

(19)



(11)

EP 3 286 367 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
05.06.2019 Patentblatt 2019/23

(51) Int Cl.:
D04H 1/488 ^(2012.01) **D04H 1/49** ^(2012.01)
D04H 1/68 ^(2012.01) **D04H 1/66** ^(2012.01)
A41D 27/06 ^(2006.01) **D06M 17/10** ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **16714401.3**

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP2016/057314

(22) Anmeldetag: **04.04.2016**

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 2016/169752 (27.10.2016 Gazette 2016/43)

(54) **THERMISCH FIXIERBARES FLÄCHENGEBILDE**

THERMOFUSIBLE SHEET MATERIAL

TEXTILE THERMOFIXABLE

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO PL PT RO RS SE SI SK SM TR

(72) Erfinder:
• **TRASER, Steffen**
64291 Darmstadt (DE)
• **KREMSER, Steffen**
68542 Heddesheim (DE)

(30) Priorität: **22.04.2015 DE 102015005089**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
28.02.2018 Patentblatt 2018/09

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A1- 2 846 653 GB-A- 1 162 147
US-A- 5 290 594 US-A1- 2011 104 457

(73) Patentinhaber: **Carl Freudenberg KG**
69469 Weinheim (DE)

EP 3 286 367 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann nach Maßgabe der Ausführungsordnung beim Europäischen Patentamt gegen dieses Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft thermisch fixierbare Flächengebilde, insbesondere verwendbar als fixierbare Einlage- oder Futterstoffe in der Textilindustrie, die sich durch verbesserte anwendungstechnische Eigenschaften und durch verbesserte Verarbeitbarkeit auszeichnen, sowie deren Herstellung und Verwendung als Einlagen für Textilien.

[0002] Einlagestoffe sind das unsichtbare Gerüst der Bekleidung. Sie sorgen für korrekte Passformen und optimalen Tragekomfort. Je nach Anwendung unterstützen sie die Verarbeitbarkeit, erhöhen die Funktionalität und stabilisieren die Bekleidung. Neben der Bekleidung können diese Funktionen in technischen Textilanwendungen, wie z.B. der Möbel-, Polster- sowie Heimtextilien-Industrie Anwendung übernehmen.

[0003] Einlagestoffe werden zum Beispiel beschrieben in der GB1,162,147 oder in der WO2013/167250. Wichtige Eigenschaftsprofile für Einlagestoffe sind Weichheit, Sprungelastizität, Griff, Wasch- und Pflegebeständigkeit sowie ausreichende Abriebbeständigkeit des Trägermaterials im Gebrauch.

[0004] Einlagestoffe können aus Vliesstoffen, Geweben, Gewirken oder vergleichbaren textilen Flächengebilden bestehen, die meist zusätzlich mit einer Haftmasse versehen sind, wodurch die Einlage mit einem Oberstoff meist thermisch durch Hitze und/oder Druck verklebt werden kann (Fixiereinlage). Die Einlage wird somit auf einen Oberstoff laminiert. Die genannten verschiedenen textilen Flächengebilde haben je nach Herstellungsverfahren unterschiedliche Eigenschaftsprofile. Gewebe bestehen aus Fäden/Garnen in Kette- und Schussrichtung, Gewirke bestehen aus Fäden/Garnen, die über eine Maschenbindung zu einem textilen Flächengebilde verbunden werden. Vliesstoffe bestehen aus zu einem Faserflor abgelegten Einzelfasern, die mechanisch, chemisch oder thermisch gebunden werden.

[0005] Bei mechanisch gebundenen Vliesstoffen wird das Faserflor durch mechanisches Verschlingen der Fasern verfestigt. Hierzu verwendet man entweder eine Nadeltechnik oder ein Verschlingen mittels Wasser- bzw. Dampfstrahlen. Die Vernadelung ergibt zwar weiche Produkte, allerdings mit relativ labilem Griff, so dass sich diese Technologie im Bereich der Einlagestoffe nur in ganz speziellen Nischen durchsetzen konnte. Außerdem ist man in der mechanischen Vernadelung üblicherweise auf ein Flächengewicht > 50 g/m² angewiesen, was für eine Vielzahl an Einlagestoffanwendungen zu schwer ist.

[0006] Mit Wasserstrahlen verfestigte Vliesstoffe lassen sich in niedrigeren Flächengewichten darstellen, sind im Allgemeinen aber flach und wenig sprungelastisch.

[0007] Bei chemisch gebundenen Vliesstoffen wird der Faserflor durch Imprägnieren, Besprühen oder mittels sonst üblicher Auftragsmethoden mit einem Bindemittel (z.B. Acrylatbinder) versehen und anschließend kondensiert. Das Bindemittel bindet die Fasern untereinander zu einem Vliesstoff, hat aber zur Folge, dass ein relativ steifes Produkt erhalten wird, da sich das Bindemittel über weite Teile des Faserflors verteilt erstreckt und die Fasern wie in einem Verbundwerkstoff durchgehend miteinander verklebt. Variationen im Griff bzw. Weichheit lassen sich nur bedingt über Fasermischungen oder Bindemittelauswahl kompensieren.

[0008] Thermisch gebundene Vliesstoffe werden zur Verwendung als Einlagestoffe üblicherweise Kalanderverfestigt oder durch Heißluft-verfestigt. Bei Einlagevliesstoffen hat sich heutzutage die punktförmige Kalanderverfestigung als Standardtechnologie durchgesetzt. Das Faserflor besteht dabei in der Regel aus speziell für diesen Prozess entwickelten Fasern aus Polyester oder Polyamid und wird mittels eines Kalenders bei Temperaturen um den Schmelzpunkt der Faser verfestigt, wobei eine Walze des Kalenders mit einer Punktgravur versehen ist. Solch eine Punktgravur besteht z.B. aus 64 Punkten/cm² und kann z.B. eine Verschweißfläche von 12 % besitzen. Ohne eine Punktanordnung würde der Einlagestoff flächenartig verfestigt und ungeeignet hart im Griff sein.

[0009] Die oben beschriebenen unterschiedlichen Verfahren zur Herstellung von textilen Flächengebilden sind bekannt und in Fachbüchern und in der Patentliteratur beschrieben.

[0010] Die Haftmassen, welche üblicherweise auf Einlagestoffe aufgebracht sind, sind meist thermisch aktivierbar und bestehen in der Regel aus thermoplastischen Polymeren. Die Technologie zum Aufbringen dieser Haftmassenschichtungen erfolgt nach dem Stand der Technik in einem separaten Arbeitsschritt auf das Faserflächengebilde. Als Haftmassentechnologie sind üblicherweise Pulverpunkt-, Pastendruck-, Doppelpunkt-, Streu- und Hotmeltverfahren bekannt und in der Patentliteratur beschrieben. Als am leistungsfähigsten hinsichtlich Verklebung mit dem Oberstoff auch nach Pflegebehandlung und in Bezug auf die Rückvernetzung wird heute die Doppelpunktbeschichtung angesehen.

[0011] Ein solcher Doppelpunkt weist einen zweischichtigen Aufbau auf. Er besteht aus einem Unter- und einem Oberpunkt. Der Unterpunkt dringt in das Basismaterial ein und dient als Sperrschicht gegen Haftmassenrückschlag und zur Verankerung der Oberpunktpartikel. Übliche Unterpunkte bestehen beispielsweise aus Bindemittel und/oder aus einem thermoplastischen Polymer, das bei der Fixierung zur Klebkraft mit beiträgt. Je nach eingesetzter Chemie trägt der Unterpunkt neben der Verankerung im Basismaterial auch als Sperrschicht zur Verhinderung des Haftmassenrückschlages bei. Hauptklebkomponente im zweischichtigen Verbund ist primär der Oberpunkt. Dieser kann aus einem thermoplastischen Material bestehen, welches als Pulver auf den Unterpunkt aufgestreut wird. Nach dem Streuvorgang wird der überschüssige Teil des Pulvers (zwischen den Punkten der unteren Schicht) zweckmäßigerweise wieder abgesaugt. Nach anschließendem Sintern ist der Oberpunkt auf dem Unterpunkt (thermisch) gebunden und kann als Klebstoff zum Oberpunkt dienen.

[0012] Je nach Einsatzzweck des Einlagestoffes werden eine unterschiedliche Anzahl an Punkten aufgedruckt und/oder die Haftmassenmenge oder die Geometrie des Punktmusters variiert. Eine typische Punktzahl sind z.B. CP 110 bei einer Auflage von 9 g/m² bzw. CP 52 mit einer Auftragemenge von 11 g/m².

[0013] Weit verbreitet ist auch der Pastendruck. Bei dieser Technologie wird eine wässrige Dispersion aus thermoplastischen Polymeren, üblicherweise in Partikelform mit einer Partikelgröße < 80 µm, Verdickern und Laufhilfsmitteln hergestellt und dann pastös mittels eines Rotationssiebdruckverfahrens auf die Trägerlage meist punktförmig aufgedruckt. Anschließend wird die bedruckte Trägerlage zweckmäßigerweise einem Trocknungsprozess unterzogen.

[0014] Es ist bekannt, dass für Einlage- oder Futterstoffe als Haftmedien für die Heißverklebung verschiedenste Schmelzklebstoffe eingesetzt werden können.

[0015] Zurzeit stellen dünne, transparente, flexible oder offene Oberstoffe vor allem in der Damenoberbekleidung einen Trend in der Bekleidungsindustrie dar. Zur Unterstützung solcher Oberstoffe bietet sich eine Einlage an, die sehr leicht und offen in ihrer Struktur ist.

[0016] Die Beschichtung solcher Materialien mit gängigen wässrigen Pastensystemen stellt hierbei ein Problem dar, da diese Systeme beim Beschichtungsvorgang durch die Basis penetrieren und in den nachfolgenden Schritten die Produktionsanlagen erheblich verschmutzen. Hierdurch wird nicht nur die Artikelqualität erheblich verschlechtert, sondern die Produktionsanlagen müssen bedeutend öfter angehalten werden, um Maschinenteile aufwändig zu reinigen.

[0017] Des Weiteren führt die Penetration dazu, dass der Haftmassenunterpunkt nicht gut ausgebildet werden kann und nach dem Streuen des Puders (Doppelpunktbeschichtung) sich ein inhomogener, wenig konvexer Punkt ausbildet. Das Spreiten des Punktes hat weiter zur Folge, dass der Unterpunkt "verschmiert" ist, so dass das Pulver in den Randbereichen des Unterpunktes und auch zum Teil in den Zwischenräumen nicht gut abgesaugt werden kann. Dies führt neben der Verunreinigung der Anlage zu einer Schwächung des Verbundes nach der Verklebung.

[0018] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, textile Flächengebilde bereitzustellen, die auch auf dünnen, transparenten, flexiblen oder sehr offenen Oberstoffen fixiert werden können.

[0019] Darüber hinaus sollen die textilen Flächengebilde mit üblichen Fixierpressen problemlos verarbeitet werden können, sehr gute haptische und optische Eigenschaften zeigen, einfach und kostengünstig herstellbar sein, eine sehr gute Waschbeständigkeit bis 95 °C zeigen, und auch Trocknungsbedingungen bei hohen Zyklenzahlen überstehen.

[0020] Eine weitere Aufgabe besteht darin, die textilen Flächengebilde mit einer hohen Elastizität, insbesondere in Querrichtung, auszustatten.

[0021] Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß mit einem thermisch fixierbaren Flächengebilde gelöst, insbesondere verwendbar als fixierbarer Einlagestoff in der Textilindustrie, mit einer Trägerlage aus einem textilen Material, auf welcher eine Beschichtung aus Polyurethanschaum aufgebracht ist, welcher ein thermoplastisches Polyurethan in Form eines Umsetzungsprodukts von

- mindestens einem bifunktionellen, vorzugsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Polyisocyanat (A) mit einem Isocyanatgehalt von 5 bis 65 Gew.-% Anteilen,
- mindestens einem Polyol (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Polycaprolactonpolyol, Polycarbonatpolyol, Copolymer aus Polycaprolactonpolyol Polytetrahydrofuran und Gemischen hiervon sowie gegebenenfalls mit
- mindestens einem Kettenverlängerer (C) enthält,

wobei der Polyurethanschaum eine Porenstruktur aufweist, in der mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser, gemessen nach DIN ASTM E 1294, aufweisen, der im Bereich von 5 bis 30 µm liegt.

[0022] Bevorzugte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

[0023] Die Schaumbeschichtung im erfindungsgemäßen Flächengebilde zeichnet sich durch eine sehr homogene und enge Porengrößenverteilung mit einer hohen Stabilität aus. Es wird vermutet, dass dies durch eine Reduzierung des Anteils an Schaumbildner in der Schaumbeschichtung ermöglicht wird. Der Einsatz eines Schaumbildners, wie es im Stand der Technik üblich ist, hat in der erfindungsgemäßen Schaumbeschichtung nämlich überraschenderweise keine Verbesserung der Schaumstruktur zufolge, sondern dass die Porengröße des Polyurethanschaums deutlich erhöht und die Polyurethanschaumbeschichtung sehr schmierig wird.

[0024] Vorteilhafterweise beträgt der Anteil an Schaumbildnern in der Schaumbeschichtung, bezogen auf ihre aktiven, schaumbildenden Bestandteile, weniger als 1,5 Gew.-%, noch bevorzugter weniger als 1 Gew.-%. Ganz besonders bevorzugt ist kein Schaumbildner enthalten. Unter Schaumbildnern werden erfindungsgemäß Zusammensetzungen verstanden, die Tenside und/oder Mischungen von Tensiden enthalten und bei der Herstellung des Polyurethanschaumes schäumend wirken. Übliche Schaumbildner sind beispielsweise ®RUCO-COAT FO 4010 oder ®TUBICOAT SCHÄUMER HP.

