



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 311 165**

51 Int. Cl.:  
**H01B 1/22** (2006.01)  
**C09D 5/24** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04764053 .7**  
96 Fecha de presentación : **12.08.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1654739**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.05.2006**

54 Título: **Preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad.**

30 Prioridad: **13.08.2003 DE 103 37 253**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.02.2009**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.02.2009**

73 Titular/es: **Benecke-Kaliko AG.**  
**Beneckeallee 40**  
**30419 Hannover, DE**

72 Inventor/es: **Ritter, Wolfgang y**  
**Schneider, Manfred**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 311 165 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

# ES 2 311 165 T3

## DESCRIPCIÓN

Preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad, y a las estructuras planas obtenidas según este procedimiento.

10 La invención se refiere también al uso de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad para el apantallamiento de campos electromagnéticos y/o radiación electromagnética, particularmente de campos electromagnéticos de alta frecuencia en intervalos de frecuencia superiores a 10 MHz, y especialmente superiores a 100 MHz.

15 Los campos electromagnéticos se forman notoriamente cuando fluye una corriente eléctrica o cuando existe una tensión eléctrica. Particularmente los campos de alta frecuencia como, por ejemplo, en emisoras de televisión, radio o radio telegráficas, instalaciones de radio móviles e instalaciones de EDV representan en muchos sentidos una carga medioambiental de primer orden. Por ejemplo, los campos electro-magnéticos externos (campos perturbadores) pueden producir perturbaciones en instrumentos electrónicos de medida, instalaciones de telecomunicación, antenas, ordenadores, microprocesadores, aparatos electrónicos para la navegación de barcos y aviones o, en general, en aparatos eléctricos y electrónicos, cuyo funcionamiento se basa en principios electromagnéticos, con efectos parcialmente graves. En este contexto representa también un aspecto importante la protección de aparatos electrónicos frente a daños causados por campos extremos, como se producen en los rayos. Otro punto de vista es la seguridad de audición en aparatos EDV, por ejemplo, en pantallas de ordenador, ya que la elaboración y visualización de datos en estos aparatos produce ella misma campos electromagnéticos, que pueden ser escuchados y utilizados por un tercero no autorizado, por medio de aparatos de recepción adecuados. Además se sospecha que en los seres vivos, que están expuestos regularmente o durante prolongados periodos de tiempo a campos electro-magnéticos, se producen alteraciones de la salud. El apantallamiento de campos electromagnéticos se requiere por tanto en muchos ámbitos civiles como la medicina, la industria del automóvil, en instalaciones de oficina, domésticas o industriales, instalaciones de telecomunicación y de EDV, así como en el ámbito militar, tanto para protección de personas como de objetos.

30 El apantallamiento de campos electromagnéticos utiliza el conocido efecto Faraday. Así, los objetos que deben ser protegidos de campos electromagnéticos deben frecuentemente estar rodeados de mallas metálicas, chapas metálicas u hojas metálicas en el sentido de jaulas de Faraday. De forma similar se pueden apantallar fuentes de campos electromagnéticos. Estos apantallamientos, sin embargo, son usualmente rígidos y por tanto se incorporan en los aparatos a proteger y/o apantallar.

35 Para muchos fines se necesitan apantallamientos flexibles. Aquí se ofrecen en principio tejidos conductores de la electricidad o materiales planos comparables como el cuero y hojas de plástico, que son flexibles por naturaleza, y por ello se pueden usar por ejemplo como ropas protectoras, cubiertas protectoras para aparatos o para el apantallamiento de espacios o ventanas en forma de cortinas, tapetes o tabiques. Los tejidos conductores de la electricidad conocidos hasta ahora deben su conductividad a hilos metálicos, preferiblemente de cobre o hilos de cobre recubiertos de plata, que se entretrejen en el tejido. Para conservar la flexibilidad del tejido, los hilos usados deben ser muy finos. El inconveniente de estos tejidos es su preparación relativamente costosa y por tanto cara. Además existe un interés reforzado en equipar complementariamente estos tejidos u otras estructuras flexibles con conductividad eléctrica. Esto tendría la ventaja de que el equipo protector, por ejemplo, de hilos y/o materiales de fibra, proporcionaría diferentes procedimientos de fabricación.

45 La solicitud de patente europea EPA-1284278 describe composiciones para la preparación de recubrimientos conductores de la electricidad de materiales vehículo flexibles, que contienen como componente conductor de la electricidad un polvo con morfología de núcleo y corteza, en el que la corteza es un metal precioso, por ejemplo, plata. Estas composiciones se aplican totalmente planos sobre el tejido vehículo. De esta forma se obtienen tejidos que presentan conductividad eléctrica. La cantidad requerida de vehículo de polvo que contiene metal precioso para alcanzar un apantallamiento eficaz de campos electromagnéticos es comparativamente grande. Además es desventajosa la empuñadura rígida que presentan los tejidos así equipados.

55 La presente invención tiene por tanto como objeto elaborar un procedimiento para la preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad, como tejidos o cuero, que supere los inconvenientes descritos anteriormente del estado de la técnica. De forma particular la carga de metal precioso debe ser menor, sin influir negativamente sobre las propiedades eléctricas de la estructura plana. Las estructuras planas deben permitir un apantallamiento eficaz de campos electromagnéticos de alta frecuencia, especialmente de campos electro-magnéticos en el intervalo de frecuencia de 100 MHz hasta 10 GHz. Estas propiedades no se deben perder tampoco con el esfuerzo mecánico. Además el material flexible, especialmente en el caso de tejidos vehículo, debe presentar un asimiento suave.

65 Este objeto se pudo alcanzar de forma sorprendente por medio de un procedimiento en el que se introduce una composición polimérica acuosa, que forma una película que contiene:

- i. un aglutinante B, comprendiendo al menos un polímero formador de película, y

## ES 2 311 165 T3

ii. al menos un polvo P de partículas finas, no formador de película, con morfología de núcleo-corteza, en el que el material formador de corteza comprende al menos un metal precioso o una aleación que comprende predominantemente al menos un metal precioso,

5 en el que la relación de pesos del aglutinante B al polvo P se encuentra en el intervalo de 1,5:1 hasta 1:20, en forma de un patrón en forma de red sobre la superficie de un vehículo plano flexible, no conductor de la corriente eléctrica. Las zonas del patrón en forma de red recubiertas con la composición polimérica constituyen en él de 10 a 60%, preferiblemente de 15 a 50%, y especialmente de 20 a 40% de la superficie total del patrón.

10 Por tanto es objeto de la presente invención el procedimiento aquí descrito para la preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad. También es objeto de la invención la estructura plana, flexible, conductora de la electricidad así obtenida.

15 La composición polimérica acuosa se aplica de acuerdo con la invención como un patrón en forma de red sobre un vehículo flexible no conductor de la electricidad y así transfiere a este vehículo las propiedades eléctricas y/o electromagnéticas deseadas. Por patrón en forma de red se entiende un patrón formado por una multiplicidad de líneas, en el que las líneas se cortan en una multiplicidad de puntos. Las líneas pueden ser rectas o curvadas, en las que la curvatura puede ser regular o irregular. De acuerdo con la invención se prefieren patrones en forma de red en los que un primer haz de líneas, en el que las líneas preferiblemente son paralelas en forma de aproximación, se cruza  
20 con un segundo haz de líneas paralelas, es decir, las líneas del primer haz de líneas se cortan con las líneas del segundo haz de líneas en una multiplicidad de puntos. El concepto de línea no debe entenderse aquí en un sentido estrictamente matemático, sino que designa una estructura de tipo lineal con una anchura definida, que en lo sucesivo también se puede designar como bandas. De acuerdo con la invención se prefiere que las líneas del patrón sean rectas, es decir, no o muy poco curvadas. El ángulo que forman las líneas del primer haz de líneas con las del segundo haz de líneas  
25 alcanza preferiblemente  $90^\circ \pm 20^\circ$ , especialmente  $90^\circ \pm 10^\circ$  y muy especialmente  $90^\circ \pm 5^\circ$ .

