



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112074615 A

(43) 申请公布日 2020.12.11

(21) 申请号 201880091150.4

(22) 申请日 2018.03.22

(30) 优先权数据

PCT/EP2018/056212 2018.03.13 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2020.09.11

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2018/057230 2018.03.22

(87) PCT国际申请的公布数据

WO2019/174754 DE 2019.09.19

(71) 申请人 菲利普·谢菲尔

地址 德国汉诺威

(72) 发明人 菲利普·谢菲尔

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

代理人 章敏 杨思捷

(51) Int.Cl.

*C14C 11/00* (2006.01)

*C08G 18/42* (2006.01)

*C08G 18/44* (2006.01)

*C08G 18/48* (2006.01)

*B32B 27/40* (2006.01)

*C08J 9/30* (2006.01)

*D06N 3/14* (2006.01)

*C08G 101/00* (2006.01)

*C08G 18/08* (2006.01)

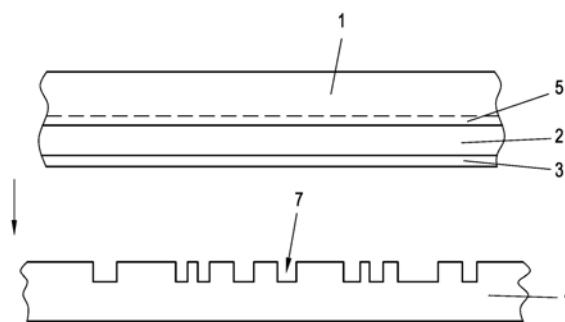
权利要求书4页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

层材料和制造层材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及制造层材料的方法,所述层材料具有载体层(1)和与其接合的由聚氨酯制成的层(2),其中使用皮革,优选经打磨的粒面皮革,纺织材料,优选机织物或针织物,皮革纤维材料或微纤维无纺布作为载体层(1)并且将其与层(2)接合。根据本发明设置,在载体层(1)上施加至少一个由PU搅打泡沫制成的层,优选仅一个由PU搅打泡沫制成的层作为层(2)。



1. 制造层材料的方法,所述层材料具有载体层(1)和与其接合的由聚氨酯制成的层(2),其中使用皮革,优选经打磨的粒面皮革,纺织材料,优选机织物或针织物,皮革纤维材料或微纤维无纺布作为载体层(1)并且将其与层(2)接合,其特征在于,在载体层(1)上施加至少一个由PU搅打泡沫制成的层,优选仅一个由PU搅打泡沫制成的层作为层(2)。

2. 根据权利要求1的方法,其特征在于,

-在层(2)施加到载体层(1)上之后,将层(2)干燥至小于1.5重量%,优选小于0.5重量%的水含量,特别是直至无水;和/或

-为了制造所述PU搅打泡沫,使用基于脂族聚醚聚氨酯和/或聚酯聚氨酯和/或聚碳酸酯聚氨酯的水性PU分散体或水性PU分散体混合物,和/或

-使用PU分散体混合物制造所述PU搅打泡沫,其中用于制造该PU分散体混合物的各PU分散体在干燥状态下显示出不同的软化点,和/或

-选择所述PU分散体,以使该PU分散体或PU分散体混合物在干燥后且在其交联之前具有热塑性性能,和/或

-用于形成该PU搅打泡沫的PU分散体混合物含有基于所述PU分散体混合物的重量计65至91重量%的PU分散体,其中用于形成该PU搅打泡沫的PU分散体各自含有基于各自PU分散体的重量计35至52重量%的固体,和/或

-所用PU分散体的聚氨酯具有至少部分线性和/或至少部分结晶和/或热塑性或无定形的结构,和/或

-将厚度为0.030至0.60 mm,优选0.035至0.45 mm的层(2)施加到载体层(1)上。

3. 根据权利要求1或2的方法,其特征在于,通过将气体或气泡,优选空气或氮气引入所述PU分散体或PU分散体混合物中,制造所述PU搅打泡沫,其中将如此多的气体引入或打入一升所述PU分散体或PU分散体混合物中,以使得一升呈现1.10至1.70 l,优选1.20至1.50 l的体积。

4. 根据权利要求1至3任一项的方法,其特征在于,为了制造PU分散体混合物,将最终PU分散体混合物的18至52重量%量的具有可热活化接触型胶粘剂性能或具有在干燥状态下40°C以上,优选45°C以上的软化点的PU分散体和最终PU分散体混合物的39至73重量%量的没有接触型胶粘剂性能或具有高于95°C,优选高于125°C的软化点的PU分散体混合。

5. 根据权利要求1至4任一项的方法,其特征在于,

-将PU搅打泡沫喷涂,尤其无空气地喷涂,或在丝网印刷法中或通过至少一个辊或刮刀以相同的厚度施加到载体层(1)上,和/或

-在使用微纤维无纺布作为载体层(1)时,用凝结或发泡的塑料泡沫,优选基于聚氨酯的塑料泡沫至少部分地填充所述无纺布的纤维之间的间隙。

6. 根据权利要求1至5任一项的方法,其特征在于,在对由PU搅打泡沫制成的层(2)的表面进行结构化之前,在赋予结构的模具(4)上形成厚度为0.015至0.060 mm,优选0.025至0.045 mm的由非发泡PU分散体制成的另一层(3),其含有最多1.5重量%,优选最多0.5重量%的水,尤其是被干燥至无水,至少在最多110°C的温度下不具有胶粘性能,并且如此凝固和/或交联,以使得其可以从结构化模具(4)上脱离而不会粘着,并且位于被加热到90至145°C温度的模具(4)上的层(3)与层(2)接触并且在结构化过程中与层(2)一起被加压并接合,其中层(3)在结构化或交联后有利地具有55至95的肖氏A硬度和任选具有与层(2)不同

的颜色。

7. 根据权利要求1至5任一项的方法,其特征在於,通过如下方式将所述另一层(3)施加到层(2)上:在用所述模具(4)对层(2)进行结构化之前直接将由具有任选不同的,优选更大的硬度和/或颜色的PU分散体制成的另一层(3)施加到层(2)上或与其连接,其中所述另一层(3)由非发泡的PU分散体形成,并且以0.015至0.060 mm,优选0.025至0.045 mm的厚度施加,并任选被干燥至最多1.5重量%,优选最多0.5重量%水的水含量,尤其是无水。

8. 根据权利要求1至7任一项的方法,其特征在於,

-为了制造表面结构化的层材料,经干燥的层(2)任选与所述另一层(3)同时或一起用具有110至155°C温度的结构化模具(4)或压花辊加压并任选减小厚度,其中对于经加热的模具(4)而言遵循2至18 s的接触时间和0.04至1.8 kg/cm<sup>2</sup>的接触压力,且在冷压花辊的情况下遵循0.5至15 s,优选3至15 s的接触时间和0.02至1.8 kg/cm<sup>2</sup>的接触压力,或使层(2)任选与层(3)同时或一起例如用红外辐射达到110至155°C的温度,并用冷的或被加热到最多75°C的压花辊或模具(4)加压并结构化并任选减小厚度,和/或

-在预定温度和预定压力下施加表面结构或压花的过程中,减小由经搅打的PU搅打泡沫制成的层(2)的厚度,并且在此层(2)的厚度具有如此的尺寸,以使得其保持为比由相等量的具有相同组成的非发泡PU分散体或非发泡PU分散体混合物制成并分布在与PU搅打泡沫相同面积上的对比层厚2至18%,优选3至9%。

9. 根据权利要求1至8任一项的方法,其特征在於,

-向所述PU分散体或PU分散体混合物添加添加剂,优选填有气体的空心微球和/或颜料和/或聚丙烯酸酯分散体和/或硅酮和/或消光剂和/或增稠剂和/或交联剂和/或发泡助剂和/或阻燃剂,和/或

