer: wasserdispergierbares polyfunktionelles Isocyanat (Basis Hexamethylendiisocyanat Polyisocyanurat, Oligomere in Lösungsmittel 70%W/W)

#### Beispiel 3 : Allgemeine Arbeitsvorschrift zum Herstellen eines Verbundmaterials

##### Schritt 1: Herstellung der Polymerschicht (C)

Die wässrige Polymer Formulierung 1 aus Beispiel 1 wurde innerhalb von 10 Sekunden einheitlich mit 85 - 115g/m<sup>2</sup> auf eine vorgeheizte (80-120°C), strukturierte Silikonmatrize, die auf ein Aluminiumblech der Dicke 1,5 mm geklebt war, gesprüht (Airless-Verfahren), und danach getrocknet.

40

##### Schritt 2: Herstellung der Polymerverbindungsschicht (B) auf Polymerschicht (C)

Die mit Polymerschicht (C) in Schritt 1 beschichtete und getrocknete Matrize wurde aufgeheizt auf 100°C und innerhalb von 60 Sekunden wie folgt mit der Polymerverbindungsschicht B beschichtet.

- 5 Die wässrige Polymer Formulierung 2 aus Beispiel 2 wurde innerhalb von 10 Sekunden einheitlich mit 85- 115g/m<sup>2</sup> auf die in Schritt 1. vorbeschichtete und vorgeheizte (80- 120°C), Silikon Matrize gesprüht (Airless-Verfahren), und danach getrocknet für 5 Sekunden. Die getrockneten Polymerschichten aus Schritt 1. und 2. wurden danach innerhalb 60 Sekunden mit einem Trägermaterial verbunden, (siehe Unten) um das
- 10 mehrschichtige Verbundmaterial (VM) herzustellen.

Schritt 3: Herstellung des mehrschichtigen Verbundmaterials mit einem Trägermaterial (A) + Polymerverbindungsschicht (B)

- 15 Das Trägermaterial (A) (gewebtes Polyester mit Schaumkaschierung) wurde vorbereitet mit einer gesprühten, einseitigen Polymerverbindungsschicht B (auf der Polyester-seite), die wie folgt von der wässrige Polymer Formulierung 2 aus Beispiel 2 erzeugt wurde.

- 20 Die wässrige Polymer Formulierung 2 aus Beispiel 2 wurde bei Raumtemperatur innerhalb von 10 Sekunden einheitlich mit 60- 85 g/m<sup>2</sup> auf das trockene Trägermaterial (A) gesprüht (Airless-Verfahren), und danach für 5 Sekunden getrocknet. Das getrocknete Trägermaterial (A) mit Polymerverbindungsschicht wurde direkt mit der Verbindungsschichtseite auf die in Schritt 1. und 2. vorbereitete Matrize gelegt, aufgeheizt (80- 110°C), für 20 Sekunden bei 3 bar verpresst, um das mehrschichtige Verbundmaterial
- 25 zu erzeugen.

- 30 Das mehrschichtige Verbundmaterial, zusammen mit der Matrize wurde auf eine Temperatur von < 40°C abgekühlt und das mehrschichtigen Verbundmaterial, (aus Polymerschicht C, Polymerverbindungsschicht B und Trägermaterial A), wurde von der Matrize abgelöst.

Versuchsvariante VM1 –VM 2

- 35 Die folgende mehrschichtigen Verbundmaterialien (VM1 – VM2) wurden gemäß Beispiel 3 hergestellt. Dabei wurde in allen Schritten als Vernetzer das gleiche Polyisocyanat auf Basis Hexamethylendiisocyanat Polyisocyanurat verwendet, jedoch in verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich Propylencarbonat für VM1 sowie in (Dipropylenglycoldimethylether + 1,2-Propandiol-diacetat im Massenverhältnis 42:58) für VM2.