[0025] Erfindungsgemäß ist es möglich, den Polyurethanschaum mit einer Porenstruktur zu versehen, in der mehr

als 30 % der Poren einen Durchmesser aufweisen, der im Bereich von 5 bis 20 μm , vorzugsweise von 5 bis 18 μm und insbesondere von 10 bis 16 μm liegt und/oder in der mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser aufweisen, der im Bereich von 5 bis 25 μm und insbesondere von 10 bis 20 μm liegt und/oder in der mehr als 70 % der Poren einen Durchmesser aufweisen, der im Bereich von 5 bis 30 μm vorzugsweise von 5 bis 27 μm und insbesondere von 10 bis 25 μm liegt und/oder in der mehr als 97 % der Poren einen Durchmesser aufweisen, der im Bereich von 5 bis 60 μm , vorzugsweise von 5 bis 55 μm und insbesondere von 10 bis 50 μm liegt.

[0026] Ferner kann der Polyurethanschaum mit einer Porenstruktur versehen werden, in der der mittlere Porendurchmesser bei vergleichsweise kleinen Werten und zwar vorzugsweise im Bereich von 5 bis 30 μm und vorzugsweise von 10 bis 25 μm und insbesondere von 10 bis 20 μm liegt. Die mittleren Porendurchmesser können gemäß der Norm ASTM E 1294 (Coulter Porometer) bestimmt werden.

[0027] Liegt der mittlere Porendurchmesser bei geringeren oder größeren Werten, so neigt der Schaum zum Kollabieren.

[0028] Dazu kommt, dass bei der Aufbringung eines derartigen Polyurethanschaums aufgrund seiner geringen Dichte nahezu keine Penetration in die Trägerlage stattfindet. Dies ist vorteilhaft, da hierdurch auch sehr leichte Vliesstoffe bzw. sehr leichte, offene Gewebe oder Gewirke mit guten Trennkraftwerten bei hohen Geschwindigkeiten beschichtet werden können, ohne die Beschichtungsanlage zu verschmutzen.

[0029] Zusätzlich ist der Polyurethanschaum aufgrund seiner spezifischen Porenstruktur atmungsaktiv und feuchtedurchlässig, was sich positiv auf den Tragekomfort auswirkt. Die Porenstruktur des Polyurethanschaums ist zudem sehr gleichmäßig, was für eine gleichmäßige Luftzirkulation und eine gleichmäßige Luftdurchlässigkeit vorteilhaft ist.

[0030] Bevorzugt beträgt die mittlere Eindringtiefe des Polyurethanschaums in die Trägerlage weniger als 20 μm , vorzugsweise weniger als 15 μm , noch bevorzugter von 5 bis 10 μm .

[0031] Zudem wurde gefunden, dass beim Aufbringen eines Polyurethanschaums mit der erfindungsgemäßen Porenstruktur sowohl die Auflage als auch die Qualität über einen längeren Beschichtungszeitraum konstant bleiben. Darüber hinaus ist beim Aufbringen dieses Polyurethanschaums in Form eines Punktmusters vorteilhaft, dass ein homogener, erhabener Unterpunktschaum erhalten werden kann, der auch beim Aufstreuen von Schmelzklebstoffpuder nicht in sich zusammenfällt und nach der Ansinterung und Trocknung im Ofen einen gut zusammengesmolzenen Haftmassenpunkt aus Schaumunterpunkt und thermoplastischer Haftmasse ergibt. Der Schaum bleibt im gesamten Prozess sowie auch während der Trocknung stabil und fällt nicht in sich zusammen. Insbesondere kann die feinporige Schaumstruktur während des gesamten Prozesses beibehalten bleiben.

[0032] Darüber hinaus bietet das Aufbringen eines Polyurethanschaums gegenüber einer herkömmlichen Pastenbeschichtung - die üblicherweise im Rotationssiebdruckverfahren oder mittels Rakelverfahren aufgebracht wird - generell verschiedene Vorteile.

[0033] So ist der Polyurethanschaum deutlich kosteneffizienter als der reine Pastendruck, da bei gleicher Auflage der Anteil an Rohstoffen wesentlich geringer ist.

[0034] Weiter vorteilhaft ist, dass keine Penetrierung durch die Einlage stattfindet. Eine reine Binderdruckmischung penetriert dagegen deutlich stärker in/durch die Einlage. Produktionsversuche zeigen ebenfalls, dass beim Schaumdruck die Rückseite der bedruckten Rohware trocken bleibt, während dieses Material beim Pastendruck vollständig durchnässt wird.

[0035] Dazu kommt, dass mit Schaum beschichtete Einlagen weicher im Griff sind als die mit herkömmlicher Haftmasse versehenen Einlagen.

[0036] Zudem müssen bezüglich der Haftung vor und nach Behandlungsschritten und der Rückvernietung der hergestellten Waren mit dem Schaumdruck keine Zugeständnisse gemacht werden, da diese Eigenschaften auf einem vergleichbaren Niveau wie bei der Beschichtung mit reiner Paste liegen.

[0037] Aufgrund der porösen Struktur des Polyurethanschaums ist es möglich, das erfindungsgemäße Flächengebilde mit einer hohen Luftdurchlässigkeit zu versehen. Diese wird erfindungsgemäß nach DIN EN ISO 9237 bestimmt. Das Normklima ist gemäß DIN 50014 / ISO 554, das Prüfergebnis wird in $\text{dm}^3/\text{s}\cdot\text{m}^2$ angegeben.

[0038] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist der Polyurethanschaum eine Luftdurchlässigkeit von mehr als 150 $\text{l}/\text{m}^2/\text{s}$ bei 100 Pa, vorzugsweise von 200 bis 800 $\text{l}/\text{m}^2/\text{s}$, noch bevorzugter von 400 bis 1400 auf. Dies ermöglicht beim Einsatz als Einlagestoff einen hohen Tragekomfort.

[0039] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform kann der Polyurethanschaum mit Hilfe eines Kalenders geglättet werden. Hierdurch kann die Atmungsaktivität bzw. die Luftdurchlässigkeit gezielt eingestellt werden. Auch die Schichtdicke kann durch den Schaumauftrag als auch durch die Parameter am Kalendar eingestellt werden. Je stärker die Glättwirkung, desto dichter wird die Schicht bis hin zu einer Migrationsbeständigkeit, zum Beispiel gegenüber Federn, Daunen etc.

[0040] Darüber hinaus ermöglicht es der spezifische Polyurethanschaum, das erfindungsgemäße Flächengebilde mit guten Eigenschaften bezüglich Weiterreißkraft, Stichausreiß- und/oder Nadelausreißfestigkeit sowie Nahtfestigkeit zu versehen.

[0041] Ferner kann durch die Verwendung des Polyurethans eine hohe Elastizität des Flächengebildes, insbesondere

in Querrichtung, erreicht werden. So können auch steifere Vliese verwendet werden, ohne Nachteile in der haptischen Gesamtpformance zu erfahren. Des Weiteren ist es auch möglich, Flächengebilden allein durch die Polyurethan-Beschichtung eine hohe Elastizität zu verleihen, ohne auf Fasern (z.B. BIKO-Fasern) oder Garne mit einer hohen Elastizität zurückgreifen zu müssen. Hierdurch können neue Produkte mit spezifischen Eigenschaften hergestellt werden,

wie z.B. eine elastische Bundeinlage auf Basis eines konventionellen Polyamid-/Polyester-Vliesstoffes.
[0042] Ein weiterer Vorteil der Verwendung von Polyurethanen besteht darin, dass das erfindungsgemäße textile Flächengebilde einen weichen, elastischen, schönen (angenehmen) Griff aufweist. Der Griff der Einlage ist ein signifikanter und wichtiger Test in der Textilindustrie. Vorteilhaft ist insbesondere, dass der angenehme Griff ohne zusätzliche Ausrüstungen, wie z.B. Silikonaustrüstungen der Basis erzielt werden kann.

[0043] Dazu kommt, dass man bei der Verwendung von Polyurethanen eine große Synthesefreiheit hat. So steht für die Polyurethansynthese eine große Auswahl an Monomeren zur Verfügung, was eine einfache Einstellung der gewünschten physikalischen Eigenschaften wie Härte, Elastizität, etc. ermöglicht.

[0044] Die Schichtdicke des Polyurethanschaums kann in Abhängigkeit von den erwünschten Eigenschaften des Flächengebildes eingestellt werden. Für die meisten Anwendungszwecke hat es sich als günstig erwiesen, für den Polyurethanschaum eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 5 bis 400 μm , vorzugsweise von 5 bis 100 μm und insbesondere von 10 bis 50 μm einzustellen. Die Schichtdicke kann elektronenmikroskopisch bestimmt werden.

[0045] Dementsprechend kann das Flächengewicht des Polyurethanschaums in Abhängigkeit von den erwünschten Eigenschaften des Flächengebildes variieren. Als für die meisten Anwendungszwecke günstig hat es sich erwiesen, für den Polyurethanschaum ein Flächengewicht im Bereich von 0,1 g/m^2 bis 100 g/m^2 im Falle einer Flächenbeschichtung einzustellen. Bei Punktbeschichtungen haben sich Flächengewichte von 0,5 g/m^2 bis 10 g/m^2 als günstig erwiesen.

[0046] Erfindungsgemäß bevorzugt für die Herstellung des Polyurethanschaums ist die Verwendung von wässrigen, nicht reaktiven oder reaktiven, bevorzugt jedoch nicht reaktiven Polyurethandispersionen.

[0047] Die wässrigen, nicht reaktiven Polyurethandispersionen verfügen im Allgemeinen über einen Polyurethangehalt zwischen 5 Gew.-% und 65 Gew.-%. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyurethandispersionen mit einem Polyurethangehalt zwischen 30 Gew.-% und 60 Gew.-%.

[0048] Die Brookfield-Viskosität der erfindungsgemäß bevorzugten, wässrigen, nicht reaktiven Polyurethandispersionen liegt bei 20 °C vorzugsweise zwischen 10 und 5000 mPaxs, besonders bevorzugt jedoch zwischen 10 und 2000 mPaxs.

[0049] Erfindungsgemäß können zur Erzeugung des Polyurethanschaums wässrige, nicht reaktive Polyurethandispersionen verwendet werden, deren enthaltene Polyurethane aus den in Anspruch 1 definierten Komponenten hergestellt sind:

Als Polyisocyanat (A) werden vorzugsweise organische Di- und/oder Polyisocyanate eingesetzt.

[0050] Als Polyole (B) werden vorzugsweise Polyole eingesetzt, mit einem Molekulargewicht von 500 bis 6000 g/mol . Besonders bevorzugt ist es, wenn diese keine ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen enthalten.

[0051] Als Kettenverlängerer (C) werden vorzugsweise Di- oder Monohydroxyverbindungen mit mindestens einer ionischen Gruppe oder in eine ionische Gruppe überführbare funktionelle Gruppe eingesetzt.

[0052] Zur Herstellung des thermoplastischen Polyurethans können ferner gegebenenfalls Verbindungen mit ein oder zwei gegenüber Isocyanat reaktiven funktionellen Gruppen und mindestens einer ionischen Gruppe oder in eine ionische Gruppe überführbaren funktionelle Gruppe eingesetzt werden.

[0053] Ferner können Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanat reaktiven funktionellen Gruppen und einem Molgewicht von 60 bis 500 g/mol , welche keine ionischen Gruppen oder in ionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen enthalten, eingesetzt werden.

[0054] Die organischen Polyisocyanate (A) können sowohl aromatisch als auch aliphatisch sein. Erfindungsgemäß bevorzugt werden wässrige, nicht reaktive, aliphatische Polyurethandispersionen zur Herstellung des Polyurethanschaums verwendet, da die erhaltenen aliphatischen Polyurethanschäume gegenüber aromatischen Polyurethanbeschichtungen wesentlich lichtstabiler sind.

[0055] Die Polyole (B), können auf Polyesterpolyolen, Polyetherpolyolen, Polycaprolactonpolyolen, Polycarbonatpolyolen, Copolymeren aus Polycaprolactonpolyol, Polytetrahydrofuran sowie deren Abmischungen basieren. Erfindungsgemäß bevorzugt sind Polyesterpolyole oder Polyetherpolyole sowie deren Abmischungen.

[0056] Für Anwendungen, die einen Polyurethanschaum mit niedrigem Glasübergangsbereich und/oder guter Hydrolysebeständigkeit erfordern, sind Polyetherpolyole zu bevorzugen. Für Anwendungen, die einen Polyurethanschaum mit guten mechanischen Eigenschaften wie z.B. Abrieb erfordern, sind Polyesterpolyole zu bevorzugen.

[0057] In praktischen Versuchen hat sich gezeigt, dass bei dem Einsatz von reinen Polyesterpolyolen gegebenenfalls in Kombination mit Polyetherpolyolen Polyurethanschäume erhalten werden können, die eine überraschend hohe Waschstabilität haben. So konnte ein Polyurethanschaum auf Polyesterpolyolbasis entwickelt werden, der nach mehreren Wäschen bei 95 °C und auch Anwendungen im Post-processing Bereich ohne eine Verschlechterung der Eigenschaften übersteht.

[0058] Der Schmelzbereich des Polyurethans beträgt vorzugsweise von 130 bis 300 °C, noch bevorzugter von 160 bis 250 °C, insbesondere von 180 bis 220 °C.

[0059] Die Glasübergangstemperatur T_g -Wert des Polyurethans beträgt vorzugsweise von -100 °C bis 100 °C, noch bevorzugter von -80 bis 30 °C, insbesondere von -60 bis 30 °C.

5 **[0060]** in einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyurethane mit hohen Elongationswerten von vorzugsweise 100 bis 2500 %, noch bevorzugter von 500 bis 2000 %, insbesondere von 700 bis 1500 % eingesetzt. Hierdurch können Einlagen mit einem elastischen Verhalten der Beschichtung und einem besonders angenehmen Griff erhalten werden.

10 **[0061]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyurethane und/oder Polyurethanzusammensetzungen mit Modulwerten von vorzugsweise 0,5 bis 30 MPa, noch bevorzugter von 1 bis 15 MPa, insbesondere von 1,5 bis 5 MPa eingesetzt.