-对所述PU搅打泡沫加热和加压,以使得层(2)在用模具(4)进行结构化之后具有0.80至1.030 kg/cm<sup>3</sup>,优选0.810至0.970 kg/cm<sup>3</sup>的密度,和/或

-向所述PU分散体或PU分散体混合物添加基于所述PU搅打泡沫的总重量计0.9至4.2重量%量的交联剂和/或基于所述PU搅打泡沫的总重量计8至25重量%量的40至60%浓度丙烯酸酯分散体,和/或

-为了制造所述PU搅打泡沫,使用PU分散体或PU分散体混合物,其中在干燥操作之后,在结构化之前面积为1 m<sup>2</sup>且厚度为1.0 mm的由其制成的PU搅打泡沫的干燥层的重量为0.78至1.03 kg。

10. 根据权利要求1至9任一项的方法,其特征在於,在将由PU搅打泡沫制成的层(2)施加到由纺织材料,例如机织物或针织物形成的载体层(1)上之前,在该纺织材料的表面上施加由任选发泡的软质PVC或由发泡或非发泡的可交联PU分散体或非发泡的可交联PU分散体混合物,优选由基于聚酯或聚醚或聚碳酸酯且PU固含量为20至35重量%,优选26至32重量%的脂族聚氨酯制成的薄层(5),任选以20 g/m<sup>2</sup>的量,其中层(5)任选具有0.010至0.050 mm,优选0.0250至0.0450 mm的厚度并且是用于要施加的由PU搅打泡沫制成的层(2)的接合层,其中两个层(2、5)任选形成0.050至0.440 mm的总厚度。

11. 层材料,其包括载体层(1)和与其接合的由聚氨酯制成的层(2),其中载体层(1)是皮革,优选粒面皮革,特别是经打磨的粒面皮革,纺织材料,优选机织物或针织物,皮革纤维材料或微纤维无纺布,其特别根据权利要求1至10任一项的方法制成,其特征在於,层(2)由

至少一个,优选仅一个由任选尚未交联或稍微不足交联的PU搅打泡沫制成的层形成,其任选具有1.5重量%,优选0.5重量%的最大水含量,尤其是无水的,其中层(2)具有高于90℃的软化点并且在90至145℃的温度下发粘,具有热塑性性能并且在压力下能流动或可永久变形,并在压力和温度下进行结构化和交联后丧失其粘性且不再是热塑性的。

12. 根据权利要求11的层材料,其特征在于,

- 层(2)的PU搅打泡沫具有0.8至1.03 kg/dm<sup>3</sup>的比重,和/或
- 由PU搅打泡沫制成的层(2)具有0.030至0.40 mm,优选0.070至0.350 mm的厚度,和/或
- 用于层(2)的聚氨酯是基于聚醚或聚酯或聚碳酸酯的脂族聚氨酯,和/或
- 由PU搅打泡沫制成的层(2)含有颜料和/或交联剂和/或聚丙烯酸酯和/或空心微球和/或消光剂,和/或
- 由凝固的经干燥的PU搅打泡沫制成的层(2)具有28至68的肖氏A硬度。

13. 根据权利要求11或12的层材料,其特征在于,在由纺织材料形成的载体层(1)的情况下在该纺织材料和层(2)之间形成由发泡的软质PVC或由PU分散体的交联的搅打泡沫层制成的薄层(5),该层(5)具有0.25至0.45 mm的厚度并且是用于要施加的由PU搅打泡沫制成的层(2)的接合层,其中两个层(2、5)任选形成0.3至0.5 mm的总厚度。

14. 根据权利要求11至13任一项的层材料,其特征在于,在所述层(2)上施加厚度为0.0150至0.60 mm,优选0.020至0.0350 mm的由PU分散体或PU分散体混合物制成的薄的可热结构化的非发泡层(3)或将其与层(2)连接,其中在由PU搅打泡沫制成的层(2)中,形成或压入与层(3)中的结构压花对应的结构,并且其中层(3)有利地具有比层(2)更大的肖氏A硬度或大于70肖氏A的硬度,并且任选含有1至4重量%的聚硅氧烷。

15. 根据权利要求11至14任一项的层材料,其特征在于,

- 所述粒面皮革是全粒面牛皮,优选牛剖层皮、小牛皮、山羊皮或袋鼠皮,所述皮革的粒面层有利地通过机械方式去除至少5%至最多60%,和/或
- 微纤维无纺布的纤维由聚酯或聚酰胺组成,其中用塑料,优选基于聚氨酯或聚酯的塑料浸渍或填充纤维之间的空腔,所述塑料具有泡沫结构或凝结的微孔结构,和/或
- 所述PU搅打泡沫具有开孔结构和/或是可透过空气的,和/或具有根据DIN EN ISO 14268的大于0.50 mg/cm<sup>2</sup>/h,优选大于0.12 mg/cm<sup>2</sup>/h的水蒸气透过性。

16. 使用根据权利要求11至15任一项的层材料,特别是可通过根据权利要求1至10任一项的方法获得的层材料制成的物体,例如幅面制品、下料毛坯、冲压件、鞋部件、运动鞋和工作鞋、鞋垫、包、皮革制品、方向盘套、衬垫套、内墙覆盖物和机动车座套,其中所述物体或层(2)的表面具有结构压花。

17. 根据权利要求16的物体,其特征在于,所述层(2)以及任选与所述层(2)接合或施加到所述层(2)上的层(3)以热塑性方式或通过使用热和压力而变形或结构化。

18. 根据权利要求16或17的物体,其特征在于,

- 在层(2)的表面上形成或压入结构,和/或
- 结构化且交联的层(2)是热塑性的,和/或
- 由PU搅打泡沫制成的层(2)的厚度比由相等重量的具有相同组成的非发泡PU分散体或非发泡PU分散体混合物形成的层在该量以层形式已分布在层(2)形式的PU搅打泡沫

相等的面积上之后厚仅2至18%，优选3至9%。

19. 根据权利要求16至18任一项的物体，其特征在于，所述层(2)的PU搅打泡沫是完全交联的或几乎完全交联的。

## 层材料和制造层材料的方法

[0001] 本发明涉及根据权利要求1的上位概念的制造层材料的方法。

[0002] 此外,本发明涉及根据权利要求11的上位概念的层材料以及可根据该方法或通过使用本发明的层材料获得的物体。

[0003] 在美国专利文献US 61770198和专利文献EP 1644530中描述了穿过PU涂层的毛细管。这些毛细管穿过材料的所有层,并具有不同的直径,并在表面上形成不同的凹处。由此,在较大毛细管的情况下,水从外部进入,并且表面尤其在光滑粒面的情况下变得难看。在反模具(Umkehr-Matrizen)上制成的已知材料或涂层由多个层组成。因此,层分隔(Schichtentrennung)是预先制定的。但是通过层构造,还产生所谓的胶合板效果,即载体材料在涂覆后自动变得更硬。已知的层材料相对硬。根据本发明,应制造软质层材料,其在没有毛细管的情况下且在具有看起来均匀的表面的情况下具有根据DIN EN ISO 14268的至少0.6 mg/cm<sup>2</sup>/h或甚至更高或至少1.2 mg/cm<sup>2</sup>/h的水蒸气透过性,并且在热压花时——由于其根据本发明设置的泡沫结构——防止了模具的整个温度在压制过程中传递到载体层上。在微纤维无纺布和皮革的情况下,较高温度都被认为是应力并使载体材料变硬和丧失强度,特别是当对载体层同时施以水分、热和压力时。

