

(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; Schliffkopfstr. 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,

(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.

Neue Verfahren zur Herstellung vom 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.

WO 2009/106496, WO 2009/106498, WO 2009/106499, WO 2009/106500,
10 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 Verbindungs- schicht (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 Verbindungs- schicht (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 Blockierungs- mitteln 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 μm bis 2 mm, bevorzugt 100 μm bis zu 500 μm .

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 solche aus Aluminium.

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

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist flächiges Substrat (A) einen E-Modul im Bereich von 200 bis 5000 N/mm², bestimbar beispielsweise nach DIN 53455. Geeignet sind insbesondere flächige Substrate mit einem E-Modul im Bereich von 200 bis 1000 N/mm², die beispielsweise überwiegend Polyethylen (HDPE oder 25 LDPE) enthalten, im Bereich von 1000 bis 3500 N/mm², die beispielsweise überwiegend Hart-PVC enthalten, oder im Bereich von 4000 bis 4500 N/mm², 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, Schlagzähmodifizern, Stabilisatoren, Farbmitteln, Füllstoffen, Verstärkungsstoffen 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, Polyestertermischgewebe, Polyamidmischgewebe, Polyacrylnitril,

5 Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polyolefine wie beispielsweise Polyethylen und Polypropylen, Polyvinylchlorid, weiterhin Polyestertermikrofasern 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-

10 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.

15 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.

20 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 zu-

25 nächst 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

30 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.

35 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.

40 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/m² aufweisen, bevorzugt sind 50 bis 300 g/cm².

- 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 Verbindungs-
schicht (B) um eine punktförmig, streifenförmig oder gitterförmig, beispielsweise in
Form von Rauten, Rechtecken, Quadraten oder einer Bienenwabenstruktur aufge-
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 Verbindungs-
schicht (B) um eine Schicht eines gehärteten organischen Klebstoffs, beispielsweise
20 auf Basis von Polyvinylacetat, Polyacrylat oder insbesondere Polyurethan, vorzugswei-
se 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 Ver-
bindungsschicht (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 erfindungsge-
mäßes Verbundsystem keine Verbindungsschicht (B).

40 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann Verbindungsschicht (B), wie
auch Schicht (C), optional ein oder mehrere Additive enthalten, beispielsweise ein oder
mehrere Flamschutzmittel 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.

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

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

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

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

25

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

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

35

Bevorzugte Lichtschutzmittel sind HALS Verbindungen.

In einer bevorzugten Ausführungsform wird die mindestens eine Verbindungsschicht (B) aus einer wässrigen Dispersion eines organischen Klebstoffs gebildet, bevorzugt
40 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 Uretidine 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 Matrize 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.

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

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 Copolymeren, 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-10 Butylstyrol, Alkoxystyrol 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 Styrol-Substituenten.

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

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

35

Die Styrol Homo- oder Copolymeren 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

5 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 R^1 für Wasserstoff oder Methyl steht und R^2 für einen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 40 C-Atomen steht, der auch durch Fluor, Hydroxy, C₁₋₄-Alkylamino, C₁₋₄-Alkoxy, Carbonyl-Gruppen sowie Polyethergruppen substituiert sein kann, bevorzugt hat R^2 1 bis 10 C-Atome, besonders bevorzugt ist R^2 Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, tert-Butyl, Hexyl, Ethylhexyl;

2) Acrylsäureamid, Methacrylamid und deren Derivate,

20 3) Styrol und substituierte Styrole wie alpha-Methylstyrol,

4) Acrylnitril,

5) Vinylester wie Vinylacetat, Vinylpropionat,

6) Ungesättigte Dicarbonsäuren wie Crotonsäure, Haconsäure oder Maleinsäure-anhydrid, und/oder

25 7) Olefine wie Ethylen.

Geeignete Binder sind auch Mischungen von Polyacrylat- und Polyurethan-

Dispersionen oder Dispersionen, die durch Ppropfung von Acrylatcomonomeren auf Polyurethan-Dispersionen (PUR-PAC-Hybride) erhalten werden, mit der Maßgabe,

30 dass sie eine zur Herstellung von Grundierungen angemessene Harte Shore A aufweisen und ggf. mit üblichen Vernetzern vernetzbar oder selbstvernetzend sind.