[0062] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyurethane und/oder Polyurethanzusammensetzungen mit Zugfestigkeiten von vorzugsweise 5 bis 50 MPa, noch bevorzugter von 15 bis 40 MPa, insbesondere von 20 bis 30 MPa eingesetzt.

15 **[0063]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden Polyurethane und/oder Polyurethanzusammensetzungen mit Shore-Härten, von vorzugsweise 30 bis 120, noch bevorzugter von 40 bis 90, insbesondere von 50 bis 70 eingesetzt.

20 **[0064]** Das Polyurethan kann chemisch vernetzt oder unvernetzt vorliegen. So kann der Polyurethanschaum mindestens einen Vernetzer, vorzugsweise ausgewählt aus z. B. Aziridinen, Isocyanaten, geblockten Isocyanaten, Carbodiimiden oder Melaminharzen aufweisen. Durch die Modulation des Polyurethanschaums mit Vernetzern können zudem die viskoelastischen Eigenschaften des Polyurethanschaums gezielt moduliert werden und das Abzugsverhalten eingestellt werden. Darüber hinaus können durch die Vernetzer sowohl der Griff als auch die Reinigungsbeständigkeit gezielt variiert werden. So kann durch die Verwendung von Vernetzern eine Performancesteigerung der Trennkraft des Schaumes vor allem nach der Wäsche oder der chemischen Reinigung erzielt werden.

25 **[0065]** In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung weist das Polyurethan einen Vernetzungsgrad von weniger als 0,1, noch bevorzugter von weniger als 0,05, noch bevorzugter von weniger als 0,02 auf. Ganz besonders bevorzugt liegt das Polyurethan gänzlich unvernetzt vor. Überraschend wurde erfindungsgemäß gefunden, dass die Schaumstruktur auch bei einem unvernetzten bzw. nur gering vernetzten Polyurethan eine hohe Waschstabilität sogar bei 95 °C aufweist. Vorteilhaft an unvernetztem bzw. nur gering vernetztem Polyurethan ist, dass diese sehr flexibel sind und einen weicheren Griff zeigen.

30 **[0066]** In praktischen Versuchen wurde gefunden, dass es besonders zweckmäßig ist, wenn der Polyurethanschaum Dimethylcellulose und/oder, bevorzugt und, Polyacrylsäure als Verdicker enthält. Es wurde gefunden, dass durch die Verwendung dieser Substanzen eine besonders gleichmäßige, blasenfreie Beschichtung erhalten werden kann.

35 **[0067]** Darüber hinaus wurde gefunden, dass es zur Stabilisierung des Polyurethanschaums und insbesondere zur Einstellung der erfindungsgemäßen Porengrößenverteilung vorteilhaft ist, wenn der Polyurethanschaum Schaumstabilisatoren, insbesondere Ammoniumstearat oder Kaliumoleat, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.% enthält.

[0068] Wie oben erläutert, hat es sich erfindungsgemäß als nicht vorteilhaft erwiesen, wenn der Polyurethanschaum Schaumbildner, insbesondere Tenside, enthält.

40 **[0069]** Als ebenfalls nicht vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Polyurethanschaum assoziative Verdicker, insbesondere hydrophob modifizierte Polyacrylate, Celluloseether, Polyacrylamide, Polyether oder assoziative Polyurethan-Verdicker enthält. Um die gewünschte Viskosität zu erzielen ist nämlich eine zu hohe Einsatzmenge der assoziativ wirkenden Verdicker erforderlich. Die Mischung wird hierdurch zügig/lang und zieht Fäden. Aus diesem Grund weist der Polyurethanschaum diese Verbindungen vorteilhafterweise in einer Menge von weniger als 5 Gew.% auf. Ganz bevorzugt ist die Polyurethanzusammensetzung frei von diesen Substanzen.

45 **[0070]** Als ebenfalls nicht vorteilhaft hat es sich erwiesen, wenn der Polyurethanschaum mineralöhlaltige Verdicker in Kombination mit Polyethylenglykol (PEG) enthält. Werden z. B. mineralöhlaltige Acrylatverdicker in der Schaumformulierung verwendet, verdrängen diese nämlich das PEG, welches in Mineralölen unlöslich ist. Das PEG bildet dann einen sehr schmierigen Rückstand auf dem Polymerfilm. Aus diesem Grund weist der Polyurethanschaum, sofern er als Laufhilfsmittel PEG enthält, mineralöhlaltige Verdicker vorteilhafterweise in einer Menge von weniger als 10 Gew. % auf.

50 **[0071]** Ganz bevorzugt ist der Polyurethanschaum frei von diesen Substanzen. Dies ist auch hinsichtlich der Emissionswerte des applizierten Polyurethanschaums vorteilhaft. Zudem werden Abluftrohre, Trocknerkühlzonen etc. nicht so stark mit Kondensat der meist niedrig siedenden Mineralöle belastet. Das hat zusätzlich den positiven Effekt, dass die Einlagen weniger mit Kondensat verunreinigt werden und somit deren Qualität gesteigert werden kann.

55 **[0072]** Wie oben erwähnt, kann die Verwendung von PEG in Kombination mit mineralöhlaltigen Verdickern nachteilig sein. Grundsätzlich ist die Verwendung von PEG jedoch vorteilhaft. Als besonders geeignet hat sich dabei erwiesen, wenn der Anteil PEG im Polyurethanschaum im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% liegt.

[0073] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält der Polyurethanschaum einen Füllstoff, insbeson-

dere ausgewählt aus Alumosilikaten, vorzugsweise Kaolin, Calciumsilikaten, Calciumcarbonaten, Magnesiumcarbonaten, Schichtsilikaten, pyrogenen Kieselsäuren und Aluminiumoxiden, wie z. B. Wollastonite, Dolomite, Glimmer, Barytmehle oder Talkum. Die Menge des Füllstoffs beträgt vorzugsweise von 0,5 bis 55 Gew.-%, noch bevorzugter von 5 bis 45 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanschaums. Dabei weist der Füllstoff vorzugsweise

eine mittlere Partikelgröße von 5 nm bis 100 µm auf. Durch die Modulation des Polyurethanschaums mit Füllstoffen können zudem dessen viskoelastische Eigenschaften (Rheologie), der Griff, die Reinigungsbeständigkeit, die Porengrößenverteilung, die Klebrigkeit sowie das Abzugsverhalten gezielt eingestellt werden.

[0074] Von Vorteil kann auch die Verwendung von Füllstoffen sein, die während der Trocknung im Ofen Gas freisetzen und somit zur Schaumbildung beitragen bzw. den Schaum stabilisieren.

[0075] In einer weiteren vorteilhaften Ausführungsform der Erfindung enthält der Polyurethanschaum ein Additiv, ausgewählt aus Aktivkohle, Ruß, Phase Change Materials (PCMs), thermoplastischem Polymer-Puder, Expancel, Flockfasern, Haftvermittler, Flammenschutzmittel wie z.B. Mg- und/oder Alhydroxide oder Phosphorverbindungen, Streichpigmente wie z.B. Titandioxid, Superabsorber wie z.B. Polyacrylsäure, Holzspäne, Zeolithe, Metallpulver, magnetische Partikel wie z.B. Eisenoxide, gekapselte Stoffe wie z.B. Farben, Duftstoffe oder Wirkstoffe (Wundaufgabe) oder geruchsabsorbierende Stoffe wie z. B. Cyclodextrine oder PVPs, vorzugsweise in einer Menge von 0,1 bis 70 Gew.%, noch bevorzugter von 5 bis 60 Gew.% jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht des Polyurethanschaums.

[0076] Des Weiteren umfasst das erfindungsgemäße Flächengebilde eine Trägerlage. Dabei hat es sich als zweckmäßig erwiesen, die Polarität des Schaumes optimal auf die Trägerlage einzustellen. Eine hydrophobe Basis bedarf eines hydrophob eingestellten Schaumes und eine hydrophil eingestellte Basis eines eher hydrophil eingestellten Schaumes.

[0077] Die Auswahl des für die Trägerlage einzusetzenden textilen Materials erfolgt im Hinblick auf den jeweiligen Anwendungszweck bzw. die besonderen Qualitätsanforderungen. Geeignet sind zum Beispiel Vliesstoffe, Gewebe, Gewirke, Gestricke oder dergleichen. Beispielsweise haben sich Waddings als besonders geeignet erwiesen, da die funktionelle Ausrüstung von Waddings weit verbreitet ist. Durch die Erfindung sind hier prinzipiell keinerlei Grenzen gesetzt. Der Fachmann kann hier leicht die für seine Anwendung geeignete Materialkombination auffinden. Vorzugsweise besteht die Trägerlage aus einem Vliesstoff.

[0078] Der Vliesstoff, aber auch die Fäden oder Garne der textilen Materialien können aus Chemiefasern oder aber auch aus Naturfasern bestehen. Als Chemiefasern kommen vorzugsweise Polyester-, Polyamid-, Celluloseregenerat- und/oder Binfedern zum Einsatz, als Naturfasern Wolle- oder Baumwollfasern.

[0079] Die Chemiefasern können hierbei kräuselbar, gekräuselte und/oder ungekräuselte Stapelfasern, kräuselbare, gekräuselte und/oder ungekräuselte, direkt gesponnene Endlosfasern und/oder endliche Fasern, wie Meltblown-Fasern, umfassen. Die Trägerlage kann ein- oder mehrlagig aufgebaut sein.

[0080] Für die Herstellung des Vliesstoffs können die eingangs dargestellten Technologien eingesetzt werden. Das Verbinden der Fasern des Faserflors zu einem Vliesstoff kann hierbei mechanisch (konventionelles Vernadeln, Wasserstrahltechnik), mittels eines Bindemittels oder thermisch erfolgen. Hierbei reicht allerdings eine moderate Vliesstofffestigkeit der Trägerlage vor dem Bedrucken aus, da die Trägerlage beim Bedrucken mit dem Gemisch aus Bindemittel und thermoplastischem Polymer noch zusätzlich mit Bindemittel beaufschlagt und verfestigt wird. Für die moderaten Vliesstofffestigkeiten können auch kostengünstige Faserrohstoffe eingesetzt werden, vorausgesetzt, dass diese die Anforderungen an den Griff erfüllen. Auch kann die Prozessführung vereinfacht werden.

[0081] Im Falle der Verwendung von Stapelfasern ist es vorteilhaft, diese mit mindestens einer Krempel zu einem Faserflor zu kardieren. Bevorzugt ist hier eine Wirrlegung (Random-Technologie), doch auch Kombinationen aus Längs- und/oder Querlegung bzw. noch kompliziertere Krempelanordnungen sind möglich, wenn spezielle Vliesstoffeigenschaften ermöglicht werden sollen bzw. wenn mehrlagige Faserstrukturen gewünscht werden.

[0082] Besonders geeignet für Einlagestoffe sind Fasern mit einem Fasertiter bis 6,7 dtex. Größere Titer werden aufgrund ihrer großen Fasersteifigkeit normalerweise nicht eingesetzt. Bevorzugt sind Fasertiter im Bereich von 1 bis 3 dtex, doch auch Mikrofasern mit einem Titer < 1 dtex sind denkbar.

[0083] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Polyurethanschaum flächig ausgebildet. Gemäß einer weiteren bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist der Polyurethanschaum in Form eines Punktmusters ausgebildet. Dabei können die Punkte in einem regelmäßigen oder unregelmäßigen Muster auf der Trägerlage verteilt sein.

[0084] Auf dem Polyurethanschaum kann ein Schmelzklebstoff aufgebracht sein.

[0085] Schmelzklebstoffe, auch Heißklebstoffe, Heißkleber oder im Englischen Hotmelts genannt, sind seit langem bekannt. Allgemein versteht man unter ihnen im Wesentlichen lösungsmittelfreie Produkte, die im geschmolzenen Zustand auf eine Klebefläche aufgetragen werden, rasch beim Abkühlen erstarren und damit schnell Festigkeit aufbauen. Erfindungsgemäß bevorzugt werden thermoplastische Polymere, wie Polyamide (PA), Copolyamide, Polyester (PES), Copolyester, Ethylvinylacetat (EVA) und dessen Copolymere (EVAC), Polyethylen (PE), Polypropylen (PP), amorphe Polyalphaolefine (APAO), Polyurethane (PU) etc. als Schmelzklebstoffe verwendet.

[0086] Die Klebewirkung der Schmelzklebstoffe basiert grundsätzlich darauf, dass sie sich als thermoplastische Po-

lymere reversibel aufschmelzen lassen und als flüssige Schmelze aufgrund ihrer durch den Schmelzvorgang erniedrigten Viskosität in der Lage sind, die zu klebende Fläche zu benetzen und dadurch eine Adhäsion zu ihr auszubilden. Als Folge der anschließenden Abkühlung erstarrt der Schmelzklebstoff wieder zum Festkörper, der eine hohe Kohäsion besitzt und auf diese Weise die Verbindung zur Klebefläche herstellt. Nachdem die Klebung stattgefunden hat, sorgen die viskoelastischen Polymere dafür, dass die Adhäsion auch nach dem Abkühlvorgang mit ihren Volumenänderungen und dem damit verbundenen Aufbau mechanischer Spannungen erhalten bleibt. Die aufgebaute Kohäsion vermittelt die Bindekräfte zwischen den Substraten.

[0087] Vorteilhafterweise werden die Schmelzklebstoffe in Pulverform eingesetzt. Die Größe der Partikel orientiert sich an der zu bedruckenden Fläche, beispielsweise der gewünschten Größe eines Bindungspunktes. Im Falle eines Punktmusters kann der Partikeldurchmesser zwischen $>0 \mu\text{m}$ und $500 \mu\text{m}$ variieren. Grundsätzlich ist die Partikelgröße des Schmelzklebstoffs nicht einheitlich, sondern folgt einer Verteilung, d.h. man hat immer ein Partikelgrößenspektrum vorliegen. Zweckmäßigerweise ist die Partikelgröße abgestimmt auf die gewünschte Auftragsmenge, Punktgröße und Punktverteilung.