[0004] 配备有穿孔或毛细管的已知材料的另一个缺点是,例如鞋中的涂层吸收水分并将其转移给穿着者。

[0005] 本发明的重要目的是制造层材料,其易于制造并能储存,允许精确的表面结构化,具有最佳的机械或物理性能,并且可经济地制造和可进一步加工。该层应由水性PU分散体以单层形式构成,并且甚至在厚度大于0.4 mm时也没有缩孔、凹陷、气泡或在干燥时产生的裂缝。此外,在干燥或使用水时,湿涂层不应显著损失厚度。

[0006] 根据本发明,一开始提及类型的方法的特征在于权利要求1的特征部分中列出的特征。

[0007] 在这种操作方式中获得层材料,其中载体层承载了可表面结构化的层,所述层材料甚至在较长时间储存后也可以最佳地进一步加工。为此,仅需要热活化所述可表面结构化的层,并且在高于其软化点时通过模具或压花辊在加热和加压的情况下以热塑性方式变形。从模具中取出后,该层将保持其结构。

[0008] 有利的是,在施加到载体层上之后,将该层干燥至小于1.5重量%,优选小于0.5重量%的水含量,特别是直至无水,和/或为了制造所述PU搅打泡沫,使用基于脂族聚醚聚氨酯和/或聚酯聚氨酯和/或聚碳酸酯聚氨酯的水性PU分散体或水性PU分散体混合物,和/或使用该PU分散体混合物制造该PU搅打泡沫,其中用于制造PU分散体混合物的各PU分散体在干燥状态下显示出不同的软化点,和/或选择该PU分散体,以使该PU分散体或PU分散体混合物在其交联之前具有热塑性性能,和/或用于制造该PU搅打泡沫的最终混合物(Tertigmischung)含有65至91重量%的PU分散体,其中为了形成该PU搅打泡沫所用的一种PU分散体或所用的多种PU分散体各自含有35至52重量%的固体,和/或所用PU分散体的聚氨酯具有至少部分线性和/或至少部分结晶和/或热塑性或无定形的结构。

[0009] 因此,可发泡的PU分散体应含有基于该PU搅打泡沫的总重量计65至91重量%的一

种聚氨酯分散体或多种聚氨酯分散体。其余为添加剂,例如聚丙烯酸酯分散体、增稠剂、颜料、阻燃添加剂、发泡剂和交联剂。使用PU分散体,其各自含有基于各自PU分散体的总重量计35至52重量%的固体。

[0010] 所述搅打泡沫的软化点不仅可以通过选择各PU分散体的软化点来规定,而且还可以通过添加交联剂来控制。通常使用基于所述PU搅打泡沫的总重量计1.5至7重量%,有利地3至5重量%的交联剂。这种交联剂是例如Lanxess公司的交联剂XL80。

[0011] 有利地使用PU分散体,其在尚未交联的状态下或在干燥的状态下具有高于45°C的软化点并且因此在高于该温度时变得软质且发粘。在使用交联剂时,软化点也可高于95°C。在交联之前,经干燥的PU分散体或PU分散体混合物具有热塑性性能,并且在这些温度下在压力下能流动并且可永久变形。为了压花,由搅打泡沫制成的层应是蜂蜜状、粘稠但不稀薄状的,以便能够精确且快速地呈现模具的结构。取决于所述层材料的应用目的,可以调节或选择软化点。

[0012] 适宜的是使用含有基于无水聚丙烯酸酯且具有粘稠稠度的增稠剂或氨的泡沫辅助糊料,例如Millio形式。使PU搅打泡沫稳定的基于聚丙烯酸酯的增稠剂以该PU搅打泡沫的总重量的1.5至5重量%的量使用。

[0013] 为了制造PU搅打泡沫,使用基于脂族聚醚聚氨酯和/或聚酯聚氨酯和/或聚碳酸酯聚氨酯的PU分散体。用于制造PU分散体混合物的PU分散体可以具有不同的软化点或根据该观点被选择或混合在一起。因此可以有针对性地对于经干燥的PU搅打泡沫调节不同的软化点或软化范围。通过加热到所述软化点或高于该软化点或加热到允许压花的软化范围,可以对于在其交联前呈热塑性的或可以热塑性方式进行表面结构化的无水PU搅打泡沫的表面赋予所需的表面结构。

[0014] 用于制造PU搅打泡沫的PU分散体有利地各自含有基于所用PU分散体的各自重量计35至52重量%的PU固体。然后将各PU分散体掺合或混合成PU分散体混合物,并且用于制造PU搅打泡沫的PU分散体混合物含有基于PU搅打泡沫的总重量计65至91重量%的这种PU分散体。

[0015] 根据本发明,如果使用含有基于最终分散体混合物计18至52重量%的基于聚酯且固含量为约40%的市售PU分散体(其例如作为可热活化工工业接触型胶粘剂以名称Luphen由BASF公司提供)的分散体混合物,在涂层2与载体1的粘附方面获得特别良好的性能。其余的39至73重量%由同样含有约40%固体且软化点高于+ 125°C的PU分散体,例如Lanxess公司的名称为DLV-N的分散体形成。该混合物尤其在微纤维无纺布的情况下和在经打磨的粒面皮革的情况下导致极高的粘附性能,而不会使最终产品明显变硬。

[0016] 所述PU分散体的聚氨酯具有至少部分线性和/或至少部分结晶和/或无定形的结构,并且在干燥状态下可以热塑性方式变形,并且作为搅打泡沫也可压实。

[0017] 所述PU分散体混合物尤其用于调节或优化搅打泡沫的耐水解性、耐温性和溶解行为。

[0018] 用于制造该PU搅打泡沫的所用PU分散体或PU分散体混合物的PU分散体具有6至8.5的pH值。

[0019] 对于储存而言有利的是所述经干燥的PU搅打泡沫是无水且未交联的,并且在110至160°C的温度下软化或发粘或以高粘性方式熔融并在压力下流动,以能够呈现模具的结

构。

[0020] 通过将气体,优选空气或氮气引入PU分散体或PU分散体混合物中,制造所述PU搅打泡沫,其中将如此多的气体引入或打入一升所述PU分散体混合物中,以使得一升初始材料呈现1.20至1.70 l,优选1.30至1.50 l的体积。

[0021] 根据本发明的操作方式是简单且经济的。可以将PU搅打泡沫喷涂,尤其无空气地喷涂,或在丝网印刷法中或通过至少一个辊或刮刀以相同的厚度施加到载体层(1)上。以这种方式,容易调节到要施加的由PU搅打泡沫制成的层的所需厚度。

[0022] 对于特殊应用目的,可能有利的是,在用模具对PU搅打泡沫进行结构化之前或与其同时地,直接或通过事先施加到模具上而将由任选具有不同颜色的PU分散体制成的另一层施加到该层上或与其连接,并交联或凝固。该层的厚度为0.015至0.060 mm,优选0.020至0.045 mm。以这种方式,除了保护作用之外,对于层材料的表面还可以实现不同的赋色。如果例如通过激光去除所施加的另一层的部分区域和所施加的另一层具有与PU搅打泡沫不同的颜色,则可以在层材料上形成在颜色方面不同设计的图案。该层可以直接施加到PU搅打泡沫上,该PU搅打泡沫已存在于载体层上且有利地已干燥。但是,也可以在用模具对PU搅打泡沫进行压花之前,将该另一层施加到模具上,并且在用模具对PU搅打泡沫进行压花的过程中,将该另一层直接从模具上与PU搅打泡沫的表面接合或转移到其上。