La anchura y la separación de las líneas que forman el patrón en forma de red están determinadas una con otra de forma que la zona cubierta por la estructura en forma de líneas comprenda de 10 a 60%, particularmente de 15 a 50% y más especialmente de 20 a 40% de la superficie total del patrón.

30 Para las propiedades eléctricas de la estructura plana de acuerdo con la invención ha demostrado ser ventajoso que la anchura de malla y/o el retículo del patrón en forma de red se encuentren en el intervalo de 0,5 a 5 cm, y especialmente en el intervalo de 1 a 3 cm.

35 Preferiblemente la anchura de las líneas es en promedio 0,5 mm, preferiblemente al menos 1 mm, frecuentemente no más de 5 mm, preferiblemente no más de 3 mm y especialmente de 1 a 3 mm. La anchura de malla y/o el retículo del patrón en forma de red es la distancia media que incluye dos puntos de corte adyacentes de dos líneas unidos por una línea. En caso de patrones en forma de red formados por dos haces de líneas paralelas que se cortan, la anchura de malla es la distancia media de las líneas paralelas una a otra, donde se toma como referencia la distancia de centro a centro de dos líneas vecinas (bandas).

40 La relación de anchura de línea a anchura de malla se encuentra preferiblemente en el intervalo de 1:3 a 1:15, y de forma particular en el intervalo de 1:5 a 1:10.

45 Para la creación del patrón de acuerdo con la invención se aplica la composición polimérica por regla general en una cantidad de al menos  $5 \text{ g/m}^2$ , preferiblemente de 5 a  $50 \text{ g/m}^2$  y de forma particular de 10 a  $40 \text{ g/m}^2$ , y especialmente de 10 a  $30 \text{ g/m}^2$  de capa seca, es decir, referido a la materia sólida de la composición sobre el vehículo plano. La porción de polvo P se encuentra preferiblemente en el intervalo de 2 a  $25 \text{ g/m}^2$ , de forma particular en el intervalo de 5 a  $20 \text{ g/m}^2$ .

50 Para las propiedades eléctricas es relevante el polvo P. Aquí se trata de un material de partícula fina con una morfología núcleo-corteza. Morfología núcleo-corteza y/o estructura núcleo-corteza significa que las partículas de polvo presentan un núcleo y al menos una corteza dispuesta sobre el núcleo que comprende un material que es diferente del material que forma el núcleo. De acuerdo con la invención, por lo menos la corteza exterior está formada por  
55 un metal precioso o una aleación de metal precioso. Como metales nobles se consideran en principio oro y plata y sus aleaciones con metales aleables. La porción de metal precioso alcanza normalmente al menos 50% en peso, preferiblemente al menos 70% en peso. Como material conductor de la electricidad se ha impuesto particularmente la plata o una aleación que contiene plata. Por regla general, la porción de plata en estas aleaciones es de al menos 50% en peso, de forma particular al menos 70% en peso. Como otros metales se consideran el cobre, oro, metal platino,  
60 cinc, níquel y otros metales que forman aleaciones con oro y/o plata.

El núcleo puede estar compuesto en principio en un metal discrecional, que es diferente de un metal precioso o de una aleación de metal precioso. En una forma preferida de realización de la invención el núcleo está constituido por un material que no conduce la corriente eléctrica. Para ello se consideran, por ejemplo, materiales oxídicos, por  
65 ejemplo, materiales cerámicos, plásticos y particularmente vidrio. Como vidrios son adecuados vidrios habituales de álcalis y de silicatos alcalinotérreos así como los vidrios de silicato de boro, vidrios de silicato de aluminio, vidrios de borato, vidrios de germanato, vidrios de fosfato y similares. El núcleo puede ser macizo o presentarse como bola de cuerpo hueco. Como polvo P son adecuados también polvos metálicos con un recubrimiento de metal precioso,

## ES 2 311 165 T3

es decir, el núcleo de polvos de este tipo es un metal no noble, por ejemplo, cobre, cinc, níquel, hierro y similares o su aleación, que consiste predominantemente en estos metales no nobles. Se prefieren sin duda polvos cuyo núcleo esté constituido por un material no conductor de la electricidad, así como una mezcla de polvos similares con polvo metálico, que presenta un recubrimiento de metal precioso.

5

Preferiblemente el núcleo presenta, y con ello también las partículas de polvo, una forma regular, por ejemplo, una forma de bola o de elipsoide, en la que la relación del diámetro mayor al menor no supere un valor de 5:1, particularmente 2:1.

10 Las partículas de polvo P presentan por regla general un diámetro promedio de 1 a 150  $\mu\text{m}$ , frecuentemente de 1 a 100  $\mu\text{m}$ , preferiblemente de 2 a 70  $\mu\text{m}$ , de forma particular de 5 a 50  $\mu\text{m}$ , con especial preferencia de 10 a 40  $\mu\text{m}$ , y con muy especial preferencia de 10 a 30  $\mu\text{m}$ . En una forma especial de realización se encuentra en el intervalo de 10 a 20  $\mu\text{m}$ . Preferiblemente las partículas presentan un valor  $D_{10}$  no inferior a 2  $\mu\text{m}$  y particularmente en el intervalo de 4  $\mu\text{m}$  a 25  $\mu\text{m}$ . El valor  $D_{90}$  de las partículas de polvo preferiblemente no supera un valor de 100  $\mu\text{m}$  y particularmente de 70  $\mu\text{m}$  y se encuentra de forma particular en el intervalo de 15  $\mu\text{m}$  a 60  $\mu\text{m}$ . Por valor  $D_{10}$  y/o valor  $D_{90}$  entiende el técnico el diámetro de partículas de polvo que superan 10 y/o 90% en peso. Por consiguiente, el diámetro promedio de partículas se refiere aquí al promedio de peso y corresponde en consecuencia al diámetro de las partículas que superan o alcanzan el 50% en peso.

15

20 La porción en peso de metal precioso y/o aleación de metal precioso en el polvo P alcanza por regla general al menos 3% en peso, preferiblemente al menos 5% en peso, y por regla general no supera un valor de 70% en peso, y particularmente 50% en peso, referido en cada caso al peso total del polvo. Especialmente se encuentra en el intervalo de 10 a 40% en peso, y con muy especial preferencia en el intervalo de 15 a 35% en peso.

25 Los polvos P usados de acuerdo con la invención son conocidos y se pueden obtener en el mercado. Los polvos P adecuados conductores de la electricidad con un núcleo de material no conductor de la electricidad se distribuyen por ejemplo bajo la denominación comercial Conduct-O-Fil<sup>®</sup> Silver Coated Hollow Glass Spheres (bolas huecas de vidrio, vidrio de silicato de boro, 20 a 33  $\pm$  2% de plata), por ejemplo, los tipos SH230S33, SH400S33, SH400S33; Conduct-O-Fil<sup>®</sup> Silver Coated Glass Spheres (bolas macizas de vidrio, 4 a 20  $\pm$  2% de plata), por ejemplo, los tipos S-2429-S, S-3000-S, S-3000-S2E, S-3000-S2M, S-3000-S3E, S-3000-S3M, S-3000-S3N, S-3000-S4M, S-4000-S3, S-5000-S2, S-5000-S3, S-2429-S, S-2429-S, S-2429-S y Conduct-O-Fil<sup>®</sup> Silver Coated Hollow Ceramic Additive (bolas huecas de cerámica, 16 a 30  $\pm$  2% de plata), por ejemplo, los tipos AG-SL 150-16-TRD y AG-SL 150-30-TRD de la compañía Polters Industries Inc., Valley Forge, PA USA y/o de la compañía Polters-Ballotini, Kirchheim-Bolanden/Alemania.

30

35 Los polvos metálicos plateados se tratan de forma particular de polvo de cobre plateado, por ejemplo, laminillas de cobre plateadas, preferiblemente con un tamaño en el intervalo de 1 a 100  $\mu\text{m}$ . La porción de plata alcanza por regla general 1 a 50% en peso, por ejemplo, de 5 a 25% en peso referido al polvo metálico. Los polvos metálicos plateados, particularmente polvo de Cu plateado, por ejemplo, en forma de laminillas de metal plateadas, son conocidos y se distribuyen, por ejemplo, bajo la designación KONTAKTARGAN<sup>®</sup> de la compañía Eckart, Fürth/Alemania.