[0088] Schmelzklebstoffe in Pulverform können mittels Streuauftrag aufgebracht werden, was insbesondere zum Kleben poröser Substrate für die Herstellung insgesamt atmungsaktiver Textilverbunde zweckmäßig ist. Vorteilhaft am Streuauftrag ist ferner, dass es eine einfache Auftragsmethode für Anwendungen in großem Maßstab ist. Da thermoaktivierte Pulver, beispielsweise aus Polyamiden, Polyestern oder Polyurethanen, bereits bei niedrigen Temperaturen klebfähig sind, eignen sie sich zur schonenden Laminierung wärmeempfindlicher Substrate, z.B. hochwertiger Textilien. Dank guter Fließeigenschaften im aktivierten Zustand wird selbst bei niedrigem Druck und kurzer Anpresszeit eine gute Verbindung hergestellt; dennoch bleibt das Risiko des Durchschlagens in das Gewebe gering.

[0089] Denkbar ist auch, dass der Schmelzklebstoff auf derjenigen Seite der Trägerlage, die dem Polyurethanschaum abgewandt ist, aufgebracht ist.

[0090] Im Falle eines flächigen Polyurethanschaums stellt der Polyurethanschaum in dieser Ausführungsform die Unterschicht einer zweilagigen Haftmassenstruktur dar, auf der eine Schmelzklebstoffoberschicht angeordnet ist. Dabei kann die Schmelzkleberoberschicht in Form eines Punktmusters oder flächig ausgebildet sein.

[0091] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist die zweilagige Haftmassenstruktur eine solche, in der Polyurethanschaum und Schmelzklebstoff als Doppelpunkte ausgebildet sind, wobei der Polyurethanschaum als Unterpunktmuster und der Schmelzklebstoff als Oberpunktmuster ausgestaltet ist. Dabei können die Doppelpunkte in einem regelmäßigen oder unregelmäßigen Muster auf der Trägerlage verteilt sein.

[0092] Erfindungsgemäß sollen unter zweilagigen Haftmassenstrukturen sowohl die oben beschriebene flächige zweilagige Haftmassenstruktur als auch Doppelpunkte verstanden werden. Dementsprechend soll der Begriff Unterschicht sowohl flächige Unterschichten als auch Unterpunkte und der Begriff Oberschicht sowohl flächige Oberschichten als auch Oberpunkte umfassen.

[0093] Der Doppelpunkt auf der Basis eines Polyurethanschaums als Unterpunkt und einem Streupuder als Oberpunkt wird vorzugsweise in einem Punktmuster auf die Trägerlage aufgebracht. Damit werden die Weichheit und die Sprungelastizität des Materials verstärkt. Das Punktmuster kann regulär oder irregulär verteilt sein. Die Bedruckung ist aber keinesfalls auf Punktmuster beschränkt. Der Doppelpunkt kann in beliebigen Geometrien aufgebracht werden, z.B. auch in Form von Linien, Streifen, netz- oder gitterartigen Strukturen, Punkten mit rechteckiger, rautenförmiger oder ovaler Geometrie oder dergleichen.

[0094] Die zweilagigen Haftmassenstrukturen zeichnen sich durch einen geringen Haftmassenrückschlag aus, da der zuerst aufgebrauchte Polyurethanschaum als Sperrschicht wirkt. Mischt man dem Polyurethanschaum ein thermoplastisches Polymer, vorzugsweise mit einem Schmelzpunkt $< 190 \text{ }^\circ\text{C}$ bei, so trägt dieses zur Verklebung bei. Die Rückvernetzung der Einlage wird hierbei jedoch verschlechtert.

[0095] Das Polyurethan im Polyurethanschaum kann sowohl in reiner Form als auch in Abmischungen vorliegen. So ist auch denkbar, dass der Polyurethanschaum neben dem Polyurethan noch weitere Polymere enthält. Die von dem Polyurethan verschiedenen thermoplastischen Polymere können beispielsweise Polyacrylate, Silikone, (Co)-Polyester-, (Co)-Polyamid-, Polyolefin-, Ethylenvinylacetat-basierende Polymere und/oder Kombinationen (Gemische und Copolymerisate) der genannten Polymere umfassen. Dabei beträgt der Anteil des Polyurethans bezogen auf die Gesamtmenge der Polyurethanbeschichtung vorzugsweise 20 bis 100 Gew.-%, noch bevorzugter 30 bis 90 Gew.-% und insbesondere von 40 bis 90 Gew.-%. Erfindungsgemäß besonders bevorzugt sind dabei die Polyacrylate und Silikone.

[0096] Der Polyurethanschaum liegt vorzugsweise in einem Beschichtungsgewicht von $0,1$ bis 100 g/m^2 vor.

[0097] Erfindungsgemäß wurde gefunden, dass durch geeignete Auswahl der Zusammensetzung des Polyurethanschaums ein Flächengebilde mit einer besonders guten Querelastizität erhalten werden kann. Praktische Versuche haben ergeben, dass sich im Falle einer zweilagigen Haftmassenstruktur die Zusammensetzung der Unterschicht deutlich stärker auf die Querelastizität des Flächenbildes auswirkt als die der Oberschicht.

[0098] Ferner kann der Polyurethanschaum thermoplastische Polymere enthalten, die einen Schmelzpunkt $< 190 \text{ }^\circ\text{C}$ aufweisen und dadurch bei der Fixierung mit zur Verklebung beitragen. Eine Unterschicht, die thermoplastische Polymere, vorzugsweise thermoplastisches Co-Polyamid, Co-Polyester oder Polyurethan oder Gemische davon enthält,

unterstützt die Oberschicht bei der Verklebung, liefert aber auch einen höheren Rückvernetzungswert. Durch die Verwendung von Polyurethanen in der Unterschicht erhält man eine wesentlich bessere Anbindung der Oberschicht und kann somit sowohl die Trennkraft erhöhen als auch das Puderrieseln reduzieren. Vorteilhaft gegenüber z.B. Polyamiden ist eine stark verbesserte Verankerung zum Oberpunkt, eine höhere Elastizität und Flexibilität. Darüber hinaus wird die Klebkraft auf beschichteten Oberstoffen unterstützt.

[0099] Ein weiterer Vorteil der Verwendung von thermoplastischen Polymeren mit einem Schmelzpunkt < 190 °C, beispielsweise aus der Gruppe der CoPolyamide, der Co-Polyester oder der Polyurethane ist, dass es hierdurch möglich ist, den Polyurethanschaum ohne zusätzliche Schmelzkleberbeschichtung einzusetzen. Dadurch kann ein Produktionsschritt eingespart werden. Als besonders vorteilhaft hat sich eine Kornfraktion < 500 µm herausgestellt.

[0100] Wie erläutert, kann der Schmelzklebstoff thermoplastisches Co-Polyamid, Co-Polyester oder Polyolefine enthalten, die beispielsweise mit den gängigen Thermoplasten abgemischt werden können. Als besonders geeignet haben sich PU, PA, PES, PP, PE, Ethylvinylacetat, Copolymere, etc. erwiesen. Die Polymere können auch mit den weiteren Thermoplasten zusammen extrudiert werden (Compound).

[0101] Ferner könnte der Polyurethanschaum Bindemittel, wie insbesondere Acrylatdispersionen oder Silikondispersionen, enthalten.

[0102] Für den Einlagebereich ist es vorteilhaft, wenn der Schmelzklebstoff als Granulat hergestellt wird, das eine gute Vermahlbarkeit aufweist. Sowohl für die Oberschichtfraktion (generell 80-200 µm) als auch für die Unterschicht (0-80 µm) ist es zweckmäßig, wenn eine Vermahlbarkeit in diesen Grenzen gegeben ist. Vorteilhafterweise weisen die vermahlenden Partikel eine möglichst runde Geometrie auf, um ein fehlerfreies Streuen bzw. eine fehlerfreie Einarbeitung und Ansinterung zu gewährleisten.

[0103] Die Schmelzklebstoffe können erfindungsgemäß auch mit den anderen gängigen Beschichtungsmethoden im Einlagebereich, wie Pulverpunkt-, Pastendruck-, Doppelpunkt-, Streu-, Hotmeltverfahren, Scattering Coating, etc. eingesetzt werden. Hierzu werden zweckmäßigerweise andere Korngrößenverteilungen oder z.B. eine Pastenformulierung eingesetzt.

[0104] Ebenfalls denkbar ist, dass zwischen Oberschicht und Unterschicht keine klare Phasengrenze zu erkennen ist. Dies kann beispielsweise dadurch bewirkt werden, dass ein thermoplastisches Polymer in Partikelform mit einer Polyurethandispersion vermischt, aufgeschäumt und aufgetragen wird. Nach dem Auftragen wird das Polyurethan von den gröberen Partikeln separiert, wobei die gröberen Partikel mehr auf der Oberseite der Bindungsfläche, beispielsweise der Punktoberfläche, zum Liegen kommen. Das Polyurethan bindet neben seiner Funktion, sich in der Trägerlage zu verankern und diese zusätzlich zu binden, die gröberen Partikel. Gleichzeitig kommt es zu einer teilweisen Trennung von Partikeln und Polyurethan an der Oberfläche der Trägerlage. Das Polyurethan dringt tiefer in das Material ein, während sich die Partikel an der Oberfläche anreichern. Dadurch sind die gröberen Polymerpartikel in der Bindemittelmatrix zwar eingebunden, gleichzeitig steht ihre freie (Ober-)Fläche an der Oberfläche des Vliesstoffs aber zur direkten Verklebung mit dem Oberstoff zur Verfügung. Es kommt zur Ausbildung einer doppelknotenähnlichen Struktur, wobei zur Erzeugung dieser Struktur im Gegensatz zum bekannten Doppelpunktverfahren aber nur ein einziger Verfahrensschritt erforderlich ist und auch das aufwändige Absaugen überschüssigen Pulvers entfällt. Die Einlagen erhalten auf diese Weise eine höhere Elastizität und ein höheres Rücksprungvermögen als diejenigen mit herkömmlichen Polymeren auf Polyamid- oder Polyesterbasis.

[0105] Ein bevorzugtes Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen thermisch fixierbaren Flächengebildes umfasst die folgenden Maßnahmen:

a) Bereitstellen einer Trägerlage,

b) Aufschäumen einer Polyurethandispersion, welche ein thermoplastisches Polyurethan in Form eines Umsetzungsprodukts von

- mindestens einem bifunktionellen Polyisocyanat (A) mit einem Isocyanatgehalt von 5 bis 65 Gew.-Anteilen mit
- mindestens einem Polyol (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Polycaprolactonpolyol, Polycarbonatpolyol, Copolymer aus Polycaprolactonpolyol Polytetrahydrofuran und Gemischen hiervon sowie gegebenenfalls mit
- mindestens einem Kettenverlängerer (C) enthält unter Bildung eines Polyurethanschaums, derart, dass der Polyurethanschaum eine Porenstruktur aufweist, in der mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser, gemessen nach DIN ASTM E 1294, aufweisen, der im Bereich von 5 bis 30 µm liegt,

c) Auftragen des Polyurethanschaums auf ausgewählte Flächenbereiche der Trägerlage und

d) Temperaturbehandlung der aus Schritt c) erhaltenen Trägerlage zum Trocknen und gleichzeitigen Verbinden des Polyurethanschaums mit der Trägerlage unter Ausbildung einer Beschichtung.

5 **[0106]** Die Komponenten der Polyurethandispersion können wie oben in Bezug auf den Polyurethanschaum diskutiert, ausgewählt werden.

[0107] Um einen erhabenen Druck eines Schaums zu gewährleisten, als auch die Stabilität des Schaums im nachfolgenden Prozess aufrecht zu erhalten, ist es vorteilhaft, wenn der Schaum eine spezifische Mindestschaumdichte (in g/L) aufweist. Hierzu hat es sich als zweckmäßig erwiesen, wenn der Polyurethanschaum zur Ausbildung einer flächigen Beschichtung mit einem Schaumlitergewicht von 1 bis 450 g/L, vorzugsweise von 50 bis 400 g/L, insbesondere von 100 bis 300 g/L eingesetzt wird. Auf diese Weise kann eine zu starke Penetration des Schaumes in die Einlage verhindert und eine gute Verankerung im Einlagestoff erzielt werden.

[0108] Soll der Polyurethanschaum in Form eines Punktmusters aufgebracht werden, so haben sich Polyurethandispersionen mit einem Schaumlitergewicht von 1 bis 700 g/L, vorzugsweise von 200 bis 600 g/L, insbesondere von 400 bis 560 g/L als besonders geeignet erwiesen.

15 **[0109]** Das Aufschäumen der Polyurethandispersion kann nach herkömmlichen Verfahren, beispielsweise durch mechanisches Aufschlagen, erfolgen.

[0110] Ebenfalls möglich ist es, das Aufschäumen der Polyurethandispersion durch Expandieren von Mikrosphären durchzuführen. Dieses Aufschäumverfahren kann auch zusätzlich zum mechanischen Aufschäumen eingesetzt werden.

20 **[0111]** Mikrosphären sind kleine sphärische Kunststoffkugeln und bestehen aus einer dünnen thermoplastischen Hülle, die Kohlenwasserstoff einkapselt, üblicherweise Isobuten oder Isopentan. Die Hülle ist ein Copolymer, das aus Monomeren wie z.B. Vinylidenchlorid, Acrylnitril oder Methyl-Methacrylat aufgebaut ist. Durch Erhitzung steigt der Gasdruck im Inneren der Hülle an, die gleichzeitig allmählich erweicht. Dadurch vergrößert sich das Volumen der Mikrosphären. Das Treibgas bleibt dauerhaft eingeschlossen. Wenn die Hitze entfernt wird, erstarrt die Hülle in ihrer vergrößerten Form und es bildet sich eine geschlossene Zellstruktur. Vorteile eines solchen mittels Mikrosphären erzeugten Schaumes sind neben dem reduzierten Preis auch eine bessere Haptik, eine veränderte Elastizität und Kompressibilität.