[0023] 配备有由经干燥的PU搅打泡沫制成的层的载体层或所述层材料可以幅面制品(Bahnware)或下料毛坯的形式制成,并且可在PU搅打泡沫干燥后储存。

[0024] 根据本发明设置,为了制造表面结构化的层材料,将经干燥的层任选与另一层同时或一起用结构化模具或压花辊加压并任选减小厚度,并且更确切地说是在110至160°C的温度下,其中对于经加热的模具而言遵循2至18 s的接触时间和0.04至1.8 kg/cm<sup>2</sup>的接触压力,且在冷压花辊的情况下遵循0.5至15 s,优选3至15 s的接触时间和0.02至1.8 kg/cm<sup>2</sup>的接触压力,或使由PU搅打泡沫制成的层2任选与所述另一层同时或一起例如用红外辐射达到110到160°C的温度,并用冷的或被加热到最多75°C的压花辊加压并结构化并任选减小厚度。

[0025] 可以设置,所述PU搅打泡沫含有添加剂,例如填有气体的空心微球和/或颜料和/或聚丙烯酸酯分散体和/或硅酮和/或消光剂和/或增稠剂和/或阻燃剂。在此,可以添加基于PU搅打泡沫的总重量计1.5至3.5重量%的空心微球和/或2至12重量%的颜料和/或1.8至4.5重量%的聚丙烯酸酯作为增稠剂和泡沫稳定剂和/或1至4重量%的硅酮。

[0026] 根据本发明可以设置,制造PU搅打泡沫,以使得层2在用模具4进行结构化之后具有0.780至1.03 g/cm<sup>3</sup>的密度。密度主要取决于颜料的类型和数量。当然,用二氧化钛进行白色着色的搅打泡沫具有比黑色搅打泡沫更高的密度。此外可以设置,向所述PU搅打泡沫添加0.9至4.2重量%量的交联剂和/或8至25重量%量的各自40至60%浓度丙烯酸酯分散体。重量数据基于所述PU搅打泡沫的总重量计。

[0027] 施加到经干燥的PU搅打泡沫的表面上的另一层可以具有与用于实施PU搅打泡沫的(一种或多种)PU分散体混合物相同或相似的组成。但是,所用的彩色颜料尤其可以具有不同的颜色。

[0028] 为了制造其中纺织材料,例如机织物或针织物用作载体层的层材料,被证明特别有利的是在将由PU搅打泡沫制成的层施加到由纺织材料,例如机织物或针织物形成的载体

层上之前,在该纺织材料的表面上由各自具有0.25至0.40 mm厚度的PU搅打泡沫或任选发泡的软质PVC或由相同厚度的交联的PU分散体搅打泡沫层构造薄层。因此,该载体层涂覆有由发泡的软质PVC或交联的PU搅打泡沫制成的层。

[0029] 本发明的层材料的特征在于权利要求11的特征部分中列出的特征。但是,这种层材料也可以在较长储存时间后在升高的温度和同时使用压力下进行表面结构化。

[0030] 根据本发明设置,所述层材料的PU搅打泡沫具有0.8至1.03 kg/dm<sup>3</sup>的比重,和/或由PU搅打泡沫制成的层具有0.030至0.40 mm,优选0.070至0.350 mm的厚度,和/或用于该层的聚氨酯是基于聚醚或聚酯或聚碳酸酯的脂族聚氨酯,和/或由PU搅打泡沫制成的层含有颜料和/或交联剂和/或聚丙烯酸酯和/或空心微球,和/或由凝固的经干燥的PU搅打泡沫制成的层具有28至68的肖氏A硬度,和/或在所述层的表面上形成或压入结构,和/或结构化且交联的层是热塑性的,和/或由PU搅打泡沫制成的层的厚度比由相等重量的具有相同组成的非发泡PU分散体或非发泡PU分散体混合物(在该量已分布在与所述PU搅打泡沫相等的面积上之后)形成的层厚仅2至18%,优选3至9%。

[0031] 由减小厚度所造成的密度增加是在层2的厚度上均匀发生的。

[0032] 肖氏A硬度的测量方法如下:由各自的材料,优选由凝固或经干燥或压实的PU搅打泡沫制造大量要检查的层并堆叠,并由此根据标准DIN ISO 7619-1制造厚度为5 mm的试样,随后对其进行测量。

[0033] 如果在由纺织材料形成的载体层的情况下在纺织材料的表面和所述层之间形成由发泡的软质PVC或由交联的PU分散体或交联的PU分散体混合物,优选由基于聚酯或聚醚或聚碳酸酯的脂族聚氨酯制成的薄层、并且该层具有0.25至0.40 mm的厚度且是用于要施加的由PU搅打泡沫制成的层的接合层(其中这两个层任选形成0.35至0.80 mm的总厚度)时,优化所述层材料的可用性和可加工性和/或实现结构化PU搅打泡沫的表面保护。可以有利地设置,在层2的表面上施加由经干燥的PU分散体制成且厚度为0.0150至0.50 mm,优选0.020至0.0350 mm的薄的可热结构化的非发泡层或与该层连接,其中在由PU搅打泡沫制成的层中形成或压入与所述层中的结构压花对应的结构,并且其中所述层有利地具有比由PU搅打泡沫制成的层更大的肖氏A硬度或具有大于70肖氏A的硬度,并任选地含有1至4重量%的聚硅氧烷。

[0034] 如果将皮革用作载体层,已被证明有利的是所述粒面皮革是全粒面牛皮,优选牛剖层皮、小牛皮、山羊皮或袋鼠皮,所述皮革的粒面层有利地通过机械方式去除至少5%至最多60%。

[0035] 如果设置微纤维无纺布作为载体层,有利的是该微纤维无纺布的纤维由聚酯或聚酰胺组成,其中用塑料,优选基于聚氨酯的塑料浸渍或填充纤维之间的空腔,所述塑料具有泡沫结构或凝结的微孔结构,和/或所述PU搅打泡沫具有开孔结构和/或是可透过空气的和/或具有根据DIN EN ISO 14268的大于0.050 mg/cm<sup>2</sup>/h,优选大于0.12 mg/cm<sup>2</sup>/h的水蒸气透过性。

[0036] 有利的是,所述PU搅打泡沫被设计为开孔的,是可透过空气的以及可透过水蒸气的。

[0037] 根据本发明,所述层材料特别有利地适合于制造物体,例如幅面制品、下料毛坯、冲压件、鞋部件、运动鞋和工作鞋、鞋垫、包、皮革制品、方向盘套、衬垫套、内墙覆盖物和机

动车座套、和纺织品、制服、工作服、安全服的防护领域的部分涂层。

[0038] 根据本发明制造的物体具有借助模具或压花辊任意设计的表面,在其中可以形成粒面皮革结构、纺织结构、几何结构、商标、徽标以及不同结构和/或不同粗糙度的表面区域。为此,仅需要相应地设计由硅酮橡胶制成的模具的赋予结构的表面或优选覆盖有硅酮橡胶的压花辊。模具或压花辊的表面的设计可以通过机械方式例如模仿纺织品或通过激光烧蚀来进行。为此,对于在层材料制造时进行结构化所用的模具不一定必须是经表面加工的,而是所用的模具也可以是最初制造的阳模(Positive)的阴模(Negative)。

[0039] 所述载体层由于所述PU搅打泡沫而不可见,因此可以通过对由PU搅打泡沫制成的层的表面进行相同结构化而对不同的载体层赋予相同的外观。

[0040] 本发明使得能够节省所用聚氨酯的材料,因为PU分散体被发泡并且因此所需聚氨酯的量由于包含在PU搅打泡沫中的空气泡而减少。因此,由PU搅打泡沫制成的层同时产生更轻的重量。仅使用水基PU分散体,由此制造以环境友好的方式进行并避免有害或对环境有害的工艺残留物。最后,可以快速更换不同的模具,因此容易地可以进行物体的个性化制造。特别有利的是,所述载体层以用PU搅打泡沫涂覆的下料毛坯的形式使用。此时不需要处置载体层的废料,或将PU搅打泡沫仅施加到下料毛坯上并且不产生配备有PU搅打泡沫的载体层残留物。特别经济的是,从用PU搅打泡沫涂覆的大面积层材料中分割出小规格件或冲压件并进行压花。