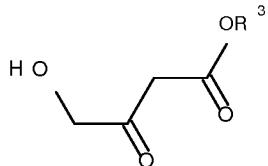
In einer bevorzugten Ausführungsform enthalten geeignete Polyacrylate keine Comonomere einpolymerisiert, die bei Einwirkung von Temperaturen im Bereich von 100 bis

35 250°C Formaldehyd abspalten können wie zum Beispiel N-Methyol(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-Methyol(meth)acrylamid. Geeignete Polyacrylate werden vorzugsweise durch radikalische Copolymerisation von mindestens zwei Comonomeren erhalten, von denen mindestens eines gewählt wird aus

40 (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylaten, beispielsweise (Meth)acrylsäure-C₁-C₂₀-alkylestern, bevorzugt (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-alkylestern, und die vorzugsweise min-

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, ω -C₂-C₁₀-Hydroxy-alkyl(meth)acrylat oder

5 (Meth)acrylsäureester von Alkoholen der allgemeinen Formel I



einpolymerisiert enthalten, wobei

R³ gewählt wird aus verzweigtem und vorzugsweise unverzweigtem C₁-C₁₀-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 C₁-C₄-Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl und n-Butyl.

15 Als Poly(meth)acrylate im Sinne der vorliegenden Erfindung seien weiterhin Copolymeren von einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylestern von (Meth)acrylsäure genannt, die beispielsweise (Meth)acrylsäure, Glycidyl(meth)acrylat oder C₂-C₁₀-Hydroxyalkyl(meth)-acrylat und gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Comonomere einpolymerisiert enthalten können. Als weitere Comonomere seien beispielhaft Vinylaromaten wie

20 α -Methylstyrol, para-Methylstyrol und insbesondere Styrol, weiterhin (Meth)acrylamid, Vinylchlorid, (Meth)acrylnitril genannt.

Beispiele für besonders geeignete C₁-C₁₀-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 ω -Hydroxy-C₂-C₁₀-alkylenester von (Meth)acrylsäure sind insbesondere ω -Hydroxy-C₂-C₁₀-(meth)acrylate wie 6-Hydroxyhexyl(meth)-acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat, 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat und insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat.

In einer bevorzugten Variante werden geeignete Polyacrylate aus solchen Poly(meth)-acrylaten gewählt, die Copolymeren von einem oder mehreren C₁-C₁₀-Alkylestern von

35 (Meth)acrylsäure und (Meth)acrylsäure und mindestens ein Comonomer, gewählt aus Glycidyl-(meth)acrylat und C₂-C₁₀-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. Besonders geeignete Amine sind beispielsweise tertiäre Amine, z.B. $(C_1\text{-}C_4\text{-Alkyl})_3N$, 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 Copolymeren 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 Copolymeren aus Vinylidenchlorid mit (Meth)Acrylsäureestern. Derartige Produkte werden zum Beispiel unter dem Handelsnamen Diofan® vertrieben.
- 20 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.
- 25 Geeignete Polyvinylchloriddispersionen sind zum Beispiel unter den Handelsnamen SolVin® oder Diofan® kommerziell erhältlich.
- 30 **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.
- 35 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 Epoxyharze 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-Xylenidiamin (MXDA),

10 Isophorondiamin (IPDA), Diethylentriamin (DETA), Triethylentetraamin (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 Hydrophilieelemente einer Härterstruktur sind zum Beispiel nichtionische Polyethylen/propylenglykol-Elemente 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, Waterpoxy® von der 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 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

10 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.

15 Im Unterschied zu Typ I-Systemen benötigen die emulgierten, höhermolekularen Festharze der Type II-Systeme Koaleszensmittel 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

25 Polyisocyanaten.

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.

Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane (PU) dargelegt werden. Die bei der Herstellung

40 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 Oktamethylendiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-di-isocyanat-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 (HxDI), 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-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylen-diisocyanat (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 Hexamethylendiisocyanat (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 Polycarbonatdiele, 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 Poliurethan (PU1).

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

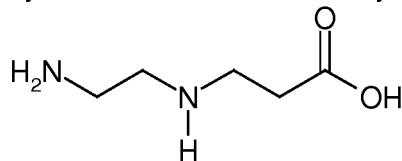
Als Polyesterdiele sind solche zu nennen, die sich durch Polykondensation von mindestens einem primären Diol, vorzugsweise mindestens einen primären aliphatischen Diol, beispielsweise Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol oder besonders bevorzugt 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (als Isomerengemisch) oder Mischungen von mindestens zwei der vorstehend genannten Diele 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 eingesetzter 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 20 1,1-Dimethylolbutansäure, 1,1-Dimethylolpropionsäure oder



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 Dekaalkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen pro Molekül, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wo- 30 men pro Molekül, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen an Kettenverlängerungsmitteln (iii) eingesetzt werden können.

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-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan („DABCO“) und ähnliche tertiäre Amine, sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)- acetylacetat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat,
- 5 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, Anti-blockmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, beispielsweise Füllstoffe auf Basis von Nanopartikeln, insbesondere Füllstoffe auf Basis von 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.
- 25 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 Hydrat. 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 20 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 Isocyanaten 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
- 35 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. 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 5 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 10 (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. 15

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 An- 20 teile 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.