[0112] Zur Schaumerzeugung werden die Mikrosphären in der Polyurethandispersion homogen verteilt. Nach Aufbringen des Schaums auf der Trägerlage und gegebenenfalls des Schmelzklebstoffs expandieren die Mikrosphären, in der Regel bei Temperaturen im Bereich von 80 - 230 °C.

30 **[0113]** In praktischen Versuchen hat sich gezeigt, dass die Konzentration der Mikrosphären vorteilhafterweise im Bereich von 0,5 - 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Polyurethandispersion liegt.

[0114] Als ebenfalls vorteilhaft hat es sich erwiesen, Mikrosphären mit einer Korngröße von 10 bis 150 µm, noch bevorzugter von 10 - 16 µm und/oder einer Expansionstemperatur im Bereich von 120-130 °C einzusetzen.

[0115] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform wird der Polyurethanschaum durch Aufschäumen einer wässrigen Polyurethandispersion hergestellt.

35 **[0116]** Der Anteil des Polyurethans in der Dispersion liegt vorzugsweise im Bereich von 25 bis 95 Gew.-%, noch bevorzugter von 35 bis 70 Gew.-%, insbesondere von 45 bis 60 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion. Mit aus derartigen Polyurethandispersionen hergestellten Polyurethanschäumen beschichtete Einlagen zeichnen sich dadurch aus, dass sie wesentlich trockener und angenehmer im Griff sind und eine wesentlich erhöhte Elastizität aufweisen.

40 **[0117]** Die Polyurethandispersion kann beispielsweise mittels des Emulgator/Scherkraft-Verfahrens, des Schmelzdispersier-Verfahrens, des Ketimin- bzw. Ketazin-Verfahrens, des Prepolymer/Ionomer-Verfahrens sowie des universellen Aceton-Verfahrens sowie Mischformen der genannten Verfahren hergestellt werden.

[0118] Die Polyurethandispersion kann auch mit anderen wässrigen Dispersionen, wie z.B. Polyacrylatdispersionen, Silikondispersionen oder Polyvinylacetatdispersionen vermischt werden.

45 **[0119]** Vorteilhafterweise weist die Polyurethandispersion Vernetzer in einer Menge von weniger als 2 Gew.-%, noch bevorzugter von weniger als 1 Gew.-%, noch bevorzugter von weniger als 0,5 Gew.-% auf.

[0120] Der Feststoffgehalt der Polyurethandispersion kann zwischen 10 und 70 Gew.-%, bevorzugt zwischen 15 und 60 Gew.-% und besonders bevorzugt zwischen 20 und 60 Gew.-%, insbesondere zwischen 30 und 50 Gew.-%, liegen.

50 **[0121]** Die Stabilisierung der Polyurethandispersion kann durch interne und/oder externe anionische, kationische oder neutrale Emulgatoren erfolgen.

[0122] Der pH-Wert der Polyurethandispersion liegt vorzugsweise im Bereich von 4,0 bis 11,0, noch bevorzugter zwischen 5,0 und 10,0, noch bevorzugter zwischen 6 und 9.

55 **[0123]** Wie bereits oben erläutert ist es vorteilhaft, wenn eine Polyurethandispersion eingesetzt wird, die Schaumbildner, insbesondere auf Tensidbasis, nur in einer geringen Menge enthält. So hat es sich im Hinblick auf die Porengrößenverteilung als günstig erwiesen, wenn der Anteil an Schaumbildnern weniger als 5 Gew.-% beträgt. Ganz bevorzugt ist die Polyurethandispersion frei von diesen Substanzen.

[0124] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Polyurethandispersion eingesetzt, die Dimethylcellulose und/oder, bevorzugt und, Polyacrylsäure als Verdicker enthält vorzugsweise in einer Menge von 0,1 Gew.-%

% bis 10 Gew.-%.

[0125] Darüber hinaus wurde gefunden, dass es zur Stabilisierung des Polyurethanschaums und insbesondere zur Einstellung der erfindungsgemäßen Porengrößenverteilung vorteilhaft ist, wenn die Polyurethandispersion die Schaumstabilisatoren, insbesondere wie z. B. Ammoniumstearat oder Kaliumoleat, vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 10 Gew.-% enthält.

[0126] In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird eine Polyurethandispersion eingesetzt, die Polyethylenglykol enthält. Als besonders geeignet hat sich dabei erwiesen, wenn der Anteil PEG in der Polyurethandispersion im Bereich von 1 bis 40 Gew.-% liegt.

Hieran ist vorteilhaft, dass die Trocknungszeiten des Polyurethanschaums deutlich erniedrigt werden können und die Druckbarkeit des Polyurethanschaums bzw. dessen rheologisches Verhalten deutlich verbessert wird.

[0127] Die Applikation des Polyurethanschaums kann auf verschiedene Weise durchgeführt werden.

[0128] So kann zur Ausbildung einer zweilagigen Haftmassenstruktur auf einen flächig applizierten Polyurethanschaum als Unterschicht ein Schmelzkleber beispielsweise mit Hilfe des Doppelpunktverfahrens oder Pastenpunktverfahrens aufgebracht werden. Alternativ kann auf die Unterschicht der Schmelzklebstoff auch in Form eines Streupuders aufgebracht werden.

[0129] Die Applikation des Pastenpunktes als Oberschicht ist vorteilhaft, da hierdurch ein wesentlich textilerer Griff als bei einem flächigen Schmelzkleberauftrag oder mittels des Doppelpunktverfahrens erzeugt wird.

[0130] Wird hingegen die nicht mit Polyurethanschaum beschichtete Seite der Trägerlage mit Schmelzkleber beschichtet, wird diese vorzugsweise mit einer zweischichtigen Haftmassenstruktur (Doppelpunkt) versehen, um die Rückvermietung zu minimieren.

[0131] Die Trägerlage aus einem textilen Material bzw. aus Vliesstoff kann direkt in einer herkömmlichen Rakelmaschine mit dem Polyurethanschaum belegt werden. Dazu kann es eventuell sinnvoll sein, die Trägerlage vor dem Druckvorgang mit textilen Hilfsmitteln wie Verdicker (beispielsweise partiell vernetzte Polyacrylate und deren Salze), Dispergatoren, Netzmittel, Laufhilfsmittel, Griffmodifikatoren zu benetzen oder auf beliebige andere Art so zu behandeln, dass der Druckprozess produktionssicherer wird.

[0132] Erfindungsgemäß können die verschiedensten Oberstoffe eingesetzt werden. Als besonders geeignet hat sich das Flächengebilde zur Fixierung an einem dünnen, transparenten oder löchrigen Oberstoff erwiesen.

[0133] Der Einsatz eines erfindungsgemäßen thermisch fixierbaren Flächengebildes ist jedoch nicht auf diese Anwendung beschränkt. Auch andere Anwendungen sind denkbar, beispielsweise als fixierbare textile Flächengebilde bei Heimtextilien wie Polstermöbeln, verstärkten Sitzkonstruktionen, Sitzbezügen oder als fixierbares und dehnfähiges textiles Flächengebilde in der Automobilausstattung, bei Schuhkomponenten oder im Bereich Hygiene/Medikal.

[0134] Nachfolgend wird die Erfindung ohne Beschränkung der Allgemeinheit anhand mehrerer Beispiele beschrieben.

1. Herstellung verschiedener mit Polyurethan beschichteter Trägerlagen

[0135] Eine Vliesstoffbasis (100 % Polyamid) mit 12 g/m² Flächengewicht wird nach dem bekannten Doppelpunktverfahren mit verschiedenen Polyurethanschäumen und zum Vergleich mit verschiedenen nicht aufgeschäumten Polyurethanpasten beschichtet. Hierbei wird eine Unterpunktpaste nach bekannter Weise hergestellt. Zur Bildung der Polyurethanschäume wird eine Polyurethandispersion mit Hilfe einer handelsüblichen Küchenmaschine in einen Polyurethanschaum überführt. Hierbei wird ein aliphatisches Polyesterurethan verwendet. Dieses generiert viskoelastische Eigenschaften des Unterpunktes in Kombination mit einem angenehmen Griff bei sehr guter Wäschebeständigkeit. Als Oberpunkt wird ein Streupulver aus Polyamid eingesetzt mit einem Schmelzpunkt von 113 °C und einem MFI-Wert von 71 (g/10 min) (ermittelt bei 160 °C unter einer Belastung von 2,16 kg). Als Druckschablonenraster kommt ein CP250 mit einem Lochdurchmesser von 0,17 mm zum Einsatz.

[0136] Die Polyurethandispersion wird mit den in Tabelle 1 beschriebenen Additiven versetzt.

[0137] Im Beschichtungsprozess wird 1,5 g Polyurethanpaste bzw. 1,5 g Polyurethanschaum aufgetragen und mit 3 g Streupuder belegt. Diese Einlagen werden bei einer Temperatur von 130 °C für 12 sec. und einem Druck von 2,5 bar fixiert (Presse: Kannegiesser EXT 1000 CU). Als Stoff dient ein Polyester-Baumwoll-Oberstoff. In Tabelle 1 sind die eingesetzten Formulierungen dargestellt:

1.1 Rohstoff Konstellation:

[0138]

Tabelle 1

	Referenz-Polyurethandispersion	Polyurethandispersion 1
Wasser	135,7 g	165,50 g

EP 3 286 367 B1

(fortgesetzt)

	Referenz-Polyurethandispersion	Polyurethandispersion 1
5	Entschäumer (33%)	4 g
	Schaumbildner (Tensid) (83%)	5 g
	PEG	9g
	PU-Hilfsdispersion (49%)	32,50 g
10	Ammoniak	183,0 g
	1,4 g	1,4 g
	Verdicker 1 (80%) Polyacrylsäure	4,9 g
	14,20 g	14,20 g
	Verdicker 2 (25%) Polyacrylsäure	14,2 g
15	Verdicker 3 (3%) Methylcellulose	25 g
	Schaumstabilisator (30%)	12,0 g

1.2 Ansatzreihenfolge Schaum-Rezepturen:

[0139]

- ☐ Wasser kalt vorlegen
- ☐ PEG zugeben
- ☐ PU-Hilfsdispersion zugeben
- 25 ☐ Ammoniak zugeben
- ☐ Verdicker 2 + 3 zugeben, mit dem Flügelrührer vorsichtig homogenisieren
- ☐ Schaumstabilisator zugeben
- ☐ Viskosität ermitteln (Brookfield RV T, Spindel 5, 20rpm, Faktor = 200)
- ☐ pH-Wert ermitteln (Sollwerte: 8,8 bis 9,3)
- 30 ☐ ca. 120 Sekunden bei max. Umdrehung mit der Küchenmaschine (Kenwood KM 280) aufschäumen
- ☐ Topfgewicht ermitteln, Sollwert Schaumlitergewicht 500g/L ± 50g/L
- ☐ Viskosität ermitteln (Brookfield RV T, Spindel 5, 20rpm, Faktor = 200)
- ☐ Generell gilt: zu lange Rührzeiten sind zu vermeiden, da hier bereits ein Schaum gebildet werden kann. Dieser kann die Funktionalität der Schaummischaggregate beeinträchtigen

1.3 Ergebnisse

[0140] Es wurde gefunden, dass sich bei der Schaumherstellung eine Kombination aus einem Polyacrylatverdicker und Methylcellulose am besten eignet, da hierdurch zum einen die Rheologie der Polyurethandispersion optimal eingestellt werden kann und zum anderen ein trockener Schaum mit gleichmäßiger Porengröße entsteht. Als weiter vorteilhaft hat sich erwiesen, wenn der Anteil an Laufhilfsmittel (PEG) im Schaum auf mehr als 1 Gew.% eingestellt wird. Des Weiteren hat sich ein Schaumstabilisator auf Basis von Ammonstearat als besonders geeignet erwiesen. Zudem konnte auf die gängigen Schaumbildner verzichtet werden, wodurch überraschenderweise ein besonders homogener Schaum mit kleinen Porengrößen generiert werden konnte. Die verringerte Additivierung reduziert außerdem die Wechselwirkungen mit den restlichen Rohstoffen der Dispersion, so dass der Schaum deshalb erheblich effektiver ist.

[0141] In Tabelle 2 sind die beobachteten Trennkraftwerte der beschichteten und fixierten Vliesstoffe dargestellt

Tabelle 2

Trennkraft [N/5cm]	Pastendruck	Schaumdruck
PES/BW primär	2,5	2,5
Nach 3xDC	1,3	1,5
Nach 3x40°C	1,8	1,9
CV primär	4,0	4,4
Nach 3xDC	2,3	2,2

(fortgesetzt)

Trennkraft [N/5cm]	Pastendruck	Schaumdruck
Nach 3x40°C	1,1	1
PES primär	3,6	3,6
Nach 3xDC	1,6	2
Nach 3x40°C	2,5	2,7
Transparenter Oberstoff	4,1	4,0
1x40°C	1,7	1,5

[0142] Es zeigt sich, dass der Schaumdruck keine negativen Effekte auf die Trennkraft hat.

[0143] In Figur 1 wird das rheologische Verhalten der Referenz-Polyurethandispersion bzw. des Polyurethanschaums 1 in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit betrachtet. Mit Brookfield RV T/Spindel 7 wird bei nachstehenden Messgeschwindigkeiten die Viskosität ermittelt. Über den Schablonen-/Folienumfang (0,64m) der Produktionsschablonen kann die Messgeschwindigkeit in die Produktionsgeschwindigkeit der Druckmaschine umgerechnet werden, z.B.: Messgeschwindigkeit 2,5 U/min x Schablonenumfang 0,64 m = Druckmaschine (Folie) 1,6m/min; Messgeschwindigkeiten Brookfield Viskosimeter: 2,5; 5; 10; 20; 50 und 100 U/min.