[0041] 在附图中,示意性地示出了穿过根据本发明构造的层材料的截面。该层材料以如下方式制造:将由PU搅打泡沫制成的层2连接或施加到载体层1的表面上。如果载体层1是纺织材料,则该纺织材料可以作为基础层在表面上配备有由软质PVC或由PU分散体或PU分散体混合物形成的PU搅打泡沫制成的层5以进行预涂覆,以使由PU搅打泡沫制成的层2与可能粗糙的纺织材料良好接合。在由纺织材料,例如机织物或针织物形成的载体层1的情况下,载体层1配备有由PU搅打泡沫制成且厚度为0.20至0.35 mm的层5或由发泡的软质PVC制成且厚度为0.250至0.450 mm的层5。由此防止层2被压入粗糙的纺织材料中。当用模具4或压花辊10对层2进行压花时,层2虽然变形,但其不渗透到载体层1中。

[0042] 可以在由PU搅打泡沫制成的层上在其结构化之前施加由非发泡的PU分散体或PU分散体混合物制成的层3。通过示意性示出的模具4或压花辊10——如图2所示——可以将所示的表面结构7赋予层2或可能存在的层3。通过相应的压机或按压滚柱9和加热装置8(红外辐射器),将载体层1和模具4彼此挤压,或按压到压花辊10上。为了压花操作,将模具4加热到所需的温度,以使PU搅打泡沫达到所需的软化温度。当使用冷压花辊10时,可以将层2在其与压花辊10或模具4接触之前加热,例如通过红外辐射器8。当用钢辊10进行压花时,该辊不被加热,因此可靠地避免层2或3的粘附。层3和5还可以通过与PU搅打泡沫相同的(一种或多种)PU分散体混合物形成。

[0043] PU搅打泡沫的使用提供了相比于非发泡涂层而言的优点,即在温度和压力下进行压花时,表面结构化的PU搅打泡沫是或保持为可透过空气和可透过水蒸气的,并在加热时膨胀。在置于层2上或模具6上时存在的空气和水分可以逸出,以使得以没有缩孔和气泡的形式进行压花。

[0044] 在PU搅打泡沫经干燥的情况下,可以在进一步加工之前将层材料冲压成下料毛

坯,然后使该下料毛坯彼此独立地在压力和温度下经受压花或表面结构化。

[0045] 可以将层3直接施加到PU搅打泡沫层2上,或将其施加到模具4上并且在该模具上干燥至无水或几乎无水并且任选进行预交联,以使其可从那里脱离并且可以在进行压花时与PU搅打泡沫层2不可分离地接合;这在经压花的层材料中不再可看出。

[0046] 如果常规的非发泡PU分散体层在+ 120°C的温度下干燥,则在其表面上形成表皮并且涂层变得有裂纹。但是,当使用PU搅打泡沫时,可以立即在约120°C的温度下开始干燥和压花,并且在预干燥的由PU搅打泡沫制成的层中不形成裂纹,因为没有形成阻碍水输出的表皮。此外,与非搅打泡沫层相反,该层在干燥后几乎保持其初始厚度。

[0047] 根据本发明的操作方式有利地仅使用无毒材料,其也可以由未经培训的操作人员以经济且安全的方式进行加工。此外,对已干燥的PU搅打泡沫进行压花是对模具温和的,因为PU搅打泡沫中所含的交联剂不是湿的并且不以与常规涂层的情况下相同的程度与模具接触,因为交联剂对硅酮模具产生侵蚀性作用并腐蚀它们。

[0048] 在计算所述PU搅打泡沫的比重时应考虑到,取决于应用目的,其可包含具有不同比重的颜料和/或添加剂。例如,二氧化钛作为用于赋色的白色添加剂非常重,相反,其它颜色的颜料可具有明显较低的比重。如果开孔PU搅打泡沫还包含填有气体的空心微球(已知其构成闭孔),则必须在通过扣减而计算密度时将其考虑在内。

[0049] 将由PU搅打泡沫制成的发泡且热塑性的层2借助热和压力压缩,以呈现模具4的阴结构(Negativstruktur)。主要开孔的微泡沫在此被压实,以致丧失一部分微孔,并且PU搅打泡沫虽然还具有开孔的微泡沫结构,但此时其仅具有0.80至1.03 kg/dm<sup>3</sup>的重量。相反,用相同配方制造的非发泡紧密层具有1.050至1.120 kg/dm<sup>3</sup>的密度。根据本发明,这产生重量和节省材料的优点。由于在压花时可控地进行PU搅打泡沫的压实,与非发泡涂层相比,还可以构成更深的结构,并且令人惊奇的是保留了软度。

[0050] 由于层2是可透过水蒸气且可透过空气的,在热压时产生的膨胀气体或可能的残留水蒸气通过层2转移到载体层1中,并且不产生缩孔、气泡和裂纹。当将干燥的层2置于热的或要加热的模具上时,重要的是,在热作用下膨胀的空气或残余气体(其不能逸入模具中或通过模具逸出)可以通过开孔的PU搅打泡沫或通过载体层1输出。如果该层不具有开孔的微结构,则在模具的粒面低谷(Narbtäler)中产生缺陷,其表现为不希望的孔和光泽位点。

[0051] 通过热压而结构化的表面尤其用于鞋、方向盘、包、皮革制品等。根据本发明,通过始终冲压出具有少冲压废料的规格件,可以容易地制造例如尺寸为0.35至0.9 m<sup>2</sup>的规格件。在此,规格件可以如此大,以使得其覆盖例如一双鞋的鞋帮部分。

[0052] 整个PU分散体混合物有利地在发泡之前含有基于该PU分散体混合物的总重量计0.90至4.2重量%的交联剂。有利地,各自一种或多种PU分散体混合物可含有8至25重量%的40至50%浓度丙烯酸酯分散体(其可有利地用异氰酸酯交联)以改进耐水解性。

[0053] 所述发泡层也可以在干燥后和在交联剂起作用(这在常温下在约8小时后开始)之前是轻微发粘的,这至少在升高的温度下使堆叠变得困难(粘在一起)。为了防止这一点,任选地在干燥之后且堆叠之前就已用聚乙烯膜或另一薄材料,例如离型纸覆盖层2。根据本发明,还可以替代地以简单且便宜的方式在层2的PU搅打泡沫的表面上施加厚度为约0.015至0.060 mm的由较硬PU分散体制成的薄层并将其交联或干燥,该薄层具有大于70肖氏A的硬度且是非发泡的并且任选含有1至4重量%的聚硅氧烷。

[0054] 如果将50%浓度PU分散体(即50份的固体和50份的水)以厚度为例如0.15 mm的膜形式施加到载体上,则该膜在借助热进行干燥时由于损失水而收缩或塌陷约50%。此外,该膜在+ 120°C下干燥(例如在加热干燥通道中)时变得有裂纹,因为在表面上形成表皮,该表皮使得难以从表皮下的膜中去除水。因此,所述干燥必须缓慢地且在低于80°C的低温下进行较长时间段,这是不经济的。然而,根据本发明使用PU搅打泡沫,其在借助输入热进行干燥(例如在干燥通道中)时不塌陷,因为在表面上没有形成表皮,因为水或水蒸气可以通过大部分开放微孔而连续地从下部区域穿过部分开放的微孔向上和穿过载体层逸出。应当注意,在热压或结构化时,模具有利地位于下方,并且在其上布置层材料,其中由PU搅打泡沫制成的层2指向下方。即使在0.25 mm的层厚度下和在120°C的干燥温度下,在干燥时也不产生裂纹。此外,与不含开孔微结构的非搅打分散体层相比,干燥时间缩短了大于60%。