Tabelle 1:Verwendete Materialien in Versuchen VM1 bis VM2

|                                 |  |
|---------------------------------|--|
| Mehrschichtiges Verbundmaterial | polyfunktionelles Isocyanat                            |
| VM1                             | Hexamethylendiisocyanat, Oligomere in Propylencarbonat |

|     |  |
|-----|--|
| VM2 | Hexamethylendiisocyanat, Oligomere in Dipropylenglycol-dimethylether + 1,2-Propandiol-diacetat 42:58 |
|-----|--|

Die Verbundmaterialien VM1 und VM2 wurden den in Tabelle genannten Tests unterzogen. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle 2.

5

Tabelle 2: Eigenschaften der Verbundmaterialien aus VM1 und VM2; Ergebnisse entsprechen soweit nicht anders angegeben Noten 1 bis 5, wobei 5= keine Beschädigung/Veränderung; 1 = starke Beschädigung

| Produkt  | VM1         | VM2         |
|--|-------------|-------------|
| Haptik 0-wert  | 5           | 5           |
| Haptik nach 3 Fach Belichtung (DIN 53360)                                      | 2-3         | 4           |
| Dauerfaltverhalten 100.000x (DIN 53351)  | 4-5         | 4-5         |
| Beschädigung nach 3 Fach Belichtung und 30.000x Dauerfaltverhalten (DIN 53351) | 3           | 4           |
| Trennkraft der Beschichtung [N/cm]<br>Längs/Quer (DIN 53357)                   | 13,8 / 15,0 | 14,4 / 13,9 |
| Scheuertest Martindale 20.000x (12kPa) (DIN EN ISO 12947-1) Probe / Gewebe     | 4-5 / 4-5   | 4-5 / 4-5   |
| Scheuertest Martindale 50.000x (12kPa) (DIN EN ISO 12947-1)                    | 4 / 4       | 4 / 4       |

10

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen Verbundmaterialien umfassend als Komponenten:
  - 5 (A) ein Trägermaterial
  - (B) gegebenenfalls mindestens eine Verbindungsschicht und
  - (C) eine Polymerschicht,
- 10 dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht (C) bildet,
- 15 gegebenenfalls mindestens einen organischen Klebstoff vollflächig oder partiell auf Trägermaterial (A) und/oder auf Polymerschicht (C) aufbringt und dann Polymerschicht (C) mit Trägermaterial (A) punktförmig, streifenartig oder flächig verbindet,
- 20 wobei Polymerschicht (C) und/oder mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus wässrigen Polymerdispersionen hergestellt werden, die mindestens einen Vernetzer V sowie 0.1 bis 5 Gew% mindestens eines Lösemittels ausgewählt aus Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat enthalten.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei Vernetzer V keine blockierten Polyisocyanate umfasst.
- 25 3. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei es sich bei Polymerschicht (C) um eine Polyurethanschicht handelt.
- 30 4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wässrigen Polymerdispersionen mindestens einen Vernetzer V enthalten, wobei der Vernetzer V der wässrigen Polyurethandispersion als 1 bis 80 Gew%ige Lösung des mindestens einen Vernetzers V in Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben wird.
- 35 5. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wässrigen Polymerdispersionen mindestens einen Vernetzer V enthalten, wobei der Vernetzer V der wässrigen Polymerdispersionen 1 Minute bis 10 Stunden vor dem Aufbringen der wässrigen Polymerdispersion auf die Matrize oder das Trägermaterial zugegeben wird.
- 40 6. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanschicht (C) Kapillaren aufweist, die über die gesamte Dicke der Polyurethanschicht (C) gehen.



- 5 7. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei Trägermaterialien (A) um Leder, Textilien, Kunstleder, Schaumstoffe, cellulosehaltige Materialien, Stein, Metallfolien, Kunststofffolien, Abstandsgewirke, oder Non-woven handelt.
8. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanschicht (C) eine Musterung aufweist.
- 10 9. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Polyurethanschicht (C) eine samtartige Erscheinung aufweist.
- 15 10. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Verbindungsschicht (B) um eine durchbrochene Schicht eines gehärteten organischen Klebstoffs handelt.
- 20 11. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyurethanschicht (C) mit Hilfe einer Silikonmatrize bildet.
- 25 12. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei der Silikonmatrize um eine mit Hilfe von Lasergravur strukturierte Silikonmatrize handelt.
- 30 13. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man zur Strukturierung der Matrize mit Hilfe eines Lasers Näpfchen in die Matrize einarbeitet, die eine mittlere Tiefe im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$  aufweisen und einen Mittenabstand im Bereich von 50 bis 250  $\mu\text{m}$ .