[0144] Hierbei wird deutlich, dass der Schaum 1 grundsätzlich bei gleichen Scherraten eine geringere Viskosität aufweist als die verwendete Referenz-Dispersion. Dies ist ein erheblicher Vorteil, da bei Dispersionen die erhöhte Penetration durch die Flächenware in der Regel durch eine starke Anhebung der Viskosität kompensiert werden muss. Dies führt wiederum zu erheblichen Problemen bei der Auslegung der Pumpen und dem gleichmäßigen Auftrag der Dispersionen.

[0145] Des Weiteren liefert der Polyurethanschaum (durchgezogene Linie) ein sehr schönes Druckbild, da der Punkt sehr erhaben dargestellt werden kann und auch nicht durch den Träger penetriert. Auch ist der Schaumauftrag über Breite und Länge des Trägers sehr konstant. Ferner ist das Verhältnis zwischen Eindringtiefe und Punktgeometrie sehr ausgewogen. Weiter kann man noch erkennen, dass der Abfall der Viskosität mit zunehmender Scherrate auf analoge Weise, wie bei der Paste, geschieht, jedoch bei wesentlich geringeren Viskositäten.

2. Betriebsversuch

a) Schaumpunktdruck

[0146] Im großtechnischen Betriebsversuch wird die hergestellte Polyurethandispersion 1 mit Hilfe eines Rotor-Stator-Mischers der Firma MST aufgeschäumt und mittels des Rotationssieb-Druckverfahrens auf eine 12 g/m² Vliesstoffware aufgetragen (Polyurethanschaum 1). Es konnte festgestellt werden, dass trotz geringerer Viskosität die Schaummischung deutlich weniger in das zu beschichtende Substrat penetriert als die sehr hochviskose Referenz-Polyurethandispersion. Die Eindringtiefe lässt sich hierbei gut über die Schaumdichte regulieren. Je trockener der Schaum (je geringer die Dichte) desto weniger penetriert der Polyurethanschaum in die Einlage, aber desto schlechter ist auch das Laufverhalten bezüglich Schablonenbelegung und Ausdruckverhalten. In diesem Betriebsversuch lag das optimale Topfgewicht bei 500 g/L.

b) Schaumflächendruck

[0147] Im großtechnischen Betriebsversuch wird die hergestellte Polyurethandispersion 2 mit Hilfe eines HANSA-Mischers Top-Mix Compact 60 aufgeschäumt und mittels eines "Knife over Roll" Auftragssystems auf eine 24 g/m² Vliesstoffware vollflächig aufgetragen (Polyurethanschaum 2) und im Ofen getrocknet. Der Spalt wird mit 0,5 mm eingestellt. Die Anlagengeschwindigkeit beträgt 6 m/min bei einem Topfgewicht von 125 g/L. Der finale Gesamtauftrag des Schaumstriches liegt bei 17,9 g/m². Auch bei diesem Versuch ist deutlich zu erkennen, dass die Beschichtung nur minimal in das Substrat penetriert und eine gleichmäßige, vollflächige Beschichtung generiert werden kann (siehe Figur 3). Die Schaumbeschichtung ist auch gegenüber einer Wäsche bis 95 °C stabil und übersteht eine chemische Reinigung ohne Schaden. Die Qualität der Schaumbeschichtung wie Haptik und Griff bleibt ebenfalls erhalten.

	Polyurethandispersion 2
Wasser	184,3 g

EP 3 286 367 B1

(fortgesetzt)

	Polyurethandispersion 2
PEG	36,5 g
PU-Hilfsdispersion (49%)	154 g
Ammoniak	1,8 g
Verdicker 2 (25%) Polyacrylsäure	17,5 g
Verdicker 3 (3%) Methylcellulose	28 g
Füllstoff	13,50 g
Schaumstabilisator 2 (30%)	15,0 g

c) Beschichtung der Schaumflächenbeschichtung mit Pastenpunkt

[0148] Der unter 2b) hergestellte Vliesstoff mit Schaumstrich wird mit Hilfe des bekannten Pastenpunktverfahrens beschichtet. Hierbei wird auf ein Standard-Haftmassensystem mit einem thermoplastischen Polymeren auf Basis von Polyamid zurückgegriffen, welches einen Schmelzpunkt von 126°C und einen MFI-Wert von 28 (g/10 min) (ermittelt bei 160° C unter einer Belastung von 2,16 kg) aufweist. Die wässrige Paste enthält des Weiteren die üblichen Hilfsstoffe, wie beispielsweise Emulgatoren, Verdicker und Prozesshilfsmittel. Im Beschichtungsprozess wird 12,5 g/m² Paste mit einem CP-Raster von 110 aufgerakelt. Das Flächengebilde wird danach mit einer Temperatur von 120 °C für 12 sec. und einem Druck von 2,5 bar fixiert (Presse: Multistar DX 1000 CU). Als Stoff dient ein Polyester-Baumwoll-Oberstoff. In nachfolgender Tabelle ist die Primärtrennkraft, die Trennkraft nach einer 60°C und einer 95° C Wäsche dargestellt sowie die Trennkraft nach chemischer Reinigung. Des Weiteren werden noch die Rückvernietungswerte verglichen.

[0149] In Tabelle 3 sind die Trennkraftwerte des beschichteten Schaumes und der direkt beschichteten Einlage dargestellt

Tabelle 3

	Pastenbeschichtete Schaumflächenbeschichtung	Direkt beschichteter Vliesstoff
Primärhaftung [N/5cm]	5,8	8,2
1x60°C-Wäsche [N/5cm]	5,1	5,3
1x95° C-Wäsche [N/5cm]	6,8	5
1xchemische Reinigung [N/5cm]	4,9	8,0
Rückvernietung [N/10cm]	0,1	2,3

[0150] Erstaunlicherweise kann gezeigt werden, dass die Trennkraft der Proben mit der Polyesterpolyurethanbeschichtung nach der Reinigung, vor allem bei hohen Temperaturen, höhere Werte aufweist als ohne eine zusätzliche Schicht. Des Weiteren ist die Rückvernietung durch die zusätzliche Polyurethanschaumschicht stark reduziert.

d) Schaumbeschichtung mit Polymerpartikeln

[0151] In Polyurethandispersion 2 werden 13 Gew.-% thermoplastisches Polyamidpulver mit einer Korngrößenverteilung von 80-200 µm zugegeben, welches einen Schmelzpunkt von 108°C und einen MFI-Wert von 97 (g/10 min) (ermittelt bei 160° C unter einer Belastung von 2,16 kg) aufweist und die Polyurethandispersion 2 nach analoger Weise wie unter 1 aufgeschäumt. Danach wird der Schaum auf eine Vliesstoffbasis mit 24 g/m² aufgerakelt und im Ofen getrocknet. Das Aufladegewicht beträgt 21,2 g/m².

[0152] Die Einlagen werden im Anschluss bei einer Temperatur von 130 °C bzw. 140 °C für 12 sec. und einem Druck von 2,5 bar fixiert (Presse: Kannegiesser EXT 1000 CU). Als Stoff dient ein Polyester-Baumwoll-Oberstoff. Vergleichend sind die Trennkraftergebnisse gegenübergestellt, die bei der Beschichtung von dem Vliesstoffartikel mit einer Standard-Polyamidpaste mit einer Auflage von 20 g/m² und einem CP von 110 erreicht werden.

Tabelle 4

	Polymer in Schaum	Polymer in Paste
Primärhaftung 130 °C [N/5cm]	10,0	8,3
Primärhaftung 140 °C [N/5cm]	12,3	10,1

3. Mikroskopieaufnahmen

[0153] In Figur 2 ist die REM-Aufnahme einer Aufsicht des Polyurethanschaums 2 auf der beschichteten Trägerlage gezeigt. Man erkennt eine klare Porenstruktur mit einer homogenen Porengrößenverteilung im Bereich von 10 bis 40 µm.

[0154] In Figur 3 ist eine REM-Aufnahme eines Querschnitts der mit Polyurethanschaum 2 belegten Trägerlage gezeigt. Man erkennt deutlich die sehr geringe Eindringtiefe des Schaums in die Trägerlage.

4. Bestimmung der Porengrößenverteilung einer erfindungsgemäßen Schaumbeschichtung (Polyurethandispersion 2)

[0155] Die Porengrößenverteilung der Schaumbeschichtung eines erfindungsgemäßen Flächengebildes wird in Anlehnung an ASTM E 1294 (1989) gemessen.

Prüfdaten

[0156] Prüfgerät: PMI.01.01

Probenkörperanzahl: 3

Probengröße: Durchmesser 21 mm

Probendicke: 1 mm

Prüfflüssigkeit: Galden HT230

Einwirkzeit: > 1 min.

Prüftemperatur: 22 °C

[0157] Es wird gefunden, dass der kleinste Porendurchmesser bei 12,9 µm, der mittlere Porendurchmesser bei 15,2 µm und der größte Porendurchmesser bei 50,5 µm liegt. Die Porengrößenverteilung ist in Figur 4 gezeigt.

5. Bestimmung der Porengrößenverteilung einer Schaumbeschichtung nach dem Stand der Technik (Polyurethandispersion 2 mit 2 % Tensid als Schaumbildner)

[0158] Die Porengrößenverteilung der Schaumbeschichtung eines Flächengebildes wird in Anlehnung an ASTM E 1294 (1989) gemessen.

[0159] Es wird gefunden, dass der kleinste Porendurchmesser bei 8,9 µm, der mittlere Porendurchmesser bei 31,1 µm und der größte Porendurchmesser bei 80,7 µm liegt. Die Porengrößenverteilung ist in Figur 5 gezeigt.

6. Bestimmung der Luftdurchlässigkeit von einem mit Polyurethanschaum beschichteten Vliesstoffträger im Vergleich zum Pastenstrich

[0160] In Tabelle 5 ist die zur Luftdurchlässigkeit nach DIN EN ISO 139 bei 100 Pa gezeigt

Tabelle 5

Vliesstoff	100 % PES	100 % PES
Gewicht	24 g/m ²	24 g/m ²
Auflage	15 g/m ²	15 g/m ²
Versuche	Schaum	reiner Pastenstrich
Luftdurchlässigkeit in [l/m ² /s]	725	129
	649	131
	615	122

(fortgesetzt)

Mittelwert	663,0	127,3
------------	-------	-------

5 Kurzbeschreibung der Figuren

[0161]

10 **Fig. 1:** Rheologisches Verhalten der Druckpaste bzw. des Schaums in Abhängigkeit von der **Beschichtungsgeschwindigkeit**

Fig. 2: REM-Aufnahme einer Aufsicht des Polyurethanschaums 2

15 **Fig. 3:** REM-Aufnahme eines Querschnitts des Polyurethanschaums 2

Fig. 4: Porengrößenverteilung Schaumbeschichtung ohne Schaumbildner

Fig. 5: Porengrößenverteilung Schaumbeschichtung mit 2 Gew.-% Schaumbildner

20

Patentansprüche

25 **1.** Thermisch fixierbares Flächengebilde, verwendbar als fixierbarer Einlagestoff in der Textilindustrie mit einer Trägerlage aus einem textilen Material, auf welcher eine Beschichtung aus Polyurethanschaum aufgebracht ist, welcher ein thermoplastisches Polyurethan in Form eines Umsetzungsprodukts von

- mindestens einem bifunktionellen, vorzugsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen, Polyisocyanat (A) mit einem Isocyanatgehalt von 5 bis 65 Gew.-Anteilen
- mindestens einem Polyol (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Polycaprolactonpolyol, Polycarbonatpolyol, Copolymer aus Polycaprolactonpolyol Polytetrahydrofuran und Gemischen hiervon sowie gegebenenfalls mit
- mindestens einem Kettenverlängerer (C) enthält,

35 **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum eine Porenstruktur aufweist, in der mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser, gemessen nach DIN ASTM E 1294, aufweisen, der im Bereich von 5 bis 30 μm liegt.

2. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum einen mittleren Porendurchmesser aufweist, der im Bereich von 5 bis 30 μm liegt.

40 **3.** Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Anteil des Schaumbildners im Polyurethanschaum, bezogen auf seine aktiven, schaumbildenden Bestandteile, weniger als 1,5 Gew.-% beträgt.

45 **4.** Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** die mittlere Eindringtiefe des Polyurethanschaums in die Trägerlage weniger als 20 μm beträgt.

5. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum eine Luftdurchlässigkeit von mehr als 150 l/m²/s bei 100 Pa aufweist, gemessen nach DIN EN ISO 9237.

50 **6.** Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum eine mittlere Schichtdicke im Bereich von 5 bis 400 μm aufweist.

55 **7.** Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche **dadurch gekennzeichnet, dass** das Polyol (B) ausgewählt ist aus Polyesterpolyol und/oder Polyetherpolyol.

8. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch ge-**

kennzeichnet, dass das Polyurethan einen Vernetzungsgrad von weniger als 0,1 aufweist.

9. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum flächig oder als Punktmuster ausgebildet ist.

10. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Schmelzklebstoff auf dem Polyurethanschaum und/oder auf derjenigen Seite der Trägerlage, die dem Polyurethanschaum abgewandt ist, aufgebracht ist.

11. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum als Unterschicht einer zweilagigen Haftmassenstruktur ausgebildet ist, auf der eine Schmelzklebstoffoberschicht angeordnet ist.

12. Thermisch fixierbares Flächengebilde nach einem oder mehreren der vorangehenden Ansprüche, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum und Schmelzklebstoff als Doppelpunkte ausgebildet sind, wobei der Polyurethanschaum als Unterpunktmuster und der Schmelzklebstoff als Oberpunktmuster ausgestaltet ist.