40

45 En una primera forma de realización, la composición polimérica acuosa comprende como componentes ii) exclusivamente (es decir, hasta al menos 99% referido al peso total del componente ii) al menos un polvo P con un núcleo de material no conductor de la electricidad. En una forma de realización muy preferida se aplican como polvo P con bolas de vidrio hueco recubiertas de plata con un contenido de plata en el intervalo de 15 a 35% en peso y un diámetro de partículas promedio en el intervalo de 10 a 20  $\mu\text{m}$ . En otra forma de realización preferida adicional se aplican como polvo P con bolas de vidrio macizas recubiertas de plata con un contenido de plata en el intervalo de 4 a 20% en peso y un diámetro de partículas promedio en el intervalo de 10 a 40  $\mu\text{m}$ .

50 En otra forma preferida de realización se aplica como polvo P una mezcla de un polvo con un núcleo de material no conductor de la electricidad, por ejemplo, las bolas de vidrio huecas recubiertas de plata, y un polvo metálico con recubrimiento de metal precioso, por ejemplo, el polvo de cobre plateado descrito aquí. La relación en peso del polvo metálico con recubrimiento de metal precioso al polvo con material de núcleo no conductor de la electricidad se encuentra preferiblemente en el intervalo de 5:1 y de forma particular en el intervalo de 5:2 a 1:5.

55

60 El uso conjunto de otros materiales de partícula fina, conductores de la electricidad EM, por ejemplo, polvo metálico, como polvo de cobre o polvo de cinc, polvo de hollín, polímeros conductores de la electricidad, por ejemplo, politiofenos, polipirroles y similares o mezclas de politiofeno/poli(sulfonato de estireno) o fibras de carbono, como se aplican usualmente para equipamientos antiestáticos de superficies, es en principio posible. La porción de materiales de este tipo por regla general no debe superar el 30% en peso, y de forma particular 20% en peso referido al polvo P. Se prefiere el uso conjunto de polímeros conductores de la electricidad, por ejemplo, en una cantidad de 0,5 a 20% en peso referido al componente ii), por ejemplo, politiofenos, polipirroles y similares o mezclas de politiofeno/poli(sulfonato de estireno). Ejemplos de polímeros similares son especialmente poli(3,4-(etilendioxi)tiofeno)/ poli(sulfonato de estireno), que se distribuye bajo la marca comercial Baytron<sup>®</sup> P de la compañía Bayer AG, Leverkusen/Alemania.

65

Además las composiciones de acuerdo con la invención contienen al menos un polímero formador de película. Con esto se entiende un polímero que, al secar la composición acuosa, dado el caso con aumento de temperatura, puede formar una película sobre una superficie. El polímero desempeña el papel de un aglutinante y conduce a una

## ES 2 311 165 T3

adherencia del polvo P sobre la superficie del vehículo. El polímero puede tratarse de un polímero disuelto en la composición acuosa. Sin embargo se usan preferiblemente dispersiones acuosas de polímeros P de partícula fina. El tamaño de partículas de las partículas de polímero en estas dispersiones se encuentra por regla general en el intervalo de unos 10 a 2000 nm, frecuentemente en el intervalo de 20 a 1500 nm, y de forma particular en el intervalo de 50 a 1000 nm.

La relación en peso del aglutinante B polimérico al polvo P se encuentra a este respecto preferiblemente en el intervalo de 1:1,1 a 1:20, de forma particular en el intervalo de 1:1,2 a 1:15, con especial preferencia en el intervalo de 1:1,4 a 1:8 y con muy especial preferencia de 1:1,5 a 1:5.

Se prefiere que el polímero formador de película presente una temperatura de transición vítrea  $T_G$  en el intervalo de -40 a 100°C, preferiblemente de -20 a +60°C, de forma particular de -10 a +40°C. En tanto que el aglutinante polimérico comprenda varios componentes poliméricos, al menos la porción principal debe presentar una temperatura de transición vítrea en este intervalo. La temperatura de transición vítrea de la porción principal se encuentra especialmente en el intervalo de -20°C a +60°C, y con especial preferencia en el intervalo de +10°C a +40°C. Preferiblemente, todos los componentes de aglutinante poliméricos presentan una temperatura de transición vítrea en estos intervalos. Con una temperatura de transición vítrea demasiado baja se presenta el peligro de que la superficie sea pegajosa. Las temperaturas de transición vítreas indicadas se refieren aquí a la 'temperatura promedio' determinada según ASTM-D 3418-82 por medio de DSC. En caso de aglutinantes reticulables, la temperatura de transición vítrea se refiere al estado no reticulado.

Los ejemplos de polímeros formadores de película adecuados se basan en las siguientes clases de polímeros:

- 1) resina de poliuretano
- 2) resina de acrilato (acrilato puro: copolímeros de acrilato de alquilo y metacrilato de alquilo)
- 3) acrilatos de estireno (copolímeros de estireno y acrilatos de alquilo);
- 4) copolimerizados de estireno/butadieno;
- 5) poli(éster vinílico), especialmente poli(acetato de vinilo) y copolímeros del acetato de vinilo con propionato de vinilo;
- 6) copolímeros de éster vinílico-olefina, por ejemplo, copolímeros de acetato de vinilo/etileno;
- 7) copolímeros de éster vinílico-acrilato, por ejemplo, copolímeros de acetato de vinilo/acrilato de alquilo así como acetato de terpolímeros de vinilo/acrilato de alquilo/etileno
- 8) Cauchos de silicona (polisiloxanos)

Son también conocidos polímeros de este tipo y se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo, polímeros de las clases (2) a (7) en forma de dispersiones acuosas bajo las designaciones ACRONAL, STYROFAN, BUTOFAN (BASF-AG), MOWILITH, MOWIPLUS, APRETAN (Clariant), VINNAPAS, VINNOL (WACKER). Dispersiones acuosas de poliuretano (1) adecuadas para el procedimiento de acuerdo con la invención son especialmente las que se usan para el recubrimiento de materiales textiles (véase, por ejemplo, J. Hemmrich, Int. Text.Bull. 39.1993, Nr.2, páginas 53-56: "Wässrige Polyurethan-Beschichtungssysteme" Chemiefasern/Textilind. 39-91 (1989) T149, T150; W. Schröer, Textilveredelung 22, 1987, páginas 459-467), Las dispersiones de poliuretano acuosas se encuentran disponibles en el mercado, por ejemplo, bajo las designaciones comerciales Alberdingk® de la compañía Alberdingk, Impranal® de la compañía BAYER AG, Permutex® de la compañía Stahl, Waalwijk, Países Bajos, de la compañía BASF Aktiengesellschaft o se pueden preparar según procedimientos conocidos como se describen, por ejemplo, en "Herstellverfahren für Polyurethane" en Houben-Weyl, "Methoden de organischen Chemie", tomo E 20/; Makromolekulare Stoff, página 1587, D. Dietrich y col., Angew. Chem, 82 (1970), página 53 y siguientes, Angew. Makrom. Chem, 76, 1972, 85 y siguientes, y Angew Makrom, Chem 98, 1981, 133-165, Progress in Organic Coatings, 9, 1981, páginas 281-240, y/o Römpf Chemielexikon, 9, edición, tomo 5, página 3575.

Los aglutinantes pueden ser autoreticulantes, es decir, los polímeros presentan grupos funcionales (grupos reticulables), que al secar la composición, dado el caso por calentamiento, unos con otros o con un reticulante de bajo peso molecular, reaccionan con formación de aglutinante.