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2017/063410

|   |  |  |
|---|--|--|
| A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER   |  |  |
| INV.  | B32B5/18   | B32B7/12   |
|   | B32B15/04  | B32B23/00  |
|   | B32B27/18  | B32B3/26   |
|   |  | D06N3/00   |
|   |  | B32B7/14   |
|   |  | B32B27/40  |
|   |  | B32B9/00   |
|   |  | B32B15/08  |
|   |  | B32B23/08  |
|   |  | B32B9/02   |
|   |  | B32B27/08  |
|   |  | B32B27/06  |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC   |  |  |
| B. FIELDS SEARCHED  |  |  |
| Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)<br>B32B D06N  |  |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched   |  |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)<br>EPO-Internal, WPI Data  |  |  |
| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  |  |  |
| Category*   | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No.  |
| X,P   | WO 2016/177684 A1 (BASF SE [DE])<br>10 November 2016 (2016-11-10)<br>abstract; claims 1-11   | 1-13   |
| X   | -----<br>US 2011/120635 A1 (JOKISCH CARL [DE] ET<br>AL) 26 May 2011 (2011-05-26)   | 1  |
| A   | abstract; claims 1-18  | 2-13   |
| X   | -----<br>WO 2009/106496 A1 (BASF SE [DE]; JOKISCH<br>CARL [DE]; WEISER JUERGEN [DE]; RUDOLF<br>PETER [DE]) 3 September 2009 (2009-09-03) | 1  |
| A   | cited in the application<br>abstract; claims 1-21<br>paragraph [0218]  | 2-13   |
|   | -----<br>-/-   |  |
| <input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.   |  |  |
| * Special categories of cited documents :<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention<br>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone<br>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search<br><br>29 August 2017   |  | Date of mailing of the international search report<br><br>05/09/2017 |
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Authorized officer<br><br>Bergmans, Koen                             |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2017/063410

| C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |  |                       |
|--|--|-----------------------|
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages   | Relevant to claim No. |
| X  | EP 2 765 147 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY<br>CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE])<br>13 August 2014 (2014-08-13)                                  | 1                     |
| A  | abstract; claims 1-15<br>paragraph [0031]<br>-----   | 2-13                  |
| A  | EP 2 708 564 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY<br>CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE])<br>19 March 2014 (2014-03-19)<br>abstract; claims 1-15<br>----- | 1-13                  |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2017/063410

| Patent document<br>cited in search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date   |
|---|---------------------|----------------------------|---|
| WO 2016177684                             | A1                  | 10-11-2016                 | NONE  |
| US 2011120635                             | A1                  | 26-05-2011                 | CN 102099184 A 15-06-2011<br>EP 2303569 A1 06-04-2011<br>JP 5529863 B2 25-06-2014<br>JP 2011527955 A 10-11-2011<br>US 2011120635 A1 26-05-2011<br>WO 2010007042 A1 21-01-2010   |
| WO 2009106496                             | A1                  | 03-09-2009                 | BR PI0908080 A2 25-08-2015<br>CN 101959679 A 26-01-2011<br>EP 2247441 A1 10-11-2010<br>JP 5717449 B2 13-05-2015<br>JP 2011513086 A 28-04-2011<br>KR 20100121682 A 18-11-2010<br>MX 339394 B 25-05-2016<br>US 2010310822 A1 09-12-2010<br>WO 2009106496 A1 03-09-2009<br>ZA 201006810 B 28-12-2011 |
| EP 2765147                                | A1                  | 13-08-2014                 | NONE  |
| EP 2708564                                | A1                  | 19-03-2014                 | NONE  |