13. Verfahren zur Herstellung eines thermisch fixierbaren Flächengebildes umfasst die folgenden Maßnahmen:

- a) Bereitstellen einer Trägerlage,
- b) Aufschäumen einer Polyurethandispersion, welche ein thermoplastisches Polyurethan in Form eines Umsetzungsprodukts von

- mindestens einem bifunktionellen Polyisocyanat (A) mit einem Isocyanatgehalt von 5 bis 65 Gew.-Anteilen mit

- mindestens einem Polyol (B) ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Polyesterpolyol, Polyetherpolyol, Polycaprolactonpolyol, Polycarbonatpolyol, Copolymer aus Polycaprolactonpolyol Polytetrahydrofuran und Gemischen hiervon sowie gegebenenfalls mit

- mindestens einem Kettenverlängerer (C) enthält unter Bildung eines Polyurethanschaums, derart, dass der Polyurethanschaum eine Porenstruktur aufweist, in der mehr als 50 % der Poren einen Durchmesser, gemessen nach DIN ASTM E 1294, aufweisen, der im Bereich von 5 bis 30 μm liegt

- c) Auftragen des Polyurethanschaums auf ausgewählte Flächenbereiche der Trägerlage und

- d) Temperaturbehandlung der aus Schritt c) erhaltenen Trägerlage zum Trocknen und gleichzeitigen Verbinden des Polyurethanschaums mit der Trägerlage unter Ausbildung einer Beschichtung.

14. Verfahren nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** der Polyurethanschaum zur Ausbildung einer flächigen Beschichtung mit einem Schaumlitergewicht von 1 bis 450 g/L und/oder zur Ausbildung eines Punktmusters mit einem Schaumlitergewicht von 1 bis 700 g/L ausgebildet wird.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Polyurethandispersion Vernetzer in einer Menge von weniger als 2 Gew% enthält.

Claims

1. Thermally fusible sheet material usable as a fusible interlining in the textile industry, having a backing ply composed of a textile material supporting an applied coating of polyurethane foam which comprises a thermoplastic polyurethane in the form of a reaction product of

- at least one bifunctional, preferably aliphatic, cycloaliphatic or aromatic, polyisocyanate (A) having an isocyanate content of 5 to 65 proportional parts by weight

- at least one polyol (B) selected from the group consisting of polyester polyol, polyether polyol, polycaprolactone polyol, polycarbonate polyol, copolymer of polycaprolactone polyol polytetrahydrofuran and mixtures hereof, and also optionally with

- at least one chain extender (C),

characterized in that the polyurethane foam has a pore structure in which more than 50% of the pores have a

diameter, measured according to DIN ASTM E 1294, which is in the range from 5 to 30 μm .

2. Thermally fusible sheet material according to Claim 1, **characterized in that** the polyurethane foam has a mean pore diameter which is in the range from 5 to 30 μm .
3. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the proportion of the foam former in the polyurethane foam, based on its active, foam-forming constituents, is less than 1.5 wt%.
4. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the mean depth of penetration of the polyurethane foam into the backing ply is less than 20 μm .
5. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane foam has an air permeability of more than 150 l/m²/s at 100 Pa, measured according to DIN EN ISO 9237.
6. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane foam has a mean layer thickness in the range from 5 to 400 μm .
7. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyol (B) is selected from polyester polyol and/or polyether polyol.
8. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane has a degree of crosslinking of less than 0.1.
9. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane foam is configured extensively or as a point pattern.
10. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the hotmelt adhesive is applied on the polyurethane foam and/or on the side of the backing ply facing away from the polyurethane foam.
11. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane foam is configured as an underlayer of a two-ply bonding compound structure, on which there is an overlayer of hotmelt adhesive.
12. Thermally fusible sheet material according to one or more of the preceding claims, **characterized in that** the polyurethane foam and hotmelt adhesive are configured as double points, the polyurethane foam being designed as underpoint pattern and the hotmelt adhesive as overpoint pattern.
13. Method for producing a thermally fusible sheet material, comprises the following measures:
 - a) providing a backing ply,
 - b) foaming up a polyurethane dispersion which comprises a thermoplastic polyurethane in the form of a reaction product of
 - at least one bifunctional polyisocyanate (A) having an isocyanate content of 5 to 65 proportional parts by weight with
 - at least one polyol (B) selected from the group consisting of polyester polyol, polyether polyol, polycaprolactone polyol, polycarbonate polyol, copolymer of polycaprolactone polyol polytetrahydrofuran and mixtures hereof, and also optionally with
 - at least one chain extender (C) to form a polyurethane foam in such a way that the polyurethane foam has a pore structure in which more than 50% of the pores have a diameter, measured according to DIN ASTM E 1294, which is in the range from 5 to 30 μm ,
 - c) applying the polyurethane foam to selected areal regions of the backing ply, and
 - d) thermally treating the backing ply obtained from step c) to dry and at the same time join the polyurethane foam to the backing ply to form a coating.

14. Method according to Claim 13, **characterized in that** the polyurethane foam is configured to form an extensive coating having a foam density of 1 to 450 g/L and/or for forming a point pattern having a foam density of 1 to 700 g/L.
- 5 15. Method according to Claim 13 or 14, **characterized in that** the polyurethane dispersion comprises crosslinker(s) in an amount of less than 2 wt%.

Revendications

- 10 1. Structure plate fixable thermiquement, pouvant être utilisée en tant que toile d'insertion fixable dans l'industrie textile, comprenant une couche support en un matériau textile, sur laquelle un revêtement en mousse de polyuréthane est appliqué, qui comprend un polyuréthane thermoplastique sous la forme d'un produit de réaction de :
- 15 - au moins un polyisocyanate bifonctionnel (A), de préférence aliphatique, cycloaliphatique ou aromatique, ayant une teneur en isocyanate de 5 à 65 parties en poids,
 - au moins un polyol (B) choisi dans le groupe constitué par le polyester-polyol, le polyéther-polyol, le polycaprolactone-polyol, le polycarbonate-polyol, un copolymère de polycaprolactone-polyol le polytétrahydrofurane et leurs mélanges, ainsi qu'éventuellement avec
 20 - au moins un allongeur de chaînes (C),
- caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane présente une structure poreuse dans laquelle plus de 50 % des pores présentent un diamètre, mesuré selon DIN ASTM E 1294, qui se situe dans la plage allant de 5 à 30 µm.
- 25 2. Structure plate fixable thermiquement selon la revendication 1, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane présente un diamètre de pore moyen qui se situe dans la plage allant de 5 à 30 µm.
- 30 3. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la proportion de l'agent moussant dans la mousse de polyuréthane, par rapport à ses constituants moussants actifs, est inférieure à 1,5 % en poids.
- 35 4. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la profondeur de pénétration moyenne de la mousse de polyuréthane dans la couche support est inférieure à 20 µm.
- 40 5. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane présente une perméabilité à l'air supérieure à 150 l/m²/s à 100 Pa, mesurée selon DIN EN ISO 9237.
- 45 6. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane présente une épaisseur de couche moyenne dans la plage allant de 5 à 400 µm.
7. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyol (B) est choisi parmi le polyester-polyol et/ou le polyéther-polyol.
- 50 8. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** le polyuréthane présente un degré de réticulation inférieur à 0,1.
9. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane est formée sous forme plane ou sous la forme d'un motif ponctuel.
- 55 10. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** l'adhésif thermofusible est appliqué sur la mousse de polyuréthane et/ou sur le côté de la couche support qui est opposé à la mousse de polyuréthane.
11. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane est configurée en tant que sous-couche d'une structure de masse adhésive bicouche, sur laquelle une couche supérieure d'adhésif thermofusible est agencée.

12. Structure plate fixable thermiquement selon une ou plusieurs des revendications précédentes, **caractérisée en ce que** la mousse de polyuréthane et l'adhésif thermofusible sont configurés sous la forme de points doubles, la mousse de polyuréthane étant configurée sous la forme d'un motif ponctuel inférieur et l'adhésif thermofusible sous la forme d'un motif ponctuel supérieur.

5

13. Procédé de fabrication d'une structure plate fixable thermiquement, comprend les mesures suivantes :

a) la préparation d'une couche support,

b) le moussage d'une dispersion de polyuréthane, qui contient un polyuréthane thermoplastique sous la forme d'un produit de réaction de :

10

- au moins un polyisocyanate bifonctionnel (A) ayant une teneur en isocyanate de 5 à 65 parties en poids, avec

15

- au moins un polyol (B) choisi dans le groupe constitué par le polyester-polyol, le polyéther-polyol, le polycaprolactone-polyol, le polycarbonate-polyol, un copolymère de polycaprolactone-polyol, le polytétrahydrofurane et leurs mélanges, ainsi qu'éventuellement avec

- au moins un allongeur de chaînes (C), avec formation d'une mousse de polyuréthane, de telle sorte que la mousse de polyuréthane présente une structure poreuse dans laquelle plus de 50 % des pores présentent un diamètre, mesuré selon DIN ASTM E 1294, qui se situe dans la plage allant de 5 à 30 μm ,

20

c) l'application de la mousse de polyuréthane sur des zones de surface choisies de la couche support, et

d) le traitement thermique de la couche support obtenue à l'étape c) pour le séchage et la liaison simultanée de la mousse de polyuréthane avec la couche support avec formation d'un revêtement.

25

14. Procédé selon la revendication 13, **caractérisé en ce que** la mousse de polyuréthane est configurée pour former un revêtement plan ayant un poids par litre de mousse de 1 à 450 g/l et/ou pour former un motif ponctuel ayant un poids par litre de mousse de 1 à 700 g/l.

30

15. Procédé selon la revendication 13 ou 14, **caractérisé en ce que** la dispersion de polyuréthane contient un agent de réticulation en une quantité inférieure à 2 % en poids.