Ejemplos de grupos funcionales reticulables comprenden grupos OH unidos alifáticamente, grupos NH-CH<sub>2</sub>OH, grupos carboxilato, grupos anhídrido, grupos isocianato terminados y grupos amino. Frecuentemente se usa un polímero que no presenta grupos OH libres como grupos reactivos. Por regla general la proporción de los grupos funcionales reactivos es de 0,1 a 3 mol/kg de polímero. La reticulación puede actuar dentro del polímero mediante reacción de grupos funcionales reactivos complementarios. Preferiblemente la reticulación del polímero es provocada con la adición de un reticulante, que presenta grupos reactivos que son complementarios en lo relativo a su reactividad con los grupos funcionales del reticulante. Son conocidos por el especialista en la técnica pares de grupos funcionales adecuados que presentan una reactividad complementaria. Ejemplos de tales pares son OH/COOH, OH/NCO, NH<sub>2</sub>/COOH, NH<sub>2</sub>/NCO

## ES 2 311 165 T3

así como  $M^{2+}/COOH$ , en donde  $M^{2+}$  representa un ión metálico divalente como  $Zn^{+2}$ ,  $Ca^{+2}$  o  $Mg^{2+}$ . Ejemplos de reticulantes adecuados son los di- o polioles citados previamente en los poliuretanos; diaminas primarias o secundarias, preferiblemente diaminas primarias, por ejemplo, alquilendiaminas como hexametildiamina, dietilentriamina, trientetramina, tetraetilenpentamina, N,N-bis[(aminopropil)amino]-etano, 3,6-dioxaoctandiamina, 3,7-dioxanonandiamina, 3,6,9-trioxaundecandiamina o jefamina, (4,4'-diaminodiclohexil)metano (4,4'-diamino-3,3-dimetildiclohexil)metano; alcoholes amínicos como etanolamina, hidroxipropilamina; di- y oligoaminas etoxiladas; dihidrazidas de ácidos dicarboxílicos alifáticos o aromáticos como hidracida de ácido adípico; dialdehídos como glioxal; melaminas parcial o complemente metiladas en O, así como compuestos u oligómeros, que en promedio presentan dos o más, preferiblemente tres o más grupos isocianato o grupos isocianato bloqueados de forma reversible. En este caso se mide la relación de cantidades de reticulante a aglutinante polimérico de forma que la relación molar de grupos reactivos en el aglutinante polimérico (cantidad total de grupos reactivos en los polímeros) a los grupos reactivos en el reticulante se encuentra por lo general en el intervalo de 1:10 a 10:1 y preferiblemente en el intervalo de 3:1 a 1:3. Normalmente la relación en peso de aglutinante polimérico (calculado como sólido) a reticulante se encuentra en el intervalo de 100:1 a 1:1 y de forma particular en el intervalo de 50:1 a 5:1.

De acuerdo con la invención se prefieren aglutinantes B que comprenden al menos 50% en peso de poliuretano, referido al peso total en polímeros aglutinantes en la composición. La porción de poliuretano provoca la estabilidad mecánica, de forma particular la resistencia a la abrasión del recubrimiento de acuerdo con la invención. En tanto la estructura plana deba ser flexible se selecciona preferiblemente aglutinantes poliméricos no reticulados o aglutinantes poliméricos con una baja reticularidad; se desea por el contrario una conformación muy fuerte, de modo que se use preferiblemente aglutinantes poliméricos altamente reticulables.

Los poliuretanos se tratan de productos de adición conocidos de al menos un componente poliisocianato y al menos un componente polioliol. El componente poliisocianato comprende por regla general al menos un diisocianato. Adicionalmente el componente isocianato puede comprender también isocianatos de alta funcionalidad, por ejemplo, triisocianatos o isocianatos oligoméricos, que en promedio presentan más de dos y preferiblemente tres o más grupos isocianato. El componente polioliol comprende por regla general al menos un dioliol. El componente polioliol puede comprender también polioles de alta funcionalidad o polioles oligómeros en promedio con más de dos grupos OH, preferiblemente tres, cuatro y más grupos OH.

Son diisocianatos adecuados diisocianatos aromáticos como 2,4- y 2,6-toluidiisocianato (TDI) y mezclas isoméricas de los mismos, tetrametilxilendiisocianato (MTXDI), xilendiisocianato (XDI), difenilmetan-4,4'-diisocianato (MDI), así como diisocianatos alifáticos y cicloalifáticos, como diciclohexilmetan-4,4'-diisocianato ( $H_{12}$ MDI), tetrametilendiisocianato, hexametildiisocianato (HMDI), isoforondiisocianato (IPDI), trimetilhexametildiisocianato así como mezclas de los mismos. A los diisocianatos preferidos pertenecen hexametildiisocianato (HMDI) e isoforondiisocianato. Ejemplos de isocianatos con funcionalidad superior son triisocianatos como trifenilmetan-4,4',4''-triisocianato, los productos de condensación parcial de diisocianatos citados anteriormente como los cianuratos y biuret de los diisocianatos citados previamente así como oligómeros que se pueden obtener mediante reacción de diisocianatos o de diisocianatos semibloqueados con polioles, que presentan en promedio más de dos y preferiblemente al menos tres grupos OH por cada molécula.

Son poliisocianatos preferidos los de naturaleza alifática o cicloalifática. De forma particular se prefieren diisocianatos de fórmula general



con  $n = 2$  a  $8$ , de forma particular  $4$  a  $6$ . La porción en componentes poliisocianato en los componentes que forman el poliuretano se encuentra por regla general en el intervalo de  $5$  a  $60\%$  en peso, de forma particular en el intervalo de  $10$  a  $40\%$  en peso.

Como componente polioliol se tienen en cuenta fundamentalmente alcoholes de bajo peso molecular con dos o más, por ejemplo, tres o cuatro grupos OH así como polioles oligómeros, que en promedio presentan al menos dos, preferiblemente dos a cuatro y de forma particular dos o tres grupos OH, que están asignados particularmente a sus términos.

Son alcoholes de bajo peso molecular adecuados particularmente glicoles preferiblemente con  $2$  a  $25$  átomos de carbono. A estos pertenecen 1,2-etanodiol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol, 2,2,4-trimetilpentanodiol-1,5, 2,2-dimetilpropanodiol-1,3, 1,4-dimetilolciclohexano, 1,6-dimetilolciclohexano, 2,2-bis(4-hidroxifenil)propano (bisfenol A), 2,2-bis(4-hidroxifenil)butano (bisfenol B) o 1,1-bis(4-hidroxifenil)-3,3,5-trimetilciclohexano (bisfenol C).

Otros componentes posibles del componente polioliol son alcoholes trivalentes (trioles) y alcoholes superiores de bajo peso molecular. Estos presentan por regla general de  $3$  a  $25$ , preferiblemente de  $3$  a  $18$  átomos de carbono. A estos pertenecen glicerina, trimetiloletano, trimetilolpropano, eritritol, pentaeritritol, sorbitol y sus alcoxilatos.

## ES 2 311 165 T3

Ejemplos de polioles oligoméricos son poliesterpolioles, policarbonatopolioles y polietetropolioles. El peso molecular medio numérico de estos componentes se encuentra preferiblemente en el intervalo de 500 a 20000 dalton, preferiblemente de 1000 a 10000 dalton. Preferiblemente los componentes oligoméricos están constituidos por componentes alifáticos.

5 La porciones de polioles oligoméricos en los componentes que forman el poliuretano se encuentran por regla general en el intervalo de 10 a 95% en peso, preferiblemente de 20 a 95% en peso y de forma particular de 25 a 85% en peso referido al peso total de los componentes que forman el poliuretano. La porción en alcoholes de bajo peso molecular se encuentra por regla general en no más del 60% en peso, por ejemplo de 1 a 60% en peso y frecuentemente de 30% en peso o hasta 20% en peso.

15 Debido a que los poliuretano se usan de acuerdo con la invención en forma de una dispersión acuosa, estos presentan por regla general grupos funcionales polares, de forma particular grupos ionógenos y/o iónicos, por ejemplo, grupos aniónicos o anionógenos como grupos ácido carboxílico, grupos ácido sulfónico, grupos ácido fosfónico, grupos ácido fosfórico, que pueden presentarse también en forma de su sal, por ejemplo, como sales de metales alcalinos y de amonio; grupos catiónicos o cationógenos como grupos amino, grupos amino cuaternarios; y/o grupos solubles en agua neutros como grupos poliéter, preferiblemente grupos poli(óxido de etileno).