|   |  |   |
|---|--|---|
| A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES   |  |   |
| INV.  | B32B5/18   | B32B7/12  |
|   | B32B15/04  | B32B23/00   |
|   | B32B27/18  | B32B3/26  |
|   |  | B32B7/14  |
|   |  | B32B27/40   |
|   |  | D06N3/00  |
|   |  | B32B9/00  |
|   |  | B32B15/08   |
|   |  | B32B23/08   |
|   |  | B32B9/02  |
|   |  | B32B27/08   |
|   |  | B32B27/06   |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC   |  |   |
| B. RECHERCHIERTE GEBIETE  |  |   |
| Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  |  |   |
| B32B D06N   |  |   |
| Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen   |  |   |
| Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)   |  |   |
| EPO-Internal, WPI Data  |  |   |
| C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN   |  |   |
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr.                                  |
| X, P  | WO 2016/177684 A1 (BASF SE [DE])<br>10. November 2016 (2016-11-10)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1-11<br>-----   | 1-13  |
| X   | US 2011/120635 A1 (JOKISCH CARL [DE] ET AL) 26. Mai 2011 (2011-05-26)  | 1   |
| A   | Zusammenfassung; Ansprüche 1-18<br>-----   | 2-13  |
| X   | WO 2009/106496 A1 (BASF SE [DE]; JOKISCH CARL [DE]; WEISER JUERGEN [DE]; RUDOLF PETER [DE]) 3. September 2009 (2009-09-03)<br>in der Anmeldung erwähnt | 1   |
| A   | Zusammenfassung; Ansprüche 1-21<br>Absatz [0218]<br>-----  | 2-13  |
|   | -/-  |   |
| <input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> Siehe Anhang Patentfamilie  |  |   |
| * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :<br>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist<br>"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)<br>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht<br>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist<br>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist<br>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden<br>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist<br>"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist |  |   |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche   |  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts |
| 29. August 2017   |  | 05/09/2017  |
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde<br>Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016  |  | Bevollmächtigter Bediensteter<br><br>Bergmans, Koen |

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN |  |                    |
|---|--|--------------------|
| Kategorie*  | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
| X   | EP 2 765 147 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY<br>CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE])<br>13. August 2014 (2014-08-13)   | 1                  |
| A   | Zusammenfassung; Ansprüche 1-15<br>Absatz [0031]<br>-----  | 2-13               |
| A   | EP 2 708 564 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY<br>CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE])<br>19. März 2014 (2014-03-19)<br>Zusammenfassung; Ansprüche 1-15<br>----- | 1-13               |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063410

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 2016177684                                      | A1                            | 10-11-2016                        | KEINE                         |
| US 2011120635                                      | A1                            | 26-05-2011                        | CN 102099184 A 15-06-2011     |
|  |                               | EP 2303569 A1 06-04-2011          |                               |
|  |                               | JP 5529863 B2 25-06-2014          |                               |
|  |                               | JP 2011527955 A 10-11-2011        |                               |
|  |                               | US 2011120635 A1 26-05-2011       |                               |
|  |                               | WO 2010007042 A1 21-01-2010       |                               |
| WO 2009106496                                      | A1                            | 03-09-2009                        | BR PI0908080 A2 25-08-2015    |
|  |                               | CN 101959679 A 26-01-2011         |                               |
|  |                               | EP 2247441 A1 10-11-2010          |                               |
|  |                               | JP 5717449 B2 13-05-2015          |                               |
|  |                               | JP 2011513086 A 28-04-2011        |                               |
|  |                               | KR 20100121682 A 18-11-2010       |                               |
|  |                               | MX 339394 B 25-05-2016            |                               |
|  |                               | US 2010310822 A1 09-12-2010       |                               |
|  |                               | WO 2009106496 A1 03-09-2009       |                               |
|  |                               | ZA 201006810 B 28-12-2011         |                               |
| EP 2765147   | A1                            | 13-08-2014                        | KEINE                         |
| EP 2708564   | A1                            | 19-03-2014                        | KEINE                         |