[0055] 此外,紧密PU材料不容易在低温下压花,因为该材料在压花时被压实并且必须能流动。在此,易变形且在软化后可良好成型的搅打泡沫具有明显的优点。

[0056] 在本发明的上下文中,在扁平粒面的情况下,具有其至少部分开孔微结构的PU搅打泡沫可以在热模具或硅酮底座上进行表面结构化时在表面上被压实,以使得表面在厚度为0.010至0.020 mm中被设计为基本上均匀,并由此是更耐磨和更耐用的。

[0057] 层2在进行表面设计时仍表现为热塑性,并在压力和热作用下变得如此塑性,以使得其模仿了模具表面中最细的微结构。尽管如此,具有结构化层2的载体层1可以直接在压花之后,即在层2仍然热的状态下从模具4上脱离。在特别困难的表面,例如纳米范围的结构或丝绒表面的情况下,适宜的是在模具4上施加35至85 g/m<sup>2</sup>量的固含量为30至35重量%的非发泡PU分散体,并在干燥后与第2层接合。

[0058] 各自(一种或多种)PU分散体混合物含有(基于各自PU分散体的总重量计)0.5至2重量%量的发泡助剂,在最简单的情况下含氨发泡剂,以进行发泡和使经搅打的泡沫稳定。例如基于Acronal的增稠剂(Wesopret A2)可以(基于各自PU分散体的总重量计)1至4重量%的量添加到各自的PU分散体或PU分散体混合物中。

[0059] 所述PU搅打泡沫通过使用本身已知的搅拌装置(类似于用于制造搅打奶油或蛋清的搅拌器)搅入气体或空气而形成。

[0060] 所用的PU分散体是水性PU分散体。

[0061] 在Kofler工作台上测量或检查软化点。

[0062] 根据本发明,如果PU分散体混合物含有18至52重量%的可热活化接触型胶粘剂(其PU固含量为40至50%且是可热活化的并且在45°C的温度下就已是糊状和发粘的)形式的PU分散体,则对于表面的设计而言实现特别好的变形性能以及在载体层1和发泡层2之间实现优异的接合。这样的产品是基于聚氨酯的可热活化的分散体接触型胶粘剂,例如来自BASF公司的产品Luphen。在交联剂,例如来自科隆Lanxess AG公司的产品Aquaderm XL 80起作用之后,优选含有可热活化接触型胶粘剂的PU分散体混合物在所述经干燥且无水的由PU搅打泡沫制成的层2借助热和压力进行表面设计时达到超过90°C,优选超过110°C的温度之后丧失其热塑性性能。向该PU分散体中混入基于该PU分散体混合物的重量计39至73重量%量的软化点高于125°C的PU分散体。

[0063] 通过本发明,还消除了已知的缺点,即用PU分散体制成的涂层在疏水性载体上仅达到不足的粘附或接合。疏水性载体防止了通常含有多于40%的水的PU分散体渗入载体表

面中。在皮革行业中已知的用于涂覆的PU分散体的这一缺点根据本发明得到了改进,因为根据本发明使用的PU搅打泡沫在其干燥后在结构化时表现得如同可热活化的胶粘剂,其可以在压力下渗入模具的最细的凹处中并以相同的方式还渗入载体的最细的凹处中。该PU搅打泡沫如同热熔胶一样锚固在载体中并改进粘附。

[0064] 下面借助实施例更详细地解释本发明。

[0065] 为了确定PU分散体混合物或由其制成的PU搅打泡沫是否适合于进行结构化,测试了热压花所需的性能,例如热塑性、粘性和在热和压力下的流动行为。这如下进行:由经干燥且尚未交联的PU搅打泡沫形成厚度为1.0 mm的层,并将其在加热炉中或在Kofler工作台上在90°C至145°C的温度下评估所提及的性能。如果结果是正面的,则在压机中通过配备有所需表面结构的硅酮橡胶模具(其具有75的肖氏A硬度)在90°C至145°C的温度下和2至18 s的压制时间下压制所述由PU搅打泡沫制成的层。在所述温度下,该PU搅打泡沫膜是或多或少发粘的,但不允许是液体,必须最佳地描摹模具并且必须可以容易地从模具中脱离且没有变形并且没有改变所形成的结构。通常,所提及的市售PU分散体满足该要求。通过这种市售PU分散体的相应混合比,可以适应于不同的应用目的或不同的表面结构和不同的荷载,并且设定或预定软化温度和压花温度。

[0066] 实施例1:

用180目砂纸将牛粒面皮革的粒面打磨0.5 mm。为了形成层2,借助反向辊将厚度为0.090至0.110 mm的PU搅打泡沫施加到经打磨的面上。在110°C的温度和循环空气的情况下,在2.5分钟的过程中使水含量减少至1.3重量%。PU搅打泡沫在干燥过程中在其厚度中仅减少0.01 mm。

[0067] 该搅打泡沫由420 g具有可活化接触型胶粘剂性能且固含量为40%的PU分散体、480 g具有超过+ 140°C的高软化点且具有基于聚酯的无定形结构且固含量为40%的聚氨酯分散体、20 g Melio泡沫-糊料、30克增稠剂、50克颜料制成。

[0068] 在加热箱中干燥后,该PU分散体混合物具有可在125°C的温度下进行出色压花的软化点或软化范围。

[0069] 该混合物具有1.07 l的体积并使用市售打蛋器通过打入空气而搅打或增大至1.35 l的体积。将具有搅打奶油状稠度的搅打泡沫以0.1 mm的厚度施加到粒面皮革的经打磨的面上并干燥。4小时后进行压花,其中该PU搅打泡沫的水含量小于1重量%。

[0070] 在128°C的模具温度和0.08 kg/cm<sup>2</sup>的压力下进行压花。压力维持7秒之久。

[0071] 载体或皮革的结构由于搅打泡沫或层2而不可见。接合或层形成是在没有缩孔和气泡的情况下进行的;没有出现凹陷。厚度测量表明,该PU搅打泡沫变薄约8至10%。

[0072] 当在如上所述制造的由PU搅打泡沫制成的层2上形成另一层3时,产生0.8 mg/cm<sup>2</sup>/h的水蒸气透过性。为了制造该另一层3,将由非发泡的PU分散体混合物制成的层以0.025 mm的厚度施加到用于结构化的模具4上并干燥。基于其总重量计,该PU分散体混合物通过60 g基于聚碳酸酯且固含量为32重量%的PU分散体制成。这种PU分散体的经干燥的层具有75的肖氏A硬度。向其中混入20 g基于聚酯且固含量为35重量%且在干燥状态下肖氏A硬度为65的PU分散体。该PU分散体混合物还含有4 g交联剂、5 g黑色颜料糊、3 g聚硅氧烷和1 g消光剂S100。

[0073] 在结构化操作之前的10分钟,将具有所示添加剂的PU分散体混合物无发泡地施加

到模具4上。干燥至小于1%的水含量。该另一层3与位于载体1上的如上所示的由PU搅打泡沫制成的层2的接合是在使层2与模具4在上面提及的压花温度和压花压力下接触的过程中进行的。在此,该另一层3与由PU搅打泡沫制成的层2不可分离地接合。

[0074] 所得的基于PU分散体的层在疏水性载体的情况下,特别是在疏水化皮革的情况下的高粘附与改进的水蒸气透过性尤其是S2和S3级安全鞋的前提条件,并通过本发明的层材料容易地实现。

[0075] 还表明了,在使用用发泡的软质PVC预涂覆的载体时,优选地仅用基于聚酯或聚碳酸酯的PU分散体准备由PU搅打泡沫制成的层。在基于聚醚的PU分散体的情况下,增塑剂有时可能迁移到PU搅打泡沫中。

[0076] 使用市售的PU分散体作为PU分散体以制造用于层2和层5的PU搅打泡沫。这些市售的PU分散体基于脂族聚酯聚氨酯或聚醚聚氨酯或聚碳酸酯聚氨酯。这种PU分散体具有35至52的固含量。这种PU分散体的pH值为6.5至8.5。在脱水或干燥后,所形成的膜具有280至650%的断裂伸长率。所述PU分散体可用XL80交联。这种PU分散体的经干燥且交联的非发泡膜的硬度具有35至95,优选45至85的肖氏A硬度。所形成的层是无味的并且不含不允许的化学物质。

[0077] 使用市售的硅酮橡胶铸模物料来制造模具4,其中该模具具有40至85的肖氏A硬度。该模具的密度大于 $1.150 \text{ g/cm}^3$ ,并且是缩合交联或加成交联的。所制造的模具可借助激光或通过机械方式来雕刻。

[0078] 实施例2:

使用以下材料制造PU分散体混合物:

460 g具有可热活化接触型胶粘剂性能且固含量为40重量%的市售PU接触型胶粘剂分散体,

510 g基于脂族聚醚且固含量为40%且经干燥的层(0.5重量%的水)的软化点为 $155^\circ\text{C}$ 的市售PU分散体,

6 g黑色颜料糊,

4 g聚丙烯酸酯形式的增稠剂(Verdichter),

2 g泡沫糊料MELI0,

3 g交联剂,

10 g固含量为50重量%的聚丙烯酸酯分散体,

5 g直径 $20 \mu$ 的空心微球。

[0079] 由此产生重量为1000 g且占 $1.04 \text{ l}$ 体积的PU分散体混合物。将一升这种PU分散体进行搅打至 $1.34 \text{ l}$ 。经搅打的PU分散体混合物具有高粘度并且是准触变(quasi thixotrop)的。

[0080] 将 $0.13 \text{ mm}$ 的层通过沿相反方向驱动的施加辊施加到微纤维无纺布上,并在循环空气干燥器中在 $115^\circ\text{C}$ 的温度下在3分钟内干燥至1.0重量%的水含量。3小时后,冲压出鞋帮,并在 $120^\circ\text{C}$ 的温度和 $0.05 \text{ kg/cm}^2$ 的压力下用表面结构化的硅酮模具压制和结构化5秒之久。

[0081] 在阳面中(im Positiv),冲压件显示出阴模的结构,其具有袋鼠皮革的外观。层2的厚度为 $0.065 \text{ mm}$ ,并且载体与层2之间的粘附为 $28 \text{ N/cm}$ 。

**[0082] 实施例3:**

根据实施例2借助辊将的PU搅打泡沫以0.09 mm的厚度施加到具有经打磨的粒面的袋鼠皮革上,并且在95°C的温度下干燥至1重量%的水。此后,冲压出足球鞋的鞋帮下料毛坯,并如实施例2所述进行结构化。层2的厚度为0.07 mm,并且载体1与层2之间的粘附为16.5 N/cm。

**[0083] 实施例4:**

将但呈白色的含12 g氧化钛的PU分散体混合物根据实施例2发泡,并将该PU搅打泡沫以0.12 mm的厚度无空气地施加到微纤维无纺布上以形成层2,并且在120°C的温度下干燥3分钟之久至小于1重量%的水。然后冲压出鞋帮。将厚度为0.040 mm的非发泡PU分散体施加到具有阴-丝绒结构的模具上。该分散体的固含量为30重量%。该分散体还含有5重量%的红色颜料糊。干燥至0.5重量%的水含量后,该层的厚度为0.018 mm。将冲压件置于模具4上的层3上,并且如实施例2所述进行压制,强制层2和3不可分离地相互接合。

**[0084] 实施例5:**

以0.30 mm的厚度用软质PVC泡沫预涂覆由纺织材料制成的载体并且用PU搅打泡沫预涂覆由纺织材料制成的另一载体作为幅面制品,根据实施例2涂覆以形成层2。借助刮刀将由PU搅打泡沫制成的可热结构化的层2以0.15 mm的厚度施加到这些预涂覆的载体的每个上,并且干燥至小于1重量%的水含量。在该层2上施加厚度为0.035 mm的PU分散体非发泡层3。该PU分散体具有30重量%的固含量和5重量%量的交联剂含量。在层3干燥后,将该下料毛坯或将层2和层3在145°C的温度下进行结构化,并与层5牢固地相互接合。

**[0085]** 本发明特别有利于制造例如用于安全鞋或方向盘的规格件和切割件。这产生在各自载体材料1与层2之间的整面良好接合。同时,产生高达至少+ 125°C的耐温性。满足以下条件:可以在高达这些温度下储存24小时,其中表面的结构、其颜色和光泽度或预期的亚光性不允许改变。在模仿具有表面结构且通过模仿由材料纤维制成的织物而获得的模具时或在模仿碳纤维织物的表面时,提出了极端的要求。在层2上模仿的结构在其三维度以及光泽度和亚光性方面完全对应于模具结构。如果在施加层2之前将由软化点大于+ 125°C的交联的PU分散体制成且厚度为0.025至0.06 mm的薄PU分散体施加到模具4上,则特别好地获得精确的三维复制。该分散体含有脂族聚酯,并在交联后具有大于75肖氏A的硬度。这种PU分散体包含25至32重量%的固含量,以及作为添加剂的3重量%交联剂、6重量%颜料、3重量%聚硅氧烷、0.5重量%的消光剂。在经干燥的PU层2上以已经描述的方式施加所述层3。

**[0086]** 对于特别是具有由机织物或针织物制成的纺织载体的幅面制品形式的层材料,用由发泡的软质PVC或可交联PU搅打泡沫制成的层5进行预涂覆。在此有利的是,借助刮刀将搅打泡沫层2施加到层5上。在该层干燥之后,将层3优选通过压力辊施加于其上。施加的PU层2和3在连续干燥器中在具有层5的幅面状载体1上进行干燥。以如下方式进行结构化:层3和由PU搅打泡沫制成的层2借助红外辐射器达到145至165°C的温度,并借助结构化辊在压力下压花。在此的优点是,热稳定性更高的层3防止了由PU搅打泡沫制成的层2粘到未加热的结构化辊上。

**[0087]** 压花速度取决于结构化的类型,特别是取决于粒面深度,并且为层材料的5至55 s/m。

**[0088]** 在用软质PVC预涂覆的载体1的情况下,有利的是选择温度和/或压花速度和/或压

力,以使PVC层至少轻微地一起结构化,其中该层5类似于由PU搅打泡沫制成的层2 在其厚度方面减小。

[0089] 已表明,对于层2的PU搅打泡沫的结构化而言有利的是,在结构化时进行至少6 g/cm<sup>2</sup>,优选至少12 g/cm<sup>2</sup>的加压。此外,用于结构化的PU搅打泡沫不应稀薄,而应是糊状且在压力下可容易成型,以能够复制模具的精细结构,无论其是幅面状的层材料还是规格件或下料毛坯形式的层材料。

[0090] 当所述PU搅打泡沫在160至180°C的温度下具有类似于软质PVC的熔体粘度时,即在压力下能流动且可变形时,则层2的PU搅打泡沫存在有利的稠度。如果在层2的结构化之前还将另一层3施加到该层2上,则这也适用。

[0091] 也可以通过所用交联剂的量和/或通过具有低或较高软化点或软化范围的PU分散体的混合比来控制相应软化程度或所需变形稠度的形成。

[0092] 消光剂,特别是用于层2和3的来自Evonik Degussa GmbH公司的消光剂TS100改进触感,产生干燥手感并改进水蒸气透过性。

[0093] 将层2在干燥机或连续干燥机中在热作用下干燥。根据分散体的组成,由PU搅打泡沫制成且根据本发明设置的密度范围小于十分之一毫米的层为了在80至120°C下干燥至无水需要2至6分钟。已表明,在加热通道或加热炉中通过循环空气和+ 120°C的温度干燥的厚度为0.5 mm的湿的搅打泡沫在4.5分钟中绝对无水且干燥。在相同温度下和在1.5至2.5分钟的时间下,由PU搅打泡沫制成的层含有小于1.5重量%的水。

[0094] 有利的是尽可能基本上干燥,优选干燥至无水。所需的温度和所需的停留时间可以凭经验容易确定。由于PU分散体或PU搅打泡沫的水含量是确切已知的,例如也可以通过称重来确定干燥时已蒸发了多少水。此外,如果在结构化时没有蒸发干扰性水蒸气,则认为无水。

[0095] 为了确定在热作用下在经干燥的PU分散体或PU分散体混合物中的水含量,还可以确定在一定的不同停留时间后残余水含量为多少。因此,可以容易达到所需的残留水含量或规定为此所需的温度和停留时间。也可以以此方式实现无水,或因此可以为了制造而规定所需参数。有利地,将水完全或几乎完全去除。

[0096] 为了在某些应用情况下,例如在鞋的情况下不由于PU分散体的搅打而损害彩色颜料的作用,可以设置,使层2在压力和热下进行结构化的过程中减小到一定的厚度。为此,将对于层2的PU搅打泡沫所用的相同PU分散体以相等重量施加到被设置用于搅打泡沫的相同面积上,并且确定该对比层的厚度。层2在结构化时被压缩至如下厚度值,其超过所述对比层的厚度2至18%,优选3至9%。

[0097] 层2的厚度的减小尤其可被考虑用于经打磨的粒面皮革和由微纤维无纺布制成的载体1,由它们制造应在表面上进行结构化的用于鞋的规格件或冲压件。将层2压实,由此改进层2的可负荷性、耐磨性和弯曲行为。此外,在保持染料或颜料的量相同的情况下对抗了在PU搅打泡沫发泡时由于体积增加而发生的泡沫或层2的变浅,并且确保了颜色强度和颜色均匀性。

[0098] 借助热和压力和阴模或压花辊或阴辊对表面的设计也可以在真空法中,即借助负压法进行。为此,例如可以使用多孔的压花辊或多孔的模具,或将压板之间的空腔抽成真空。这种使用负压或真空的压制法是已知的。

[0099] 在对PU搅打泡沫或层2进行结构化时,根据本发明可以将增强件和/或模制件置于模具4上和/或层2上。在压力下和在升高的温度下进行的压制操作过程中,这些部件牢固地与层2和可能存在的层3接合。这些增强件或模制件可以任意地设计,并具有条纹、圆形、星形、几何或其它图形等的形状。尤其可考虑的材料是塑料或可用于载体1的所有材料,特别是箔或薄的模制件或冲压件的形式。

[0100] 当所述PU搅打泡沫以0.070至0.250 mm的厚度施加到载体1上时,产生对于层2的特别有利的值。

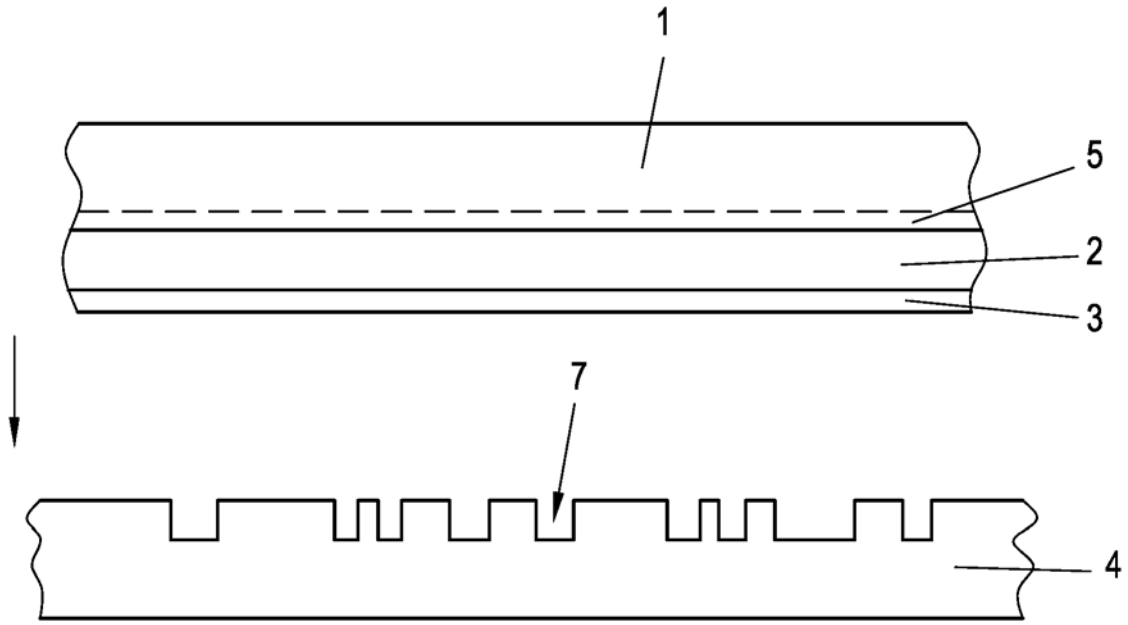


图 1

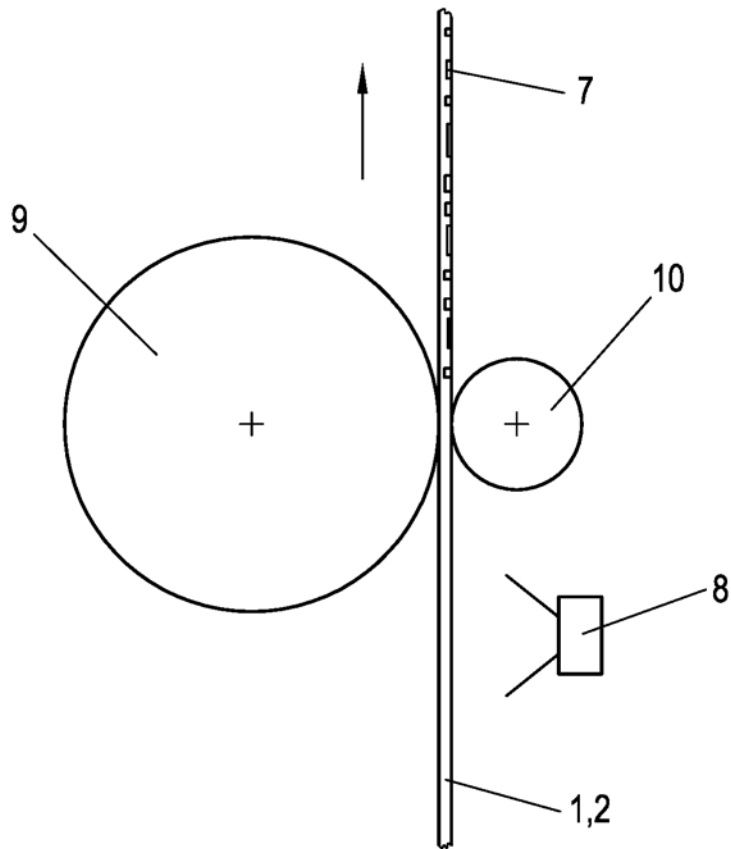


图 2