20 Son poliuretanos preferidos aquellos que presentan las cadenas de poliéter alifáticas (preferiblemente lineales o ramificada simples), de forma particular cadenas de poli(óxido de alquileo C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>). Estos se pueden obtener naturalmente usando polietetropolioles en la preparación de poliuretanos. La porción de cadenas de poliéter en polieteruretanos es preferiblemente de 5 a 80% en peso y de forma particular de 10 a 50% en peso de la masa total del poliuretano. Poliuretanos preferidos son además poliesteruretanos alifáticos, es decir, poliuretanos que presentan cadenas de poliéster alifáticas (preferiblemente lineales o ramificadas simples) y que se pueden obtener usando los poliesterpolioles alifáticos anteriormente citados en la preparación de poliuretanos. La porción en cadenas de poliéter es preferiblemente de 5 a 80% en peso y de forma particular de 10 a 70% en peso de la masa total del poliuretano. Son además poliuretanos preferidos policarbonatouretanos alifáticos, es decir, poliuretanos que presentan cadenas de policarbonato alifáticas (preferiblemente lineales o ramificadas simples) y que se pueden obtener usando los policarbonatopolioles alifáticos anteriormente citados en la preparación de poliuretanos. La proporción en cadenas de policarbonato es preferiblemente de 5 a 80% en peso y de forma particular de 10 a 70% en peso de la masa total del poliuretano.

35 Además de los componentes i y ii citados previamente los recubrimientos pueden contener coadyuvantes habituales, como se usan en composiciones de recubrimiento convencionales para vehículos flexibles planos como materiales textiles y cuero. El tipo y cantidad de estos coadyuvantes se rige de forma conocida por los materiales de vehículo que se tienen que recubrir y por el procedimiento de recubrimiento usado. A los coadyuvantes pertenecen estabilizadores UV, coadyuvantes de dispersión, sustancias tensioactivas, espesantes, antiespumantes o agentes que forman espuma, estabilizadores de espuma, agentes para el ajuste del valor del pH, antioxidantes, catalizadores para la post-reticulación, agentes hidrófobos habituales así como conservantes, en donde estas clases de coadyuvantes no tienen porqué estar separados en cualquier caso uno de otro, por ejemplo, en el caso de sustancias tensioactivas y formadores de espuma o estabilizadores de espuma. Por regla general la cantidad total del coadyuvante habitual no supera un valor de 10% en peso referido al peso total de la composición.

45 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen dado el caso colorantes. Colorantes preferidos son pigmentos inorgánicos y orgánicos. Estos se pueden obtener en el mercado como polvo así como preparación de pigmento sólida o líquida. Dado el caso se usa como colorante también mezclas de pigmentos. Preferiblemente las partículas de pigmento tienen un tamaño de partícula  $\leq 5 \mu\text{m}$ . La porción de pigmento en la composición polimérica acuosa no superará por regla general 20% en peso, referido al peso total de la composición, o bien 50% en partes en peso sobre 100 partes en peso de aglutinante polimérico y se encuentra, por ejemplo, en el intervalo de 2 a 20% en peso, referido al peso de la composición o bien de 5 a 50 partes en peso referido a 100 partes en peso de aglutinante polimérico. Ejemplos de polímeros son de forma particular pigmentos blancos como TiO<sub>2</sub> y pigmentos coloreados basados en óxido de hierro. No obstante son adecuados también pigmentos orgánicos.

55 Son agentes para el ajuste del valor del pH las bases inorgánicas u orgánicas usadas habitualmente, por ejemplo, amoniaco, bases de metales alcalinos como hidróxido de calcio y de sodio, hidrogenocarbonato de sodio, carbonato de sodio, carbonato de potasio, hidrogenocarbonato de potasio, bases de metales alcalinotérreos como hidróxido de calcio, óxido de calcio, hidróxido de magnesio o carbonato de magnesio, alquilaminas, como etilamina, dietilamina, trimetilamina, trietilamina, triisopropilamina y mono-, di- y trialcanolaminas como etanolamina, dietanolamina, aminometilpropanol, aminometilpropanodiol y trishidroximetilaminometano así como mezclas de los mismos.

60 Son sustancias tensioactivas adecuadas los emulsionantes, tensioactivos poliméricos y coloides protectores usados habitualmente para la preparación de dispersiones poliméricas acuosas. Los emulsionantes pueden ser de naturaleza anfótera, neutra, aniónica o catiónica. Se conocen emulsionantes adecuados del estado de la técnica por parte del especialista en la técnica, por ejemplo, de R. Heusch., "Emulsiones" en Ullmanns Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5ª edición, en CD-Rom, capítulo 7. Ejemplos de emulsionantes no iónicos son grasas y aceites alcoxilados, por ejemplo, etoxilatos de aceite de maíz, etoxilatos de aceite de ricino, etoxilatos de sebo; ésteres de glicerina, por ejemplo, monoestearato de glicerina, alcoxilatos de alcohol graso y alcoxilatos de oxoalcohol; alcoxilatos de alquilfenol, por ejemplo, fenoletoxilatos de isononilo; y tensioactivos de azúcares, por ejemplo, éster de ácido graso de sorbitán (monooleato de sorbitán, triestearato de sorbitán), poli(ésteres de ácido graso y oxietilsorbitán). De forma

## ES 2 311 165 T3

particular se usa etoxilatos de alcohol graso. Ejemplos de emulsionantes aniónicos adecuados son jabones, sulfonatos de alcano, sulfonatos de olefina, sulfonatos de alquilarilo, sulfonatos de alquilnaftaleno, sulfosuccinatos, sulfatos de alquilo y etersulfatos de alquilo, sulfonatos de éster alquilmético así como mezclas de los mismos, preferiblemente en forma de sales de sodio. Ejemplos de tensioactivos poliméricos son: copolímeros de bloques como poli(óxido de etileno)-poli(óxido de propileno) en bloques. Poliestireno-poli(óxido de etileno) en bloques y polímeros AB, por ejemplo, polimetacrilato-comb-poli(óxido de etileno) y copolimerizados de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico, de forma particular copolimerizados de ácido acrílico y anhídrido de ácido maleico, preferiblemente en forma neutralizada, por ejemplo, en forma de sales de sodio o de amonio. Son coloides protectores adecuados, por ejemplo, éter de celulosa como carboximetilcelulosa, metilcelulosa, hidroxietilcelulosa, goma arábiga, poli(alcoholes vinílicos) y polivinilpirrolidona. La porción de sustancias tensioactivas, referida al peso total del componente polimérico del recubrimiento se encuentra por regla general de 0 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, referido al peso total del preparado.

Antiespumantes adecuados son, por ejemplo, alcoholes superiores, compuestos de acetileno no ionógenos, hidrocarburos alifáticos con componentes no ionógenos así como oligosiloxanos.

Ejemplos de formadores de espuma son las sales, de forma particular las sales de metales alcalinos y de amonio de sulfatos de alquilo y de ésteres de ácido dialquilsulfosuccínico. Ejemplos de estabilizadores de espuma son de forma particular sales de ácido graso.

Son espesantes adecuados además de los coloides protectores citados previamente también goma arábiga, gelatinas, caseína, almidón, alginatos, poliéteres, derivados de celulosa como metil-, carboximetilcelulosa o hidroxietilcelulosa y propilcelulosa, sales de poli(ácido acrílico), como la sal sódica o la sal amónica del poli(ácido acrílico), poliuretanos modificados hidrófobamente (espesantes asociativos) así como espesantes inorgánicos como ácido silícico así como mezclas de los mismos. La cantidad en espesante depende naturalmente de la reología deseada de la composición de recubrimiento usada para el recubrimiento y puede variar por tanto en un amplio intervalo.

De acuerdo con la invención se usan composiciones poliméricas acuosas, es decir, las composiciones poliméricas contienen además de los componentes citados previamente también agua o una mezcla de agua con disolventes orgánicos, que son solubles en agua, o son miscibles con agua. La cantidad en medio acuoso se mide por regla general de modo que la composición acuosa resultante presente un contenido en sólidos de 10 a 80% en peso y preferiblemente aproximadamente 20 a 80% en peso, en donde el contenido en sólidos depende de forma conocida del procedimiento de recubrimiento respectivo.