35

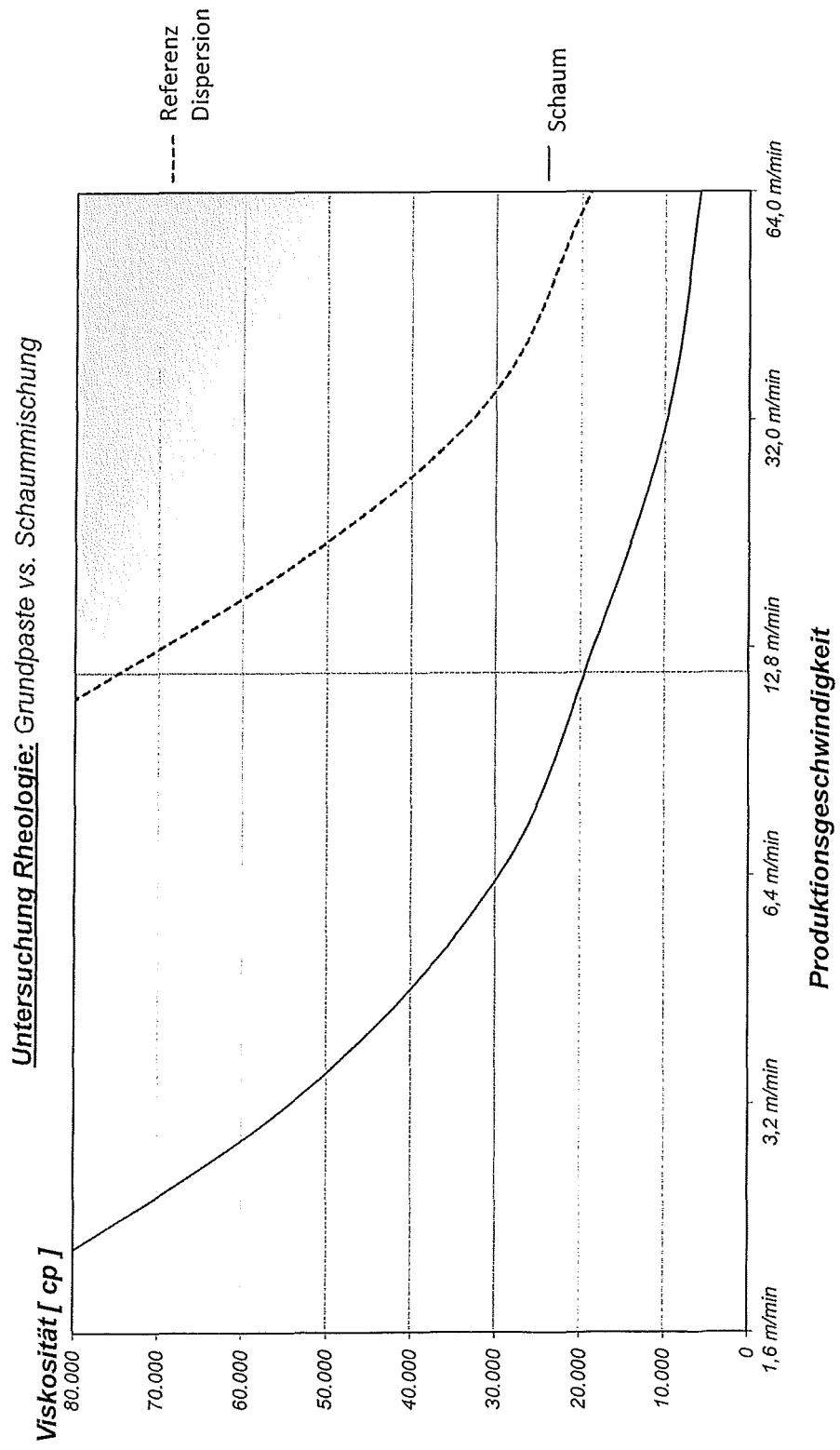
40

45

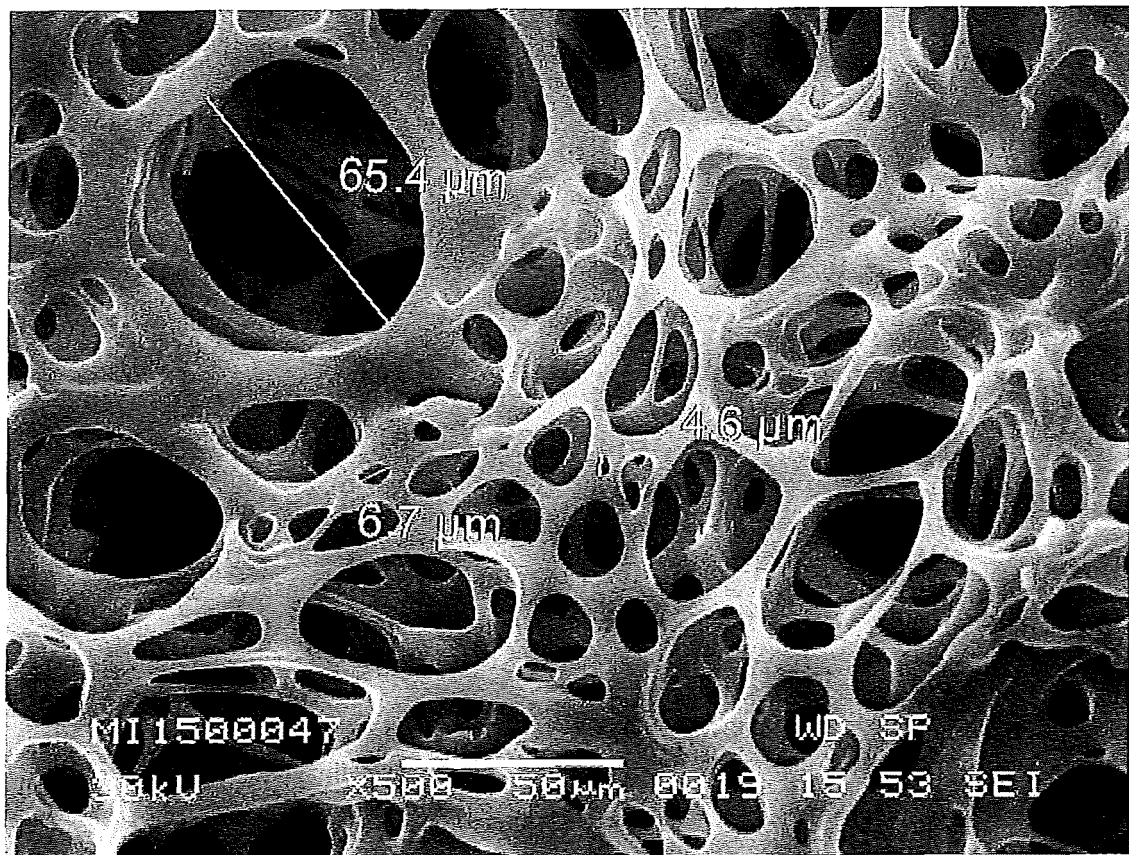
50

55

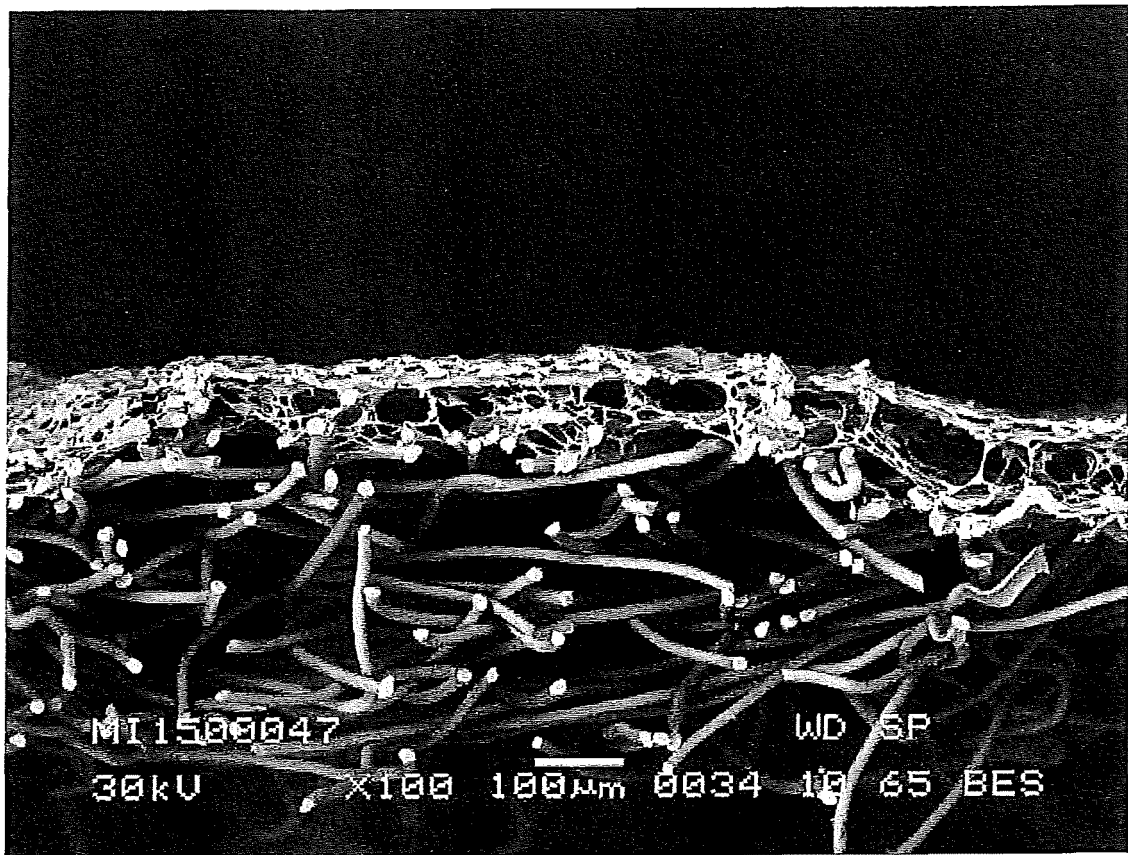
Figur 1



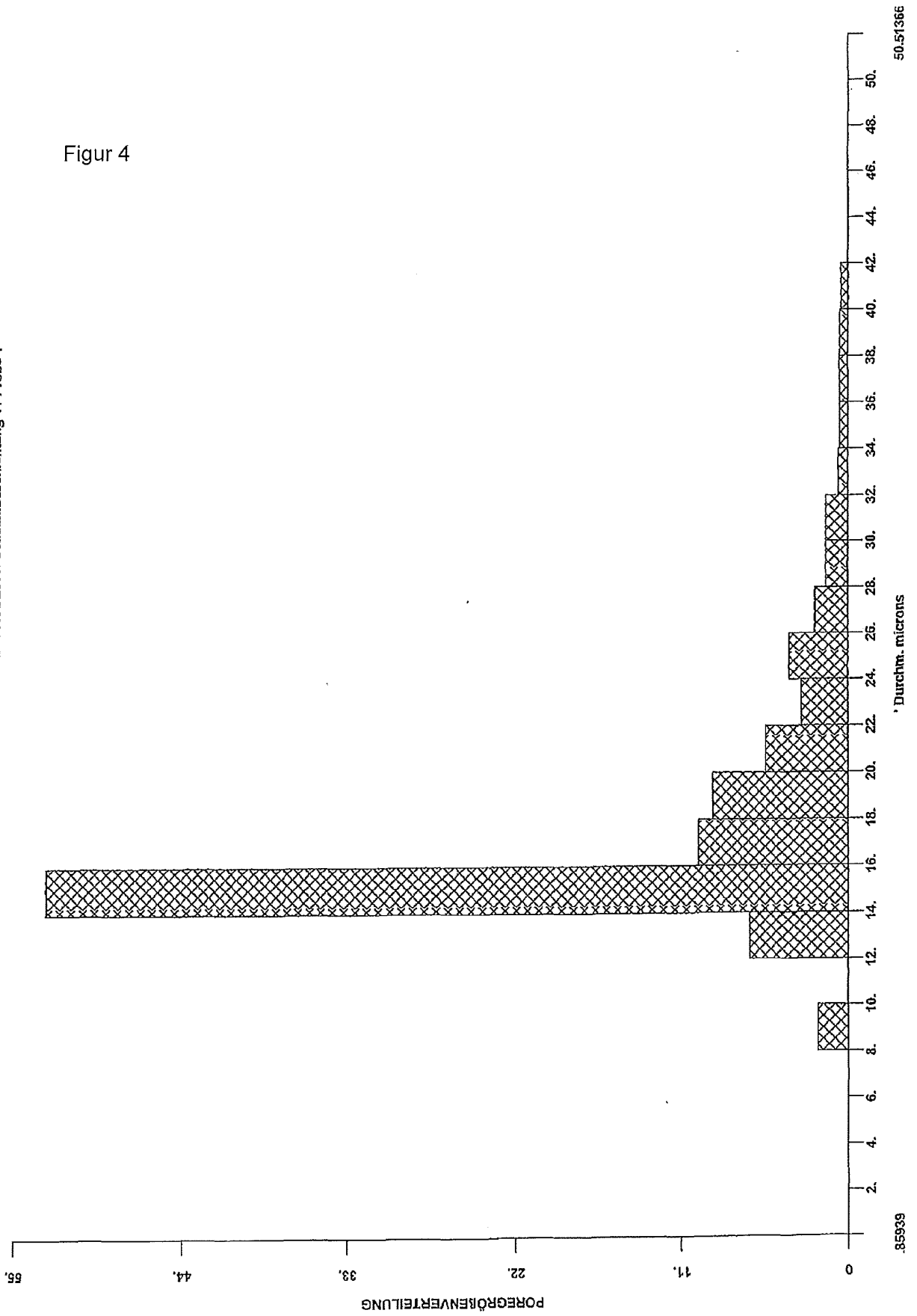
Figur 2



Figur 3

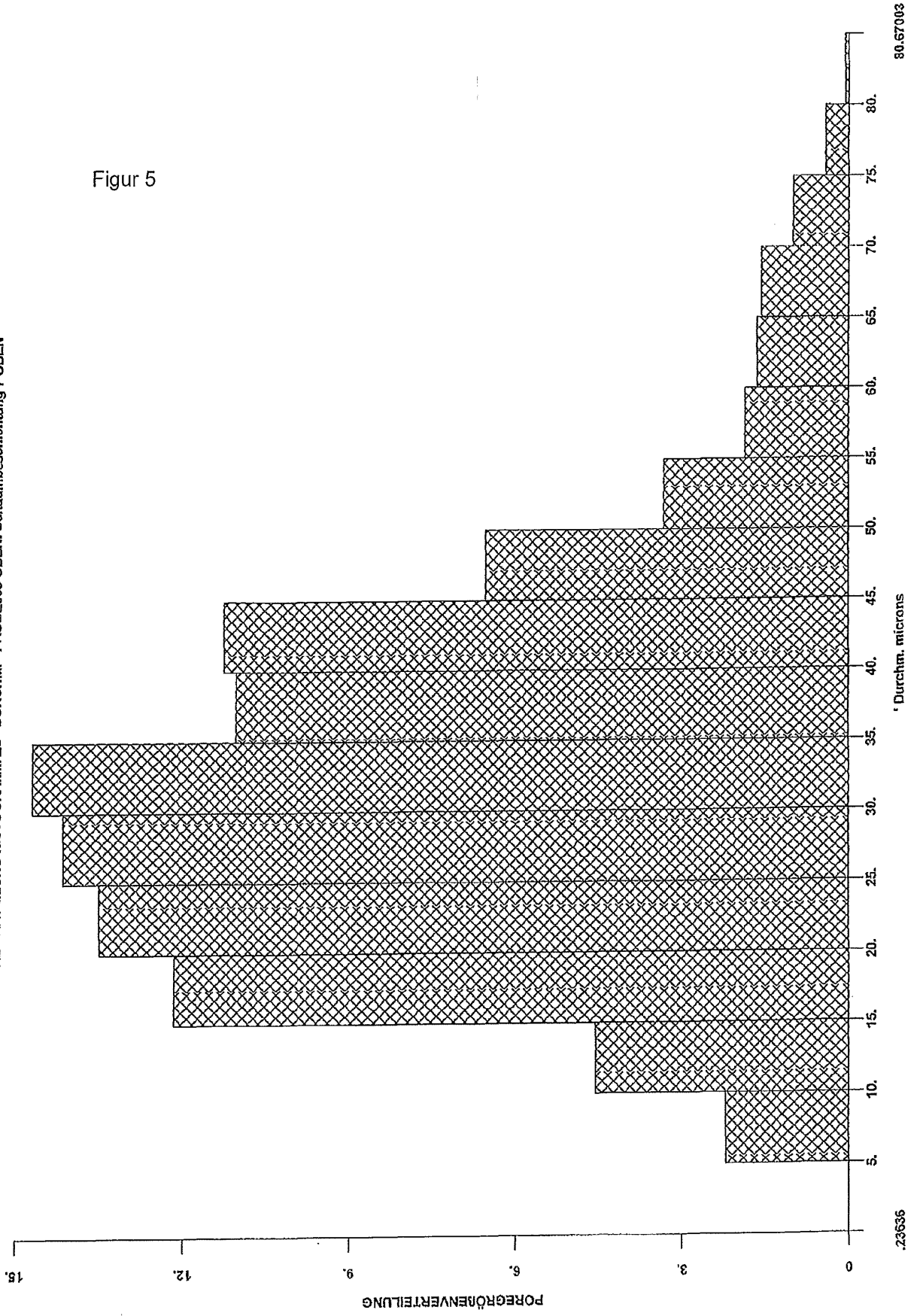


PORE-VERTEILUNG HISTOGRAMM ZU ' DURCHM. - PROBE001: Schaumbeschichtung 11 Probe 1



Figur 4

PORE-VERTEILUNG HISTOGRAMM ZU ' DURCHM. - PROBE003 OBEN: Schaumbeschichtung 7 OBEN



80.67003

.23636

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde ausschließlich zur Information des Lesers aufgenommen und ist nicht Bestandteil des europäischen Patentdokumentes. Sie wurde mit größter Sorgfalt zusammengestellt; das EPA übernimmt jedoch keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- GB 1162147 A [0003]
- WO 2013167250 A [0003]