25 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 30 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.

35 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.

40 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 cm² auf. In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die Kapillaren einen mittleren Durchmesser im Bereich von 0,005 bis 0,05 mm,
- 5 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
- 10 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/cm²·h liegen, gemessen nach DIN 53333. So ist es möglich,
- 15 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
- 30 Durchmesser aufweisen. In einer besonderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben die Härchen eine kegelförmige Form.
- 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
- 35 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.
- 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 Verbindungsenschichten (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 Uretdione 10 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 15 leichter dispergierbar werden. 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 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.

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 Matrize der das Trägermaterial (A).

35 Das erfindungsgemäße **Verfahren** wird üblicherweise 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 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 40 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 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 $O\text{-Si}(R^1R^2)_2O$ -Gruppen pro Molekül aufweist. Dabei sind R^1 und – so vorhanden – R^2 verschieden oder vorzugsweise gleich und gewählt aus organischen Gruppen und bevorzugt $C_1\text{-}C_6$ -Alkyl, insbesondere Methyl.

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 (thermisch), 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
20 auf die Oberfläche der Negativmatrize und anschließender Verfestigung des Kunststoffmaterials erhalten werden.

25

Vorzugsweise werden in die Matrize Strukturelemente mit Abmessungen im Bereich von 10 bis 500 µm eingraviert. Die Strukturelemente können als Erhebungen oder Vertiefungen ausgebildet sein. Vorzugsweise haben die Strukturelemente eine einfache geometrische Form und sind beispielsweise Kreise, Ellipsen, Quadranten, 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 Näpfchen in die Matrize ein, die eine mittlere Tiefe im Bereich von 50 bis 250 µm aufweisen und einen Mittenabstand im Bereich von 50 bis 250 µm.

35

Beispielsweise kann man die Matrize so gravieren, dass sie „Näpfchen“ (Vertiefungen) aufweist, welche einen Durchmesser im Bereich von 10 bis 500 µm an der Oberfläche der Matrize aufweisen. Vorzugsweise beträgt der Durchmesser an der Oberfläche der Matrize 20 bis 250 µm und besonders bevorzugt 30 bis 150 µm. Der Abstand der
40 Näpfchen kann beispielsweise 10 bis 500 µm, vorzugsweise 20 bis 200 µm, besonders bevorzugt bis 80 µm 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 Mikrorauigkeit mit einer Rauhigkeitsamplitude im Bereich 5 von 1 bis 30 µm und einer Rauhigkeitsfrequenz von 0,5 bis 30 µm sein. Bevorzugt liegen die Dimensionen der Mikrorauigkeit im Bereich von 1 bis 20 µm, besonders bevorzugt 2 bis 15 µm und besonders bevorzugt 3 bis 10 µm.

Zur Lasergravur eignen sich insbesondere IR-Laser. Es können aber auch Laser mit 10 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 CO₂-Laser mit einer Wellenlänge von 10640 nm eingesetzt werden. Besonders bevorzugt werden 15 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.

20 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.

35 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, Flammeschutzmitteln, 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 C₁-C₄-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 („Butyltriglykol“).

15 20 In einer Ausführungsform der Erfindung enthalten wässrige Polymer-, insbesondere Polyurethandispersionen kein Propylencarbonat.

25 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.

30 Bevorzugte Vernetzer V sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretdione 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.

40 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-Propan-diol-5 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.

10

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).

15

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.

20

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.

25

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.

30

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.

40

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 C₁-C₄-Alkyl veresterte 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 („Butyltriglykol“).
- 15

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 Verbindungs-
- 25 schicht (B) 0,1 bis 5 Gew% von Dipropylenglycoldimethylether und/oder 1,2-Propanediol-diacetat.

- 30 Bevorzugte Vernetzer V sind zum Beispiel Polyisocyanate, insbesondere aliphatische Polyisocyanate, wie zum Beispiel Isocyanurate, Biurete, Allophanate oder Uretidine 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.

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

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden den wässrigen Polymer/Polyurethandispersionen zur Herstellung der mindestens einen Verbindungs-
schicht (B) geeignete Vernetzer V als 1 bis 80 Gew%ige Lösung in Dipropylenglycol-
dimethylether und/oder 1,2-Propandiol-diacetat zugegeben, bevorzugt als 30 bis
5 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 Verbindungs-
schicht (B) Polyisocyanat-Vernetzer V als 30 bis 75 Gew%ige Lösung in Dipropyl-
10 englycoldimethylether 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 Aufbrin-
15 gen 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 insbesonde-
20 re Alterungseigenschaften der mehrschichtigen Verbundmaterialien gegenüber Materialien, bei deren Herstellung Härter in anderen Lösungsmitteln zugegeben wurde, ver-
bessert.