El medio dispersante acuoso es agua o mezclas que contienen al menos 50% en volumen, preferiblemente al menos 80% en volumen de agua y un disolvente orgánico miscible con agua. Disolventes adecuados comprenden cetonas como acetona y metiletilcetona, éteres miscibles con agua como tetrahidrofurano, dioxano, 1,2-propanodiol-1-n-propiléter, 1,2-butanodiol-1-metiléter, etilenglicolmonometiléter, dietilenglicolmonometiléter, dietilenglicoldimetiléter, mono- o polialcoholes como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, glicol, glicerina, propilenglicol o polietilenglicol, así como mezclas de los mismos. Se prefiere agua como medio de dispersión único (porción de agua > 95% en volumen).

Para la preparación de las composiciones usadas de acuerdo con la invención se mezcla por regla general una solución o dispersión acuosa del o de los aglutinante(s) polimérico(s) con el polvo P, dado el caso con adición de los colorantes anteriormente indicados, y coadyuvantes y dado el caso otro medio acuoso. Frecuentemente se prepara en primer lugar una dispersión acuosa del aglutinante polimérico, que contiene el polvo P así como dado el caso antiespumantes y espesantes, mediante mezcla de los componentes y el compuesto obtenido a este respecto antes del recubrimiento del vehículo plano, en tanto sea requerido, se confecciona con los colorantes y los demás coadyuvantes. La mezcla y confección se realiza en los dispositivos habituales a tal fin, por ejemplo, en recipientes tubulares o un equipo de disolución.

La preparación del patrón de acuerdo con la invención sobre la superficie del vehículo se realiza según procedimientos conocidos para el recubrimiento de vehículos planos, de forma particular mediante un procedimiento de impresión (técnicas de impresión) incluyendo impresión serigráfica, impresión en película plana, impresión de película por rotación e impresión por transferencia. Tales técnicas de impresión son conocidas por el especialista en la técnica, por ejemplo, de H.K. Rouette, Lexikon für Textilveredlung, Laumannsche Verlagsgesellschaft Dülmen 1995, página 436 y siguientes, página 648 y siguientes, páginas 1817-1821, páginas 1823-1825 y páginas 2221 y siguiente. El procedimiento de impresión respectivo y su configuración se rigen de forma conocida por el tipo de vehículo plano.

Procedimientos de impresión preferidos para materiales textiles, de forma particular tejidos, y para cuero son el procedimiento de impresión de película por rotación y el procedimiento de impresión de película plana. Ambos procedimientos se pueden poner en marcha tanto de forma continua como también discontinua. Como vehículos patrón se pueden usar plantillas redondas o plantillas de impresión de película plana en los tamaños de motivo deseado y con la permeabilidad al color deseada. Tales plantillas se pueden adquirir comercialmente, por ejemplo, en la compañía Store, Países Bajos. Para la aplicación del patrón en forma de red sobre el vehículo plano se incorpora en este procedimiento de impresión la composición polimérica que forma la película acuosa como pasta o espuma de la plantilla y se aplica mediante una rasqueta, por ejemplo, una rasqueta de rodillo o de pintar por las aberturas de la plantilla sobre el vehículo plano, dado el caso pre-tratado. A continuación se solidifica la composición así aplicada en la forma aquí descrita.

## ES 2 311 165 T3

De forma particular se aplican las composiciones poliméricas acuosas tras adición de espumas y dado el caso estabilizadores de espuma como espuma o tras adición de espesantes como pastas, prefiriéndose especialmente de acuerdo con la invención la aplicación de espuma. La aplicación de espuma se realiza con los dispositivos y procedimientos habituales para tal fin, por ejemplo, mediante plantillas de rotación.

5

Como vehículos planos convencionales se tienen en cuenta, por ejemplo, materiales textiles como tejidos, géneros de punto, géneros de mallas y napas, adicionalmente cuero así como láminas de plástico. Vehículos planos preferidos son tejidos textiles y cuero.

10

Los materiales textiles pueden estar constituidos por hilos de fibras naturales, hilos de fibras sintéticas y/o hilos mixtos, presentando los tejidos normalmente un peso superficial en el intervalo de 50 a 400 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 80 a 250 g/m<sup>2</sup>. Como materiales de fibra se tienen en cuenta fundamentalmente todos los materiales de fibra usados normalmente para la preparación de materiales textiles. A tal fin se consideran algodón, lana, fibra de cáñamo, cáñamo de sisal, lino, ramio, fibras de poliacrilonitrilo, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de rayón, seda, 15 fibras de acetato, fibras de triacetato, fibras de aramida y similares así como mezclas de estos materiales de fibra. Son adecuadas también fibras de vidrio así como mezclas de los materiales de fibra citados previamente con fibras de vidrio, por ejemplo, mezclas de fibras de vidrio/kevlar.

15

20

En tanto la composición se aplique como espuma, la composición contiene preferiblemente formadores de espuma o facilitadores de espuma y dado el caso estabilizadores de espuma. La porción en formadores de espuma se encuentra por regla general de 0,2 a 10% en peso y de forma particular de 0,5 a 5% en peso, referido al peso total de la composición. La porción en estabilizadores de espuma se encuentra por regla general en el intervalo de 1 a 5% en peso y de forma particular de 2 a 4% en peso, referido al peso total de la composición. El peso de espuma se encuentra por regla general en el intervalo de 100 a 500 g/l y de forma particular en el intervalo de 150 a 400 g/l.

25

Preferiblemente se imprime en una primera etapa la composición polimérica acuosa sobre el vehículo plano flexible en forma de un patrón en forma de red y a continuación solidifica el recubrimiento así obtenido.

30

Para la solidificación en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención se separa tras la aplicación de la composición de recubrimiento acuosa de acuerdo con la invención en primer lugar el medio acuoso, es decir, se seca el recubrimiento húmedo. El secado se realiza por regla general a presión normal a temperaturas por encima de 50°C, preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 70 a 150°C. El proceso de secado lleva por regla general algunos segundos a varios minutos, por ejemplo, 20 segundos a 5 minutos, pero también son posibles tiempos de secados más prolongados. Se prefiere un secado progresivo, es decir, que la temperatura de secado aumente en el transcurso del secado, por ejemplo, de un valor inicial de 50 a 80°C hasta un valor final de 120 a 140°C. De esta forma se obtienen con calidades especialmente buenas.

35

40

En la aplicación de espuma se rompe por regla general tras el secado de la composición acuosa la capa de espuma seca. La rotura de la espuma se realiza por regla general mediante prensado del vehículo textil recubierto con la espuma a una presión de al menos 200 kPa, por ejemplo, de 200 a 2000 kPa y preferiblemente al menos de 500 kPa, por ejemplo, de 500 a 1500 kPa. Preferiblemente se realiza la aplicación, secado y prensado en línea, es decir, sucesivamente en un proceso completo.

45

Dado el caso se calandra el vehículo así obtenido para obtener una resistencia suficiente del recubrimiento. El calandrado se realiza de forma conocida con una presión del rodillo de al menos 500 kPa, preferiblemente al menos 10 toneladas, por ejemplo de 10 a 25 toneladas y a temperaturas en el intervalo preferiblemente de 25 a 150°C. En tanto a continuación de la aplicación del recubrimiento se realice un prensado (preferiblemente un prensado en línea), no se requiere el paso de calandra para la consecución del resultado de acuerdo con la invención pero es ventajoso.

50

En tanto el aglutinante contenga un polímero aglutinante reticulable o autorreticulante, la solidificación comprende también el endurecimiento de la composición aplicada. El endurecimiento que se designa también como etapa de condensación o condensación, se realiza evidentemente por encima de la temperatura de reticulación del aglutinante polimérico. Para la reticulación se aplica por regla general temperaturas por encima de 140°C y de forma particular por encima de 150°C, frecuentemente en el intervalo de 150°C a 200°C y especialmente en el intervalo de 150 a 18°C. 55 La duración de la condensación se encuentra normalmente en el intervalo de 1 minuto a 5 minutos. El secado y la condensación se pueden realizar simultáneamente o preferiblemente sucesivamente.

55

60

Dado el caso se pre-trata el vehículo antes de la aplicación de acuerdo con la invención de la composición polimérica acuosa, por ejemplo, aplicando uniformemente una composición polimérica acuosa que contiene al menos uno de los aglutinantes poliméricos aquí descritos así como dado el caso los coadyuvantes aquí citados, que no contenga polvo P alguno, sobre el vehículo plano de forma conocida, por ejemplo, mediante pulverización, impresión, pintado, estampado o rasquetado y se solidifica en dando un recubrimiento en la forma aquí descrita. La aplicación puede realizarse también en baño en un procedimiento discontinuo. Frecuentemente se aplican los materiales usados para el pre-tratamiento por medio de un foulard con bastidores tensores dispuestos posteriormente hasta el secado. El tipo de procedimiento de aplicación se decide a este respecto de forma conocida según el tipo del sustrato que se va a tratar. 65 La cantidad de aplicación se encuentra a este respecto por regla general en el intervalo de 5 a 200 g/m<sup>2</sup> de forma particular en el intervalo de 20 a 100 g/m<sup>2</sup>. Un pre-tratamiento es particularmente ventajoso si el vehículo se trata de

un material que presenta una estructura hueca o permeable, como en el caso de fieltro, napas, géneros de punto, tejidos sueltos y similares.

Las estructuras planas, flexibles que se obtienen de acuerdo con la invención presentan una conductividad eléctrica que permite un apantallamiento efectivo de campos electromagnéticos, de forma particular campos electromagnéticos de alta frecuencia por encima de 1 MHz, especialmente en el intervalo de 100 MHz a 10 GHz. La capa en polvo P necesaria para un apantallamiento efectivo de campo electromagnético es comparativamente inferior que en las estructuras planas del estado de la técnica. Se da un apantallamiento efectivo del campo electromagnético si la amortiguación conseguida según MIL STD 285 de un campo electromagnético está en el intervalo promedio de frecuencia deseado de al menos 10 y preferiblemente al menos 20 dB (que corresponde a un apantallamiento del 90% o del 99%). Las estructuras planas de acuerdo con la invención alcanzan este estándar y presentan frecuentemente un mejor amortiguamiento. Es objeto de la invención por tanto también el uso de las estructuras planas así obtenidas para el apantallamiento de campos electromagnéticos.

Las estructuras planas flexibles recubiertas de acuerdo con la invención se pueden usar por tanto en muchos campos, por ejemplo, para la preparación de vestimentas protectoras, por ejemplo, vestimenta protectora laboral para técnicos de telecomunicaciones, para el apantallamiento electromagnético de habitáculos, por ejemplo, en forma de pantallas, paravientos y revestimientos de paredes, para el apantallamiento y aislamiento de cabinas y aparatos electrónicos, para dispositivos protectores de unidades electrónicas o en general de aparatos que están expuestos a campos electromagnéticos externos.

Las estructuras planas flexibles que se obtienen de acuerdo con la invención son eléctricamente conductoras, es decir, su conductividad superficial  $\sigma_{FI}$  para corriente eléctrica se caracteriza por un valor de al menos  $10^{-2} \Omega^{-1}$  preferiblemente de al menos  $2 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$  y de forma particular al menos  $5 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ . En otras palabras, con una anchura de muestra de 0,1 m, una separación de electrodos de 0,1 m y una tensión dispuesta de 10 v estas muestran una intensidad de corriente de al menos 100 mA, preferiblemente al menos 200 mA y de forma particular al menos 500 mA. De forma particular se puede realizar en los vehículos flexibles acabados de acuerdo con la invención una incorporación de potencia de hasta 2000 w/m<sup>2</sup> o superior, sin que se llegue a una destrucción del acabado. Por tanto los vehículos así tratados se pueden calentar mediante conducción de corriente.

Otra aplicación de las estructuras planas conductoras de la electricidad de acuerdo con la invención y especialmente estructuras planas con un vehículo de tejido y/o cuero, se refiere por tanto a objetivos calentables, que comprenden al menos una estructura plana que conduce electricidad de acuerdo con la invención. Ejemplos de esto son asientos, de forma particular asientos para automóviles y en estos especialmente las superficies del asiento, además de cubiertas de calor y similares. Para estas aplicaciones se requieren normalmente incorporaciones de calor de hasta 1000 W/m<sup>2</sup>, sin embargo frecuentemente no más de 300 W/m<sup>2</sup>.

Por regla general se prevé que se aplique y solidifique sobre la parte posterior del vehículo plano, que forma la superficie visible del objeto, según el procedimiento de acuerdo con la invención la composición polimérica acuosa, que contiene el polvo P como patrón en forma de red. La parte posterior del vehículo se puede pre-tratar dado el caso. Si se conduce por la estructura plana así obtenida corriente eléctrica se calienta la estructura plana debido a la resistencia eléctrica. Simultáneamente el vehículo forma un aislamiento. De este modo se puede integrar de forma sencilla un calentamiento en vehículo flexible, de forma particular en cuero y especialmente en tipos de cuero liso, como se usan en la industria del automóvil como tapicerías de asientos y que son frecuentemente de sensación fría.

Las estructuras planas textiles que conducen la corriente eléctrica de acuerdo con la invención se caracterizan además por un tacto suave. El patrón de acuerdo con la invención es además resistente al rasgado. De forma ventajosa las estructuras planas de acuerdo con la invención presentan una mayor flexibilidad y un tacto más suave que las estructuras planas textiles recubiertas laminares del estado de la técnica.

Figura 1: vista esquemática de un patrón en forma de red que se forma a partir de dos haces de líneas paralelas ortogonales una respecto a otra con la distancia A y la anchura B. Las zonas oscuras representan las zonas del patrón recubiertas con la composición polimérica.

Las siguientes figuras y ejemplos deben aclarar la invención. Sin embargo la invención no se limita a los ejemplos.

## I. Ejemplos de preparación

### 60 1. Composición Z1

Se homogenizaron 60 partes en peso de una dispersión de poliesteruretano acuosa reticulable, catiónica con una temperatura de transición vítrea de -5°C y un contenido en humedad de 50% en peso y 40 partes en peso de agua en un equipo de disolución a temperatura ambiente. A continuación se incorporó con agitación de 0,5 a 1,0 parte(s) en peso de hidroximetilcelulosa como solución acuosa de 1 a 2% en peso y se ajustó el valor del pH de 9,0 a 9,5 con amoniaco/agua. La viscosidad de la mezcla fue de aproximadamente 1000 mPas. A continuación se agitó 60 partes en peso de un polvo P que conduce la electricidad y se agitó hasta que la solución fuese homogénea.

## ES 2 311 165 T3

Como dispersión de poliesteruretano catiónica acuosa se usó Rotta® WS 80525 de la compañía Rotta GmbH, Mannheim.

5 Como polvo P que conduce la corriente eléctrica sirvieron esferas huecas de vidrio recubiertas con plata de vidrio de borosilicato con un diámetro de partícula medio de 16,5 µm y un contenido de plata de 32,3% en peso. Estas esferas se comercializan con la designación Conduct-O-Fil SH 400 S 33 de la compañía Potters-Ballotini, Kircheim-Boladen, Alemania.

### 2. Composición Z2

10

De forma análoga a la composición Z1 se preparó una composición de recubrimiento, en donde sin embargo se usó en lugar de 60 partes en peso de polvo P, 60 partes en peso de una mezcla de polvo P y hojas de cobre plateadas en la relación de cantidades 1:2.

15

Las hojas de cobre plateadas tenían un tamaño de partícula < 63 µm (88% < 40 µm) y contenían 13% en peso de plata. El polvo de cobre se comercializa con la designación KONTAKTARGAN de la compañía Eckart, D-90763 Fürth.

### 3. Composición Z3

20

Se homogenizaron 30 partes en peso de una dispersión de poliuretano acuosa, reticulable, aniónica, comercial con una temperatura de transición vítrea de -5°C y un contenido en humedad de 50% en peso (Rotta® WS 80525) con 16 partes en peso de agua y 54 partes en peso de una dispersión acuosa de poli(3,4-etilendioxitiofen)/poliestirolsulfonato (Baytron® P) en un equipo de disolución a temperatura ambiente. A continuación se incorporó con agitación de 0,5 a 1,0 parte(s) en peso de hidroximetilcelulosa como solución acuosa de 1 a 2% en peso y se ajustó el valor del pH de 9,0 a 9,5 con amoniaco/agua. La viscosidad de la mezcla fue de aproximadamente 1000 mPas. A continuación se agitó 60 partes en peso de un polvo P conductor eléctrico y se agitó hasta que la solución fuese homogénea.