In einem weiteren Arbeitsgang des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens bringt man
25 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 organi-
nischen Klebstoff auf Träger (A) auf, wobei sich die beiden Klebstoffe unterscheiden,
30 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
35 Strahlung oder durch Alterung, und erhält erfindungsgemäßes mehrschichtiges Ver-
bundmaterial.

Zur Verbesserung der Haftung von Polymerschicht (C) mit den anderen Bestandteilen
des erfindungsgemäßen mehrschichtigen Verbundsystems kann man komprimieren,
40 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 Heißlichtalterungsgeigenschaften 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 zusammengerührt (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: wasserdispersierbares 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 zusammengerührt

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: wasserdispersierbares 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/m² auf eine vorgeheizte (80-120°C), strukturierte Silikonmatrix, die auf ein Aluminiumblech der Dicke 1,5 mm geklebt war, gesprührt (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/m² auf die in Schritt 1. vorbeschichtete und vorgeheizte (80-120°C), Silikon Matrize gesprührt (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 Polyesterseite), 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/m² auf das trockene Trägermaterial (A) gesprührt (Airless-Verfahren), und danach für 5 Sekunden getrocknet. Das getrocknete Trägermaterial (A) mit Polymerverbindungsschicht wurde direkt mit der Verbindungsseiteseite 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

- 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] 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,

dadurch gekennzeichnet, dass man mit Hilfe einer Matrize eine Polymerschicht
10 (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,

15 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
20 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.

4. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, wobei die wässrigen Polymerdispersionen mindestens einen Vernetzer V enthalten, wobei der
30 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.

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.
5
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.
11. Verfahren nach mindestens einem der vorstehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass man Polyurethanschicht (C) mit Hilfe einer Silikonmatrize bildet.
20
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.
- 25 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 µm aufweisen und einen Mittenabstand im Bereich von 50 bis 250 µm.
- 30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2017/063410

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER				
INV.	B32B5/18	B32B7/12	B32B7/14	B32B9/00
	B32B15/04	B32B23/00	B32B27/40	B32B15/08
	B32B27/18	B32B3/26	D06N3/00	B32B23/08

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)

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)

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]) 10 November 2016 (2016-11-10) abstract; claims 1-11 -----	1-13
X	US 2011/120635 A1 (JOKISCH CARL [DE] ET AL) 26 May 2011 (2011-05-26) abstract; claims 1-18 -----	1
A	WO 2009/106496 A1 (BASF SE [DE]; JOKISCH CARL [DE]; WEISER JUERGEN [DE]; RUDOLF PETER [DE]) 3 September 2009 (2009-09-03) cited in the application abstract; claims 1-21 paragraph [0218] -----	2-13
A	----- -/-	1 2-13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "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)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
29 August 2017	05/09/2017
Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer 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 CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE]) 13 August 2014 (2014-08-13) abstract; claims 1-15 paragraph [0031] -----	1
A		2-13
A	EP 2 708 564 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE]) 19 March 2014 (2014-03-19) abstract; claims 1-15 -----	1-13
2		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2017/063410

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

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063410

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES				
INV.	B32B5/18	B32B7/12	B32B7/14	B32B9/00
	B32B15/04	B32B23/00	B32B27/40	B32B15/08
	B32B27/18	B32B3/26	D06N3/00	B32B23/08

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte 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]) 10. November 2016 (2016-11-10) Zusammenfassung; Ansprüche 1-11 -----	1-13
X	US 2011/120635 A1 (JOKISCH CARL [DE] ET AL) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Zusammenfassung; Ansprüche 1-18 -----	1
A	WO 2009/106496 A1 (BASF SE [DE]; JOKISCH CARL [DE]; WEISER JUERGEN [DE]; RUDOLF PETER [DE]) 3. September 2009 (2009-09-03) in der Anmeldung erwähnt Zusammenfassung; Ansprüche 1-21 Absatz [0218] -----	2-13
A	----- -/-	2-13

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"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)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"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

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher 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

"&" 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 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Bevollmächtigter Bediensteter Bergmans, Koen
--	---

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063410

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 CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE]) 13. August 2014 (2014-08-13) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15 Absatz [0031] -----	1
A	EP 2 708 564 A1 (MOMENTIVE SPECIALTY CHEMICALS RES BELGIUM SA [BE]) 19. März 2014 (2014-03-19) Zusammenfassung; Ansprüche 1-15 -----	2-13
A		1-13
2		

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2017/063410

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der 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		