30

La dispersión acuosa de poli(3,4-etilendioxitiofen)/poli(sulfonato de estireno) se trata del producto Baytron® P de BAYER AG, Leverkusen, que contiene 0,5% en peso de poli(3,4-etilendioxitiofen) y como contraíón 0,8% en peso de poli(sulfonato de estireno).

## II. Procedimiento de recubrimiento

35

### 1. Prescripción general sin pre-tratamiento sobre tejido (patrón 1 a 5)

40

La composición de recubrimiento Z1 se aplicó sobre un tejido mixto de algodón-poliéster con un peso superficial de 59 g/m<sup>2</sup> con una plantilla de rotación como un patrón en forma de red de dos rejillas de tiras paralelas ortogonales una respecto a otra (véase la figura 1). Tras la aplicación de la composición de recubrimiento se secó durante 2 minutos a 150°C. Se da en la tabla 1 (patrón 1 a 5) la anchura de las tiras, la distancia de las tiras paralelas (tamaño de retícula), el peso superficial de la capa seca y la capa de superficie en esferas de plata.

### 2. Prescripción general con pre-tratamiento en napa de poliéster/poliamida (patrón 6 a 10)

45

En primer lugar se aplicó la dispersión acuosa de un poliuretano aniónico comercial con un contenido en sólidos de 50% en peso, un contenido en nitrógeno de 1,2% en peso y una viscosidad de 5000 mPas (Rotta-Coating 80525 de la compañía Rotta GmbH, Mannheim) mediante rasqueta de aire sobre una napa 70/30 de poliéster/poliamida con un peso superficial de 125 g/m<sup>2</sup>. A continuación se secó durante 2 minutos a 150°C. La capa seca era de 30 g/m<sup>2</sup>. De forma análoga a la forma de proceder descrita en el punto 1 se aplicó y secó la composición de recubrimiento Z1 como patrón en forma de red de dos rejillas de tiras paralelas ortogonales una respecto a otra sobre los lados pre-tratados de la napa. Se da en la tabla 1 la anchura de las tiras, la distancia de las tiras paralelas (tamaño de retícula), el peso superficial de la capa seca y la capa de superficie en esferas de plata.

50

### Prescripción general con pre-tratamiento sobre cuero (patrón 11 a 15)

55

En primer lugar se aplicó con un recubridor por laminación una composición de recubrimiento basada en una dispersión de poliacrilato acuosa con una viscosidad de 3500 mPas y un contenido en sólidos de 20% en peso (Dustbinder RS de la compañía Rotta GmbH, Mannheim) sobre el lado posterior cardado de un cuero bovino con una calidad habitual para asientos de automóvil. A continuación se secó durante 2 minutos a 150°C. El sustrato seco fue de 30 g/m<sup>2</sup>. A continuación se aplicaron y secaron sobre los lados así pre-tratados del cuero, composiciones de recubrimiento Z1 como un patrón en forma de red de dos rejillas de tiras paralelas ortogonales una respecto a otra. Se da en la tabla 1 (patrón 11) la anchura de las tiras, la distancia de las tiras paralelas (tamaño de retícula), el peso superficial de la capa seca y la capa de superficie en esferas de plata.

65

# ES 2 311 165 T3

TABLA 1

Nº patrón	Anchura de tira [mm]	Retícula [mm]	Superficie recubierta [%]	Capa seca [g/m <sup>2</sup> ]*	Capa de polvo [g/m <sup>2</sup> ]**
1	2	7	49	28	17
2	1	4	43,8	30	18
3	1	6	30,6	18	11
4	2	12	30,6	15	11
5	1	11	17,4	11	7
6	2	7	49	39	18
7	1	4	43,8	37	19
8	1	6	30,6	23	12
9	2	12	30,6	18	12
10	1	11	17,4	9	8
11	1	11	17,4	n.d.	n.d.

### III. Estudio de la conductividad eléctrica

La medida de la intensidad de corriente se realizó en una habitación climatizada a 20°C. El aire mostró una humedad residual de 65%. Para la determinación de la intensidad de corriente se fijó sobre una pieza de muestra de 10 cm de anchura del vehículo recubierto respectivamente sobre el lado del recubrimiento dos conductores de cobre cargados de 1 kg cada uno a la distancia de 10 cm. Con una tensión fijada de 12,5 v se midió la intensidad de corriente. Los resultados se resumen en la tabla 2.

TABLA 2

Nº de patrón	Corriente [A]
1	2,0
2	2,0
3	2,0
4	2,0
5	0,7
6	2,0
7	2,0
8	1,5
10	1,5
11	1,2

### IV. Estudio del efecto de apantallamiento

Se prensaron estrechamente uno con otro y sin ranura dos cuerpos de medida TEM coaxiales por ambas caras sobre la estructura plana que se estudia. Se llevaron a cabo las medidas en el intervalo de frecuencias de 30 MHz a 6 GHz. En la tabla 3 se dan los amortiguaciones encontradas en dB a 450 MHz, 900 MHz y 1,8 GHz.

# ES 2 311 165 T3

TABLA 3

Patrón nº	Amortiguación electromagnética [dB]		
Tejido algodón/poliéster			
1	-19	-22	-16
2	-22	-19	-17
3	-16	-18	-13
4	-12	-13	-6
5	-9	-10	-6
6	-27	-23	-17
7	-28	-24	-19
8	-17	-13	-8
9	-20	-15	-6
10	-17	-13	-6

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

REIVINDICACIONES

5 1. Procedimiento para la preparación de estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad, comprendien-  
do la aplicación de una composición polimérica que forma película acuosa, que contiene:

- i. un aglutinante B, que comprende al menos un polímero formador de película, y
- 10 ii. al menos un polvo P de partículas finas, no formador de película, con morfología de núcleo-corteza, en el  
que el material formador de corteza comprende al menos un metal precioso o una aleación que comprende  
predominantemente al menos un metal precioso, con una relación en peso de aglutinante B polvo P en el  
intervalo de 1,5:1 a 1:20.

15 en forma de un patrón en forma de red sobre la superficie de un vehículo plano flexible, no conductor de la corriente  
eléctrica, en donde las zonas del patrón en forma de red recubiertas con la composición polimérica constituyen de 10  
a 60% de la superficie total del patrón.

20 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en donde el patrón en forma de red se forma con una multiplicidad de  
bandas que se cortan, que presentan una anchura en el intervalo de 0,5 a 5 mm.

3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2, en donde la anchura de malla del patrón en forma de red se  
encuentra en el intervalo de 0,5 a 3 cm.

25 4. Procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, en donde la relación de ancho de líneas a anchura de malla se  
encuentra en el intervalo de 1:3 a 1:15.

5. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la corteza del material que forma las  
partículas de polvo comprende al menos 50% en peso de plata.

30 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el núcleo de las partículas de polvo se  
compone de vidrio, cobre o cerámica.

35 7. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de polvo poseen una  
geometría en forma de esfera.

8. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde las partículas de polvo presentan un  
diámetro medio de 1 a 100  $\mu\text{m}$ .

40 9. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero que forma la película pre-  
senta una temperatura de transición vítrea  $T_G$  en el intervalo de -40 a +40°C.

10. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante B comprende al menos  
50% en peso, referido al peso total del aglutinante B, poliuretano.

45 11. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el aglutinante B es autorreticulante.

12. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde se imprime en una primera etapa la  
composición polimérica acuosa sobre el vehículo plano flexible en forma de un patrón en forma de red y a continuación  
solidifica el recubrimiento así obtenido.

50 13. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la composición polimérica acuosa se  
usa como pasta.

55 14. Procedimiento según una de las reivindicaciones precedentes, en donde el vehículo plano flexible se selecciona  
de tejido textil y cuero.

15. Estructuras planas, flexibles, conductoras de la electricidad, que se pueden obtener mediante un procedimiento  
según una de las reivindicaciones precedentes.

60 16. Uso de una estructura plana, flexible, conductora de la electricidad según la reivindicación 15, para el apanta-  
llamiento de campos electromagnéticos.

FIGURA 1:

