

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

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
25. September 2008 (25.09.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2008/113755 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C08G 18/08 (2006.01) *C08G 18/72* (2006.01)
C08G 18/28 (2006.01) *C08G 18/79* (2006.01)
C08G 18/32 (2006.01) *C09D 175/04* (2006.01)
C08G 18/34 (2006.01) *C14C 11/00* (2006.01)
C08G 18/38 (2006.01) *C08K 7/22* (2006.01)
C08G 18/42 (2006.01) *D06M 15/564* (2006.01)
C08G 18/66 (2006.01)

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SV, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2008/053077

(22) Internationales Anmeldedatum:
14. März 2008 (14.03.2008)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
07104557.9 21. März 2007 (21.03.2007) EP
07104899.5 26. März 2007 (26.03.2007) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): BUSTOS, Nidia [CO/DE]; Maria-Scherer-Str. 13, 68309 Mannheim (DE).
WEISER, Jürgen [DE/DE]; Panoramastr. 39, 69198 Schriesheim (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).

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

Erklärung gemäß Regel 4.17:

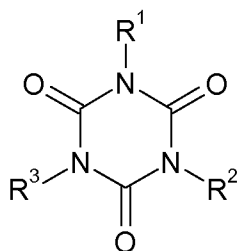
— hinsichtlich der Berechtigung des Anmelders, die Priorität einer früheren Anmeldung zu beanspruchen (Regel 4.17 Ziffer iii)

Veröffentlicht:

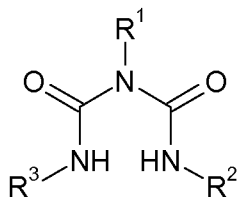
— mit internationalem Recherchenbericht
— vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

(54) Title: AQUEOUS DISPERSIONS COMPRISING POLYURETHANE AND THE USE THEREOF FOR THE PRODUCTION OF FLAT SUBSTRATES

(54) Bezeichnung: WÄSSRIGE DISPERSIONEN, ENTHALTEND POLYURETHAN, UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON FLÄCHIGEN SUBSTRATEN



(Ia)



(Ib)

selected from hydrogen and C₁-C₃₀-alkyl, (C) and at least one silicon compound with reactive groups.

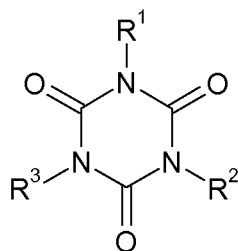
(57) Abstract: The invention relates to aqueous dispersions comprising (A) at least one polyurethane, (B) at least one compound of the general formula I a or I b (I a) (I b), wherein R¹, R² and R³ may be identical or different and are selected from A¹-NCO and A¹-NH-CO-X, wherein A¹ is a spacer having 2 to 20 carbons atoms and X is selected as O(AO)_xR⁴, AO is C₂-C₄-alkyleneoxide, x is an integer in the range from 1 to 50, and R⁴ is

(57) Zusammenfassung: Wässrige Dispersionen, enthaltend (A) mindestens ein Polyurethan, (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b (I a) (I b) wobei R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus A¹-NCO und A¹-NH-CO-X, wobei A¹ ein Spacer mit 2 bis 20 C-Atomen ist und X gewählt wird O(AO)_xR⁴, AO ist C₂-C₄-Alkylenoxid, x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50 und R⁴ ist gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₃₀-Alkyl, (C) und mindestens eine Silikonverbindung mit reaktiven Gruppen.

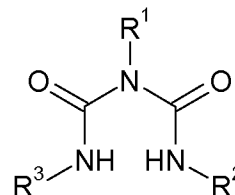
WO 2008/113755 A1

Die vorliegende Erfindung betrifft wässrige Dispersionen, enthaltend

- (A) mindestens ein Polyurethan,
 5 (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

- wobei R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus
 10 A¹-NCO und A¹-NH-CO-X, wobei
 A¹ ein Spacer mit 2 bis 20 C-Atomen ist und
 X gewählt wird O(AO)_xR⁴,
 AO ist C₂-C₄-Alkylenoxid,
 x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50 und
 15 R⁴ ist gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₃₀-Alkyl,
 (C) und mindestens eine Silikonverbindung mit reaktiven Gruppen.

- Wässrige silikonhaltige Dispersionen finden zahlreiche Anwendungen. So werden sie
 beispielsweise zur Hydrophobierung von flächigen Substraten wie beispielsweise Textil
 20 oder Leder eingesetzt. Eine bestimmte Anwendung ist dabei die Beschichtung von
 Leder mit Hilfe eines Umkehrbeschichtungsverfahrens, wie es beispielsweise in WO
 05/47549 offenbart ist. Dabei spielt die Deckschicht, mit der das Leder beschichtet
 wird, für die haptischen Eigenschaften eine entscheidende Rolle.

- 25 Aus DE 20 2006 007 957 U1 ist bekannt, dass sich zugerichtete Leder unter Verwen-
 dung von Silikondispersionen herstellen lassen, die Partikel mit einem mittleren
 Durchmesser zwischen 3 µm und 13 µm aufweisen und die einer Polyurethandispersi-
 on zugeschlagen werden, die als Deckschicht im Umkehrverfahren auf das zu be-
 schichtende Leder aufgetragen wird. Die Echtheiten, insbesondere die dauerhaften
 30 Griffechtheiten, von derartig beschichteten Ledern können jedoch noch verbessert
 werden. Außerdem lässt sich die Verwendbarkeit der Matrizen noch verbessern.

- Es bestand also die Aufgabe, Silikondispersionen bereit zu stellen, die sich für das
 Beschichten von Substraten insbesondere nach dem Umkehrverfahren eignen. Es be-
 stand weiterhin die Aufgabe, beschichtete Substrate mit guten Echtheiten, insbesonde-
 35 re Reibechtheiten, und gutem Griff bereit zu stellen. Es bestand weiterhin die Aufgabe,
 ein Verfahren zur Herstellung von beschichteten Substraten bereit zu stellen, dass die

vorstehend genannten beschichteten Substrate liefert und sich vorteilhaft ausführen lässt.

Dementsprechend wurden die eingangs definierten wässrigen Dispersionen gefunden.

5

Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen enthalten

(A) mindestens ein Polyurethan, das im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Polyurethan (A) bezeichnet wird.

- 10 Bei Polyurethan (A) handelt es sich vorzugsweise um ein thermoplastisches Polyurethan. Thermoplastische Polyurethane (kurz auch als TPU bezeichnet) und daraus hergestellte Dispersionen sind als solche bekannt.

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

- 20 Verfahren zur Herstellung von Polyurethanen (A) sind allgemein bekannt. Im allgemeinen werden Polyurethane (A) durch Umsetzung von

- (a) Isocyanaten, bevorzugt Diisocyanaten mit
- (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, üblicherweise mit einem Molekulargewicht (M_w) von 500 bis 10.000 g/mol, bevorzugt 500 bis 5.000 g/mol, besonders bevorzugt 800 bis 3.000 g/mol, und
- 25 (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 gegebenenfalls in Gegenwart von
- (d) Katalysatoren
- (e) und/oder üblichen Zusatzstoffen hergestellt.

- 30 Im Folgenden sollen beispielhaft die Ausgangskomponenten und Verfahren zur Herstellung der bevorzugten Polyurethane (A) dargelegt werden. Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b), (c) sowie gegebenenfalls (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

- 35 Als Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta- und/oder Oktamethyldiisocyanat, 2-Methyl-pentamethylen-diisocyanat-1,5, 2-Ethyl-butylen-diisocyanat-1,4, Pentamethylen-diisocyanat-1,5, Butylen-diisocyanat-1,4, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanato-methyl-cyclohexan
- 40 (Isophorondiisocyanat, IPDI), 1,4- und/oder 1,3-Bis(isocyanatomethyl)cyclohexan (HMDI), 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1-Methyl-2,4- und/oder -2,6-cyclohexan-di-

isocyanat und/oder 4,4'-, 2,4'- und 2,2'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), 1,5-Naphthylendiisocyanat (NDI), 2,4- und/oder 2,6-Toluylendiisocyanat (TDI), Diphenylmethandiisocyanat, 3,3'-Dimethyldiphenyl-diisocyanat, 1,2-Diphenylethandiisocyanat und/oder Phenylendiisocyanat.

- 5 Bevorzugt wird 4,4'-MDI verwendet. Bevorzugt sind zudem aliphatische Diisocyanate, insbesondere Hexamethylendiisocyanat (HDI), und besonders bevorzugt sind aromatische Diisocyanate wie 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI) und Mischungen der vorstehend genannten Isomere.

- 10 Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff „Polyole“ zusammengefasst werden, mit Molekulargewichten (M_w) im Bereich von 500 und 8.000 g/mol, bevorzugt 600 bis 6.000 g/mol, insbesondere 800 bis
15 3.000 g/mol, und bevorzugt einer mittleren Funktionalität gegenüber Isocyanaten von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,2, insbesondere 2. Bevorzugt setzt man Polyetherpolyole ein, beispielsweise solche auf der Basis von allgemein bekannten Startersubstanzen und üblichen Alkylenoxiden, beispielsweise Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid und/oder 1,2-Butylenoxid, bevorzugt Polyetherole basierend auf Polyoxytetramethylen
20 (Poly-THF), 1,2-Propylenoxid und Ethylenoxid. Polyetherole weisen den Vorteil auf, dass sie eine höhere Hydrolysestabilität als Polyesterole besitzen, und sind bevorzugt als Komponente (b), insbesondere zur Herstellung von weichen Polyurethanen (A1).

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

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

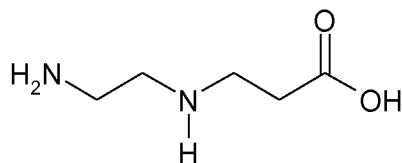
- Polyetherole werden bevorzugt durch Anlagerung von Alkylenoxiden, insbesondere Ethylenoxid, Propylenoxid und Mischungen daraus, an Diole wie beispielsweise Ethylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,2-Butylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,3-Propandiol, oder an
40 Triole wie beispielsweise Glycerin, in Gegenwart von hochaktiven Katalysatoren hergestellt. Derartige hochaktive Katalysatoren sind beispielsweise Cäsiumhydroxid und

Dimetallcyanidkatalysatoren, auch als DMC-Katalysatoren bezeichnet. Ein häufig eingesetzter DMC-Katalysator ist das Zinkhexacyanocobaltat. Der DMC-Katalysator kann nach der Umsetzung im Polyetherol belassen werden, vorzugsweise wird er entfernt, beispielsweise durch Sedimentation oder Filtration.

5

Statt eines Polyols können auch Mischungen verschiedener Polyole eingesetzt werden.

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



15

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

25

Besonders bevorzugt handelt es sich bei den Komponenten (a) bis (c) um difunktionelle Verbindungen, d.h. Diisocyanate (a), difunktionelle Polyole, bevorzugt Polyetherole (b) und difunktionelle Kettenverlängerungsmittel, bevorzugt Diole.

30 Geeignete Katalysatoren (d), welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind an sich bekannte tertiäre Amine, wie z.B. Triethylamin, Dimethylcyclohexylamin, N-Methylmorpholin, N,N'-Dimethylpiperazin, 2-(Dimethylaminoethoxy)-ethanol, Diazabicyclo-(2,2,2)-octan („DABCO“) und ähnliche
35 tertiäre Amine, sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(III)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Die Katalysatoren

werden üblicherweise in Mengen von 0,0001 bis 0,1 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teile Komponente (b) eingesetzt.

- Neben Katalysator (d) können den Komponenten (a) bis (c) auch Hilfsmittel und/oder Zusatzstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise Treibmittel, Anti-blockmittel, oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, beispielsweise Füllstoffe auf Basis von Nanopartikeln, insbesondere Füllstoffe auf Basis von CaCO_3 , weiterhin Keimbildungsmittel, Gleithilfemittel, Farbstoffe und Pigmente, Antioxidantien, z.B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher, Metalldeaktivatoren. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbodiimide. Bevorzugt enthält das weiche Polyurethan Triazol und/oder Triazolderivat und Antioxidantien in einer Menge von 0,1 bis 5 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht des betreffenden weichen Polyurethans. Als Antioxidantien sind im allgemeinen Stoffe geeignet, welche unerwünschte oxidative Prozesse im zu schützenden Kunststoff hemmen oder verhindern. Im allgemeinen sind Antioxidantien kommerziell erhältlich. Beispiele für Antioxidantien sind sterisch gehinderte Phenole, aromatische Amine, Thiosynergisten, Organophosphorverbindungen des trivalenten Phosphors, und Hindered Amine Light Stabilizers. Beispiele für sterisch gehinderte Phenole finden sich in *Plastics Additive Handbook*, 5th edition, H. Zweifel, ed, Hanser Publishers, München, 2001 ([1]), S. 98-107 und S. 116 - S. 121. Beispiele für Aromatische Amine finden sich in [1] S. 107-108. Beispiele für Thiosynergisten sind gegeben in [1], S.104-105 und S.112-113. Beispiele für Phosphite finden sich in [1], S.109-112. Beispiele für Hindered Amine Light Stabilizer sind gegeben in [1], S.123-136. Zur Verwendung im Antioxidantiengemisch eignen sich bevorzugt phenolische Antioxidantien. In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Antioxidantien, insbesondere die phenolischen Antioxidantien, eine Molmasse von größer 350 g/mol, besonders bevorzugt von größer 700g/mol und einer maximalen Molmasse (M_w) bis maximal 10.000 g/mol, bevorzugt bis maximal 3.000 g/mol auf. Ferner besitzen sie bevorzugt einen Schmelzpunkt von maximal 180°C. Weiterhin werden bevorzugt Antioxidantien verwendet, die amorph oder flüssig sind. Ebenfalls können als Komponente (e) auch Gemische von zwei oder mehr Antioxidantien verwendet werden.
- Neben den genannten Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls (d) und (e) können auch Kettenregler (Kettenabbruchsmittel), üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 3000 g/mol, eingesetzt werden. Solche Kettenregler sind Verbindungen, die lediglich eine gegenüber Isocyanaten reaktive funktionelle Gruppe aufweisen, wie z.B. monofunktionelle Alkohole, monofunktionelle Amine und/oder monofunktionelle Polyole. Durch solche Kettenregler kann ein Fließverhalten, insbesondere bei weichen Polyurethanen, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemei-

nen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente (c).

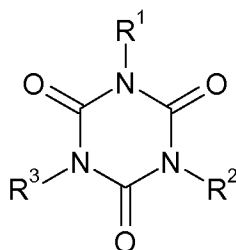
- 5 Neben den genannten Komponenten (a), (b) und (c) und gegebenenfalls (d) und (e) können auch Vernetzungsmittel mit zwei oder mehr gegenüber Isocyanat reaktiven Gruppen gegen Schluss der Aufbaureaktion eingesetzt werden, beispielsweise Hydratzinhydrat.
- 10 Zur Einstellung der Härte von Polyurethan (A) können die Komponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen gewählt werden. Bewährt haben sich molare Verhältnisse von Komponente (b) zu insgesamt einzusetzenden Kettenverlängerungsmitteln (c) von 10 : 1 bis 1 : 10, insbesondere von 1 : 1 bis 1 : 4, wobei die Härte der weichen Polyurethane mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt. Die Umsetzung zur Herstellung von Polyurethan (A) kann bei einer Kennzahl von 0,8 bis 1,4 : 1, bevorzugt bei einer Kennzahl von 0,9 bis 1,2 : 1, besonders bevorzugt bei einer Kennzahl von 1,05 bis 1,2 : 1 erfolgen. Die Kennzahl ist definiert durch das Verhältnis der insgesamt bei der Umsetzung eingesetzten Isocyanatgruppen der Komponente (a) zu den gegenüber Isocyanaten reaktiven Gruppen, d.h. den aktiven Wasserstoffen, der Komponenten (b) und gegebenenfalls (c) und gegebenenfalls monofunktionellen gegenüber Isocyanaten reaktiven Komponenten als Kettenabbruchsmitteln wie z.B. Monoalkoholen.
- 15
20

- Die Herstellung von Polyurethan (A) kann nach an sich bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem an sich bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b), (c) und gegebenenfalls (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt.
- 25

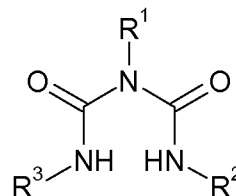
- 30 Polyurethan (A) kann man nach an sich bekannten Verfahren in Wasser dispergieren, beispielsweise indem man Polyurethan (A) in Aceton löst oder als Lösung in Aceton herstellt, mit Wasser versetzt und danach das Aceton entfernt, beispielsweise durch Abdestillieren. In einer Variante stellt man Polyurethan (A) als Lösung in N-Methylpyrrolidon oder N-Ethylpyrrolidon her, versetzt mit Wasser und entfernt das N-Methylpyrrolidon bzw. N-Ethylpyrrolidon.
- 35

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten erfindungsgemäße wässrige Dispersionen zwei verschiedene Polyurethane (A1) und (A2) auf, von denen Polyurethan (A1) ein sogenanntes weiches Polyurethan ist, das wie oben als Polyurethan (A) beschrieben aufgebaut ist, und mindestens ein hartes Polyurethan (A2).
- 40

- Hartes Polyurethan (A2) kann man im Grundsatz analog zu weichem Polyurethan (A1) herstellen, jedoch wählt man andere gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b) oder andere Mischungen von gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen (b), im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als gegenüber Isocyanaten reaktiven
- 5 Verbindungen (b2) oder kurz Verbindung (b2) bezeichnet.
Beispiele für Verbindungen (b2) sind insbesondere 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol und Neopentylglykol, entweder in Mischung miteinander oder in Mischung mit Polyethylenglykol.
- 10 In einer Variante der vorliegenden Erfindung wählt man als Diisocyanat (a) und (a2) jeweils Mischungen von Diisocyanaten, beispielsweise Mischungen von HDI und IPDI, wobei man zur Herstellung von hartem Polyurethan (A2) größere Anteile an IPDI wählt als zur Herstellung von weichem Polyurethan (A1).
- 15 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (A2) einen Shore-Härte A im Bereich von über 60 bis maximal 100 auf, wobei die Shore-Härte A nach DIN 53505 nach 3 s bestimmt wurde.
- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (A) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung.
- 20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist weiches Polyurethan (A1) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung.
- 25 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Polyurethan (A2) einen mittleren Partikeldurchmesser im Bereich im Bereich von 100 bis 300 nm, bevorzugt 120 bis 150 nm auf, bestimmt durch Laserlichtstreuung.
- 30 Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen enthalten weiterhin (B) eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch kurz Verbindung (B) genannt,



I a



I b

wobei R^1 , R^2 und R^3 verschieden oder vorzugsweise gleich sein können und gewählt werden aus A^1 -NCO und A^1 -NH-CO-X, wobei

- 5 A^1 ein Spacer mit 2 bis 20 C-Atomen ist, gewählt aus Arylen, unsubstituiert oder substituiert mit einer bis vier C_1 - C_4 -Alkylgruppen, Alkylen und Cycloalkylen, beispielsweise 1,4-Cyclohexylen. Bevorzugte Spacer A^1 sind Phenylen, insbesondere para-Phenylen, weiterhin Toluylen, insbesondere para-Toluylen, und C_2 - C_{12} -Alkylen wie beispielsweise Ethylen (CH_2CH_2), weiterhin $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_{10}-$,
10 $-(CH_2)_{12}-$.

X gewählt wird $O(AO)_xR^4$, wobei

- AO ist C_2 - C_4 -Alkylenoxid, beispielsweise Butylenoxid, insbesondere Ethylenoxid
15 (CH_2CH_2O) oder Propylenoxid $(CH(CH_3)CH_2O)$ bzw. $(CH_2CH(CH_3)O)$,

x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50, bevorzugt 5 bis 25, und

- R^4 ist gewählt aus Wasserstoff und C_1 - C_{30} -Alkyl, insbesondere C_1 - C_{10} -Alkyl wie Methyl,
20 Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, sec.-Pentyl, neo-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, iso-Amyl, n-Hexyl, iso-Hexyl, sec.-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, n-Decyl, besonders bevorzugt C_1 - C_4 -Alkyl wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl.

- 25 Besonders bevorzugte Verbindungen (B) sind solche, bei denen R^1 und R^2 und R^3 jeweils gleich $(CH_2)_4$ -NCO, $(CH_2)_6$ -NCO oder $(CH_2)_{12}$ -NCO sind.

- Erfindungsgemäße wässrige Dispersionen enthalten weiterhin jeweils
30 (C) eine Silikonverbindung mit reaktiven Gruppen,
im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch Silikonverbindung (C) genannt.

- Beispiele für reaktive Gruppen im Zusammenhang mit Silikonverbindungen (C) sind beispielsweise Carbonsäuregruppen, Carbonsäurederivate wie beispielsweise Carbon-
35 säuremethylester oder Carbonsäureanhydride, insbesondere Bernsteinsäureanhydridgruppen, und besonders bevorzugt Carbonsäuregruppen.

- Beispiele für reaktive Gruppen sind weiterhin primäre und sekundäre Aminogruppen, beispielsweise $NH(iso-C_3H_7)$ -Gruppen, $NH(n-C_3H_7)$ -Gruppen, $NH(cyclo-C_6H_{11})$ -
40 Gruppen und $NH(n-C_4H_9)$ -Gruppen, insbesondere $NH(C_2H_5)$ -Gruppen und $NH(CH_3)$ -Gruppen, und ganz besonders bevorzugt NH_2 -Gruppen.

Weiterhin sind Aminoalkylaminogruppen bevorzugt wie beispielsweise
-NH-CH₂-CH₂-NH₂-Gruppen, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH₂-Gruppen,
-NH-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅)-Gruppen, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(C₂H₅)-Gruppen,
5 -NH-CH₂-CH₂-NH(CH₃)-Gruppen, -NH-CH₂-CH₂-CH₂-NH(CH₃)-Gruppen.

Die reaktive Gruppe bzw. die reaktiven Gruppen sind an Silikonverbindung (C) entweder direkt oder vorzugsweise über einen Spacer A² gebunden. A² wird gewählt aus Arylen, unsubstituiert oder substituiert mit einer bis vier C₁-C₄-Alkylgruppen, Alkylen und Cycloalkylen wie beispielsweise 1,4-Cyclohexylen. Bevorzugte Spacer A² sind
10 Phenylen, insbesondere para-Phenylen, weiterhin Toluylen, insbesondere para-Toluylen, und C₂-C₁₈-Alkylen wie beispielsweise Ethylen (CH₂CH₂), weiterhin -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₆- und -(CH₂)₁₈-.

15 Zusätzlich zu den reaktiven Gruppen enthält Silikonverbindung (C) nicht-reaktive Gruppen, insbesondere Di-C₁-C₁₀-alkyl-SiO₂-Gruppen oder Phenyl-C₁-C₁₀-Alkyl-SiO₂-Gruppen, insbesondere Dimethyl-SiO₂-Gruppen, und gegebenenfalls eine oder mehrere Si(CH₃)₂-OH-Gruppen oder Si(CH₃)₃-Gruppen.

20 In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Silikonverbindung (C) im Mittel ein bis vier reaktive Gruppen pro Molekül auf.

In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Silikonverbindung (C) im Mittel ein bis vier COOH-Gruppen pro Molekül auf.

25

In einer anderen speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Silikonverbindung (C) im Mittel ein bis vier Aminogruppen oder Aminoalkylaminogruppen pro Molekül auf.

30 Silikonverbindung (C) weist kettenförmig oder verzweigt angeordnete Si-O-Si-Einheiten auf.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist Silikonverbindung (C) ein Molekulargewicht M_n im Bereich von 500 bis 10.000 g/mol auf, bevorzugt bis 5.000
35 g/mol.

35

Wenn Silikonverbindung (C) mehrere reaktive Gruppen pro Molekül aufweist, so können diese reaktiven Gruppen – direkt oder über Spacer A² – über mehrere Si-Atome oder paarweise über dasselbe Si-Atom an der Si-O-Si-Kette gebunden sein.

40

Die reaktiven Gruppen bzw. die reaktive Gruppe kann an einem oder mehreren der terminalen Si-Atome von Silikonverbindung (C) – direkt oder über Spacer A² – gebunden sein. In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die reaktive Gruppe bzw. sind die reaktiven Gruppen an einem oder mehreren der nicht terminalen Si-Atome von Silikonverbindung (C) – direkt oder über Spacer A² – gebunden.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße wässrige Dispersion

10 (D) ein Polydi-C₁-C₄-Alkylsiloxan, das weder Aminogruppen noch COOH-Gruppen aufweist, vorzugsweise ein Polydimethylsiloxan, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch kurz Polydialkylsiloxan (D) bzw. Polydimethylsiloxan (D) genannt.

Dabei kann C₁-C₄-Alkyl in Polydialkylsiloxan (D) verschieden oder vorzugsweise gleich sein und gewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl und tert.-Butyl, wobei unverzweigtes C₁-C₄-Alkyl bevorzugt ist, besonders bevorzugt ist Methyl.

Bei Polydialkylsiloxan (D) und vorzugsweise bei Polydimethylsiloxan (D) handelt es sich vorzugsweise um unverzweigte Polysiloxane mit Si-O-Si-Ketten oder um solche Polysiloxane, die bis zu 3, bevorzugt maximal eine Verzweigung pro Molekül aufweisen.

Polydialkylsiloxan (D) und insbesondere Polydimethylsiloxan (D) kann eine oder mehrere Si(C₁-C₄-Alkyl)₂-OH-Gruppen aufweisen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße wässrige Dispersion insgesamt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% Polyurethan (A), bzw. insgesamt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% Polyurethane (A1) und (A2),

30 im Bereich von 1 bis 10, bevorzugt 2 bis 5 Gew.-% Verbindung (B),
im Bereich von 1 bis 10 Gew.-% Silikonverbindung (C),
im Bereich von null bis 5, bevorzugt 2 bis 4 Gew.-% Vernetzer (D),
im Bereich von null bis 10, bevorzugt 0,5 bis 5 Gew.-% Polydialkylsiloxan (D).

35 Dabei bezeichnen Angaben in Gew.-% jeweils den Wirkstoff bzw. Feststoff und sind auf die gesamte erfindungsgemäße wässrige Dispersion bezogen. Der zu 100 Gew.-% fehlende Rest ist vorzugsweise kontinuierliche Phase, beispielsweise Wasser oder ein Gemisch von einem oder mehreren organischen Lösemitteln und Wasser, wobei in

40 vorstehend genannten Gemischen mindestens 50 Gew.-% Wasser sind. Geeignete organische Lösemittel sind beispielsweise Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol und

insbesondere Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole und zweifach oder vorzugsweise einfach mit C₁-C₄-Alkyl veretherte Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Dimethoxyethan, Methyltriethylenglykol („Methyltriglykol“) und Triethylenglykol-n-butylether („Butyltriglykol“).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße wässrige Dispersion

10 im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% weiches Polyurethan (A1) und im Bereich von null bis 20 Gew.-% hartes Polyurethan (A2).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist erfindungsgemäße wässrige Dispersion einen Feststoffgehalt von insgesamt 5 bis 60 Gew.-% auf, bevorzugt 10 bis 50 Gew.-% und besonders bevorzugt 25 bis 45 Gew.-%.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße wässrige Dispersion mindestens einen Zusatz (E), gewählt aus Pigmenten, Mattierungsmitteln, Lichtschutzmitteln, Antistatika, Antisoil, Antiknarz, Verdickungsmitteln, insbesondere Verdickungsmitteln auf Basis von Polyurethanen, und Mikrohohlkugeln.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält erfindungsgemäße wässrige Dispersion insgesamt bis zu 20 Gew.-% an Zusätzen (E).

25 Weiterhin wurde ein Verfahren zur Herstellung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen gefunden, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäßes Herstellverfahren genannt. Zur Durchführung des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens vermischt man Polyurethan (A), Verbindung (B) und Silikonverbindung (C) mit Wasser und gegebenenfalls einem oder mehreren der vorstehend genannten organischen Lösemittel. Weiterhin vermischt man, falls gewünscht, mit Polydialkylsiloxan (D) und Zusätzen (E). Das Vermischen kann man beispielsweise durch Verrühren durchführen. Dabei ist die Reihenfolge der Zugabe von Polyurethan (A), Verbindung (B), Silikonverbindung (C) und Wasser und gegebenenfalls einem oder mehreren der vorstehend genannten organischen Lösemittel sowie – falls gewünscht – Polydialkylsiloxan (D) und Zusätzen (E) beliebig.

Bevorzugt geht man von einem in Wasser oder einem Gemisch aus Wasser und organischem Lösemittel dispergierten Polyurethan (A) oder von dispergiertem weichem Polyurethan (A1) und hartem Polyurethan (A2) aus und gibt, vorzugsweise unter Rühren, Verbindung (B) und Silikonverbindung (C) sowie, falls gewünscht, Polydialkylsiloxan (D) und gegebenenfalls ein oder mehrere organische Lösemittel zu.

In einer speziellen Ausführungsform des erfindungsgemäßen Herstellverfahrens gibt man Verdickungsmittel als Beispiel für einen Zusatz (E) als letztes zu und stellt so die gewünschte Viskosität ein.

5

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen zur Herstellung von mehrschichtigen flächigen Substraten. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen flächigen Substraten unter Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch erfindungsgemäßes Beschichtungsverfahren genannt. Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind mehrschichtige flächige Substrate, hergestellt unter Verwendung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen.

15 Zur Herstellung von erfindungsgemäßen mehrschichtigen flächigen Substraten geht man von flächigen Substraten aus. Bei flächigen Substraten kann es sich beispielsweise um Kunststofffolien, z. B. aus Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polycarbonat, Polystyrol oder Polyvinylchlorid, handeln. Bevorzugt wählt man flächige Substrate aus Textil, beispielsweise Matten, Gewirken, Gelegen, Geflechten, Strickwaren, Geweben
20 und insbesondere Vliesstoffen (Non-Wovens), synthetischen Veloursmaterialien mit einer aus Mikrofasern bestehenden Oberseite. Weitere geeignete flächige Substrate sind Formkörper aus Kunststoff, beispielsweise Armaturenbretter, weiterhin Kunstleder und ganz besonders bevorzugt Leder, wobei unter Leder auch Spaltleder und Leder mit Rohhautfehlern einbezogen ist. Leder kann nach beliebigem Verfahren gegerbt
25 sein, beispielsweise mit Chrom-(III)-Verbindungen oder chromfrei, und kann auf beliebige Tierhaut zurückzuführen sein, insbesondere auf Rind. Dabei ist es unerheblich, ob das Tier, aus dessen Haut man im erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzten Leder gemacht hat, geschlachtet wurde oder aufgrund von Unfällen oder natürlichen Ursachen wie beispielsweise Krankheiten gestorben ist.

30

Wünscht man Leder als flächiges Substrat einzusetzen, so kann man die Fleischseite oder die Narbenseite mit erfindungsgemäßer Dispersion beschichten.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschichtet man flächiges Substrat mit erfindungsgemäßer Dispersion und härtet danach aus, beispielsweise durch thermische Behandlung.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschichtet man flächiges Substrat nach einem Umkehrverfahren, wie es beispielsweise in WO
40 05/47549 beschrieben ist.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung geht man wie folgt vor. Man stellt in einem ersten Schritt aus einem Material, bevorzugt aus Metall, Kunststoff oder besonders einem Silikon, insbesondere einem Silikonkautschuk, einen flächigen Körper dar. In einem zweiten Schritt gibt man dem flächigen Körper eine Strukturierung, beispielsweise durch Prägen und bevorzugt durch Behandlung mit Hilfe eines Lasers. Die Strukturierung entspricht vorzugsweise der Narbenstruktur eines Leders, beispielsweise eines Rind-, Kalbs- oder Krokodilleders oder der Oberflächenstruktur eines Nubukleders. In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Strukturierung eine Fantasiestruktur aufweisen, oder man kann Logos aufprägen.

In einer speziellen Ausführungsform weist die Strukturierung neben der Narbenstruktur eines Leders, beispielsweise eines Rind-, Kalbs- oder Krokodilleders zusätzlich feine Vertiefungen mit einer maximalen Tiefe von 200 µm, bevorzugt von 60 bis 100 µm und einem mittleren Durchmesser im Bereich von 10 bis 30 µm auf. Das Muster der Vertiefungen kann dann einem Rinds-, Kalbs- oder Krokodilleder entsprechen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weist der flächige Körper eine Dicke im Bereich von 0,5 bis 5 mm, bevorzugt 1 bis 3 mm auf.

Im dritten Schritt des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens geht man vorzugsweise so vor, dass man erfindungsgemäße wässrige Dispersion auf den strukturierten Körper aufträgt, beispielsweise durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Rakeln, Coaten oder Rollcoaten.

Man kann beispielsweise 10 bis 100 g/m², bevorzugt 50 bis 75 g/m² erfindungsgemäße wässrige Dispersion auf den flächigen Körper auftragen.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat der flächige Körper Raumtemperatur. Vorzugsweise hat er jedoch eine Temperatur, die höher ist als Raumtemperatur, insbesondere im Bereich von 35 bis 90°C. Dadurch wird eine stärkere Verfestigung der Beschichtung durch erfindungsgemäße wässrige Dispersion bewirkt.

In einem vierten Schritt überträgt man dann die verfestigte Beschichtung auf ein flächiges Substrat. Das Übertragen kann manuell oder vorzugsweise maschinell geschehen, insbesondere so, dass man den flächigen Körper mit einer Rolle oder Walze in Verbindung gebracht hat und nun mit Hilfe des auf eine Rolle oder Walze aufgebrachten flächigen Körpers die Beschichtung auf das betreffende flächige Substrat überträgt. Man erhält ein erfindungsgemäßes mehrschichtiges Substrat. Die aus erfindungsgemäßer wässriger Dispersion hergestellte verfestigte Beschichtung dient im erfindungsgemäßen mehrschichtigen Substrat Deckschicht und kann im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Deckschicht bezeichnet werden.

In einem weiteren Schritt kann man die Adhäsion von übertragener Schicht und flächigem Substrat dadurch verbessern, dass man das frisch hergestellte erfindungsgemäße mehrschichtige Substrat noch thermisch behandelt oder zusammenpresst oder eine
5 Kombination der vorstehend genannten Schritte durchführt.

Man beobachtet, dass bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahrens der flächige Körper nur äußerst langsam an Qualität einbüßt, beispielsweise durch Verschmutzung.

10 Erfindungsgemäße mehrschichtige Substrate weisen insgesamt vorzügliche Eigenschaften auf, beispielsweise gute Atmungsaktivität, sehr gute Gebrauchsechtheiten wie beispielsweise Reibechtheiten und einen sehr guten Griff.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung überträgt man die unter Verwendung von erfindungsgemäßer wässriger Dispersion hergestellte Beschichtung nicht unmittelbar auf das flächige Substrat, sondern bringt zunächst noch eine Verbindungsschicht auf die verfestigte Beschichtung, so lange sie sich noch auf dem flächigen Körper befindet, beispielsweise der Rolle oder der Walze, und überträgt
20 unter Verwendung von erfindungsgemäßer wässriger Dispersion hergestellte Beschichtung und Verbindungsschicht gemeinsam auf das flächige Substrat.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung überträgt man die unter Verwendung von erfindungsgemäßer wässriger Dispersion hergestellte
25 Beschichtung nicht unmittelbar auf das flächige Substrat, sondern bringt zunächst eine Verbindungsschicht auf die verfestigte Beschichtung, so lange sie sich noch auf dem Körper befindet, und eine zweite Verbindungsschicht auf das flächige Substrat, wobei die beiden Verbindungsschichten im wesentlichen die gleiche Zusammensetzung aufweisen, und überträgt unter Verwendung von erfindungsgemäßer wässriger Dispersion
30 hergestellte Beschichtung und Verbindungsschicht gemeinsam auf das bereits mit Verbindungsschicht versehene flächige Substrat.

Bei der Verbindungsschicht bzw. den Verbindungsschichten mit im Wesentlichen gleicher Zusammensetzung handelt es sich beispielsweise um Schichten, die man durch
35 Auftragen von vorzugsweise einer oder mehreren wässrigen Formulierungen erhält, wobei die betreffenden wässrigen Formulierungen wie folgt zusammengesetzt sind:

(α) mindestens ein Polyurethan, das gleich oder verschieden von Polyurethan (A) sein kann,

- (β) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b, die wie vorstehend definiert ist, kurz auch Verbindung (β) genannt; vorzugsweise sind Verbindung (B) und Verbindung (β) gleich,
- (γ) vorzugsweise mindestens ein Bindemittel, beispielsweise ein (Meth)acrylatbindemittel oder ein Polyurethanbindemittel, vorzugsweise ein Copolymerisat von (Meth)acrylsäure, im Rahmen der vorliegenden Erfindung auch als Bindemittel (γ) bezeichnet. Vorzugsweise handelt es sich bei Bindemittel (γ) um ein Copolymer von (Meth)acrylsäure und mindestens einem C₁-C₁₀-Alkylester von (Meth)acrylsäure, (δ) gegebenenfalls mindestens einen Zusatzstoff, beispielsweise gewählt aus Pigmenten, Griffmitteln, Verdickungsmitteln (Verdickern), Antistatika und Mattierungsmitteln.

Der Rest ist vorzugsweise Wasser.

- Vorzugsweise enthält die wässrige Formulierung bzw. die wässrigen Formulierungen, aus der bzw. denen man die Deckschicht(en) herzustellen wünscht, eine Silikonverbindung wie beispielsweise Silikonverbindung (C) oder wie Polydialkylsiloxan (D).

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die wässrige Formulierung bzw. die wässrigen Formulierungen, aus der bzw. denen man die Deckschicht(en) herzustellen wünscht, mindestens ein weiches Polyurethan (α 1) und mindestens ein hartes Polyurethan (α 2), die jeweils verschieden oder vorzugsweise gleich weichem Polyurethan (A1) bzw. hartem Polyurethan (A2) sein können.

- Die wässrige Formulierung bzw. die wässrigen Formulierungen, aus der bzw. denen man die Deckschicht(en) herzustellen wünscht, können ein oder mehrere organische Lösemittel enthalten. Beispiele für organische Lösemittel sind Alkohole wie Ethanol oder Isopropanol und insbesondere Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole und zweifach oder vorzugsweise einfach mit C₁-C₄-Alkyl veretherte Glykole, Diglykole, Triglykole oder Tetraglykole. Beispiele für geeignete organische Lösemittel sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, 1,2-Dimethoxyethan, Methyltriethylenglykol („Methyltriglykol“) und Triethylenglykol-n-butylether („Butyltriglykol“).

- In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist die wässrige Formulierung bzw. die wässrigen Formulierungen, aus der bzw. denen man die Deckschicht(en) herzustellen wünscht, wie folgt zusammengesetzt:
- insgesamt im Bereich von 20 bis 30 Gew.-% Polyurethan (α),
im Bereich von 1 bis 5, bevorzugt 2 bis 3 Gew.-% Verbindung (β),
im Bereich von bis 20 Gew.-% Bindemittel (γ),
im Bereich von null bis insgesamt 20 Gew.-% Zusatzstoff(e) (δ),
und vorzugsweise weder Silikonverbindung (C) noch Polydialkylsiloxan (D).

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält die wässrige Formulierung bzw. die wässrigen Formulierungen, aus der bzw. denen man die Deckschicht(en) herzustellen wünscht,

- 5 im Bereich von 10 bis 30 Gew.-% weiches Polyurethan ($\alpha 1$) und
im Bereich von null bis 20 Gew.-% hartes Polyurethan ($\alpha 2$).

- Dabei bezeichnen Angaben in Gew.-% jeweils den Wirkstoff bzw. Feststoff und sind auf die gesamte im erfindungsgemäßen Beschichtungsverfahren eingesetzte wässrige Formulierung bezogen. Der zu 100 Gew.-% fehlende Rest ist vorzugsweise kontinuierliche Phase, beispielsweise Wasser oder ein Gemisch von einem oder mehreren organischen Lösemitteln und Wasser, wobei in vorstehend genannten Gemischen mindestens 50 Gew.-% Wasser sind.
- 10

- 15 Die Dicke der Deckschichten kann im Bereich von 5 bis 50 μm betragen, bevorzugt 10 bis 30 μm .

Das Auftragen kann beispielsweise erfolgen durch Sprühen, Spritzen, Gießen, Rakeln, Coaten oder Rollcoaten erfolgen.

20

Das Verbinden der Schichten kann durch an sich übliche Methoden verbessert bzw. beschleunigt werden, beispielsweise durch thermische Behandlung bei 80 bis 120°C und/oder Aneinanderpressen bei einem Anpressdruck im Bereich von 1,5 bis 3 bar.

- 25 Erfindungsgemäße mehrschichtige Substrate eignen sich zur Herstellung von beispielsweise Möbeln und insbesondere Automobilinnenteilen, insbesondere Autositzen, weiterhin von Schuhen, Textilien und Möbeln. Sie weisen eine gute Echtheit und außerdem eine vorzügliche Atmungsaktivität auf. Ein Gegenstand der vorliegenden Anmeldung sind also weiterhin Automobilinnenteile, Schuhe, Textilien und Möbel, hergestellt unter Verwendung von erfindungsgemäßen mehrschichtigen Substraten.
- 30

Die Erfindung wird durch Arbeitsbeispiele erläutert.

Allgemeine Bemerkung: Angaben in Gew.-% sind tell qu'elles.

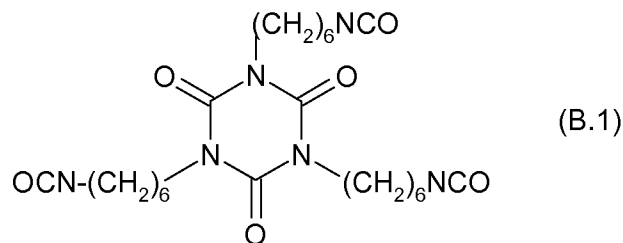
35

- I. Herstellung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen
I.1 Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion Disp.1

In einem Rührgefäß vermischt man unter Rühren:

- 40 7 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm, Feststoffgehalt: 40%) eines weichen Polyurethans (A1.1), hergestellt aus Hexamethylendiisocyanat

- (a1.1) und Isophorondiisocyanat (a1.2) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und als Diole einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), sowie 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol (c.1) sowie 3 Gew.-% $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1),
- Erweichungspunkt von weichem Polyurethan (A1.1): 62°C, Erweichung beginnt bei 55°C, Shore-Härte A 54,
- 65 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans (A2.1), erhältlich durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat (a1.2), 1,4-Butandiol (b1.2) und $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Erweichungspunkt von 195°C, Shore-Härte A 86,
- 3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% Lösung (in Propylencarbonat) von Verbindung (B.1)



- NCO-Gehalt 12%,
- 6 Gew.-% einer 65 Gew.-% wässrigen Dispersion der Silikonverbindung nach Beispiel 2 aus EP-A 0 738 747 (C.1)
- 2 Gew.-% Ruß,
- 0,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis.

Man erhielt erfindungsgemäße wässrige Dispersion Disp.1 mit einem Feststoffgehalt von 35% und einer kinematischen Viskosität von 25 Sek. bei 23°C, bestimmt nach DIN EN ISO 2431, Stand Mai 1996.

I.2 Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen Dispersion Disp.2

- In einem Rührgefäß vermischte man unter Rühren:
- 7 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm, Feststoffgehalt: 40%) eines weichen Polyurethans (A1.1), hergestellt aus Hexamethylendiisocyanat (a1.1) und Isophorondiisocyanat (a1.2) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und als Diole einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), sowie 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol

- (c.1) sowie 3 Gew.-% $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{COOH}$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1),
Erweichungspunkt von weichem Polyurethan (A1.1): 62°C , Erweichung beginnt bei 55°C , Shore-Härte A 54,
- 5 65 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans (A2.2), erhältlich durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat (a1.2), 1,4-Butandiol (b1.2), 1,1-Dimethylolpropionsäure, Hydrazinhydrat und Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_w von 4200 g/mol (b1.3), Polyurethan (A2.2) hatte einen Erweichungspunkt von 195°C , Shore-Härte A 86,
- 10 3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% Lösung (in Propylencarbonat) von Verbindung (B.1),
6 Gew.-% einer 65 Gew.-% wässrigen Dispersion der Silikonverbindung nach Beispiel 2 aus EP-A 0 738 747 (C.1)
2 Gew.-% Ruß,
0,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis.
- 15 Man erhielt erfindungsgemäße wässrige Dispersion Disp.2 mit einem Feststoffgehalt von 35% und einer kinematischen Viskosität von 25 Sek. bei 23°C , bestimmt nach DIN EN ISO 2431, Stand Mai 1996.
- 20 II. Herstellung eines flächigen Körpers
Es wurde eine lasergravierbare Silikonpolymerschicht mit einer glatten Oberfläche auf Basis eines raumtemperaturhärtenden füllstoffhaltigen 2-Komponenten-Silikonelastomers hergestellt, indem die beiden Komponenten intensiv miteinander vermischt und mit Hilfe einer Rakelbeschichtung auf eine temporäre PET-Deckfolie aufgebracht wurden.
- 25 Man ließ die Silikonschicht 16 Stunden bei Raumtemperatur aushärten. Die so chemisch verstärkte elastomere Silikonschicht fixierte man mit Hilfe eines Silikonklebers auf einem Polyestergewebe als Trägerelement. Die nach Entfernung der temporären PET-Deckfolie erhaltene verstärkte elastomere Polymerschicht mit Gewebeträger wies eine Gesamtschichtdicke von 1,7 mm auf. Der erhaltende flächige Körper (nicht strukturiert) wurde vor der anschließenden Strukturierung mittels Laser in Plattenstücke von ca. 40 x 100 cm konfektioniert.
- 30 Zur Strukturierung des flächigen Körpers wurde eine CO_2 -Lasergravurmaschine vom Typ BDE 4131 (Fa. Stork Prints Austria GmbH, Kufstein) verwendet. Die Maschine verfügt über 3 sealed CO_2 -Laser mit einer Nennleistung von je 250 W, den entsprechenden optischen Komponenten sowie der zugehörigen Peripherie zur Steuerung, Laserkühlung, Ablufterfassung und Abluftbehandlung. Das zylindrische Aufnahmesystem bestand entweder aus einer dünnwandigen zylindrischen Metalltrommel oder aus Metallkonen, in die ein sog. Drucksleeve, bestehend aus einem (meist mehrschichtig aufgebauten) zylindrischen Hohlzylinder aus einem oder mehreren Kunststoffen, eingespannt wird. Die Lasersteuerung erfolgte über einen verbundenen Steuerrechner
- 35
40

mittels einer speziellen Ausgabesoftware. Die Ausgabesoftware interpretiert das als Graustufen-Bitmap vorliegende Motiv als pixelweises Höhenprofil. Jede Graustufe entspricht einer bestimmten Gravurtiefe bzw. Gravurleistung am betreffenden Punkt des Motivs. Idealerweise ist der Zusammenhang zwischen Graustufenwert und Gravurtiefe

5 ungefähr linear eingestellt.

Der flächige Körper (nicht strukturiert) lag als plane Schicht vor und wurde auf einem zylindrischen Aufnahmeelement für die Dauer der Gravur fixiert. Während des Gravurprozesses wurde das rotierende zylindrische Aufnahmeelement mit der zu bearbeiten-

10 den Matrize gleichförmig relativ zum Laserstrahl in axialer Richtung verschoben. Auf diese Weise überstrich der Laserstrahl die gesamte zu bearbeitende Fläche des flächigen Körpers.

Der flächige Körper (nicht strukturiert) gemäß Beispiel II. wurde mit einem Motiv graviert, das aus einer Kombination aus den folgenden beiden Einzelmotiven gemäß Tabelle 1 bestand.

15

Tabelle 1: Einzelmotiven des Motivs auf dem flächigen Körper (strukturiert)

Einzelmotiv Nr.	Funktion	Motivtyp
1	Näpfchen	Näpfchen mit Durchmesser = 72 μm Mittenabstand = 100 μm (in Form eines invertierten autotypischen Rasters von 100 l/cm = 254 lpi bei einem Tonwert von 40 %)
2	Mikrorauhigkeit	Rauhigkeitsmuster mit Rauhigkeitsamplitude = 30 μm Rauhigkeitsfrequenz = 30 μm

lpi = lines per inch

20 Auf diese Weise wurde ein flächiger Körper (strukturiert) mit rauer Oberfläche und ca. 10000 Näpfchen / cm^2 erhalten. Die Tiefe der gravierten Näpfchen betrug ca. 80 μm . Der flächige Körper (strukturiert) wurde mit Hilfe einer Wasser-Tensid-Mischung nachgereinigt und direkt für erfindungsgemäße Beschichtungsverfahren eingesetzt.

25

III. Herstellung von wässrigen Formulierungen für die Deckschicht

III.1 Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen Formulierung WF.1

In einem Rührgefäß vermischte man unter Rühren:

30 7 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm), Feststoffgehalt: 40%) eines weichen Polyurethans ($\alpha 1.1$), hergestellt aus Hexamethylendiisocyanat ($\alpha 1.1$) und Isophorondiisocyanat ($\alpha 1.2$) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und

und als Diole einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol (c.1) sowie 3 Gew.-% $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1),
Erweichungspunkt von 62°C, Erweichung beginnt bei 55°C, Shore-Härte A 54, 65 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans ($\alpha 2.1$) durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat (a1.2), 1,4-Butandiol (b1.2) und $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Erweichungspunkt von 170°C, Shore-Härte A 90, 3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% Lösung (in Propylencarbonat) von Verbindung ($\beta.1$), NCO-Gehalt 12%, 2 Gew.-% Ruß.

Man erhielt wässrige Formulierung WF.1. Anmerkung: Verbindung (B.1) war identisch mit Verbindung ($\beta.1$).

III.2 Herstellung einer erfindungsgemäßen wässrigen Formulierung WF.2

In einem Rührgefäß vermischte man unter Rühren:
7 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm), Feststoffgehalt: 40%) eines weichen Polyurethans ($\alpha 1.1$), hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat (a1.1) und Isophorondiisocyanat (a1.2) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und und als Diole einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol (c.1) sowie 3 Gew.-% $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1),
Erweichungspunkt von 62°C, Erweichung beginnt bei 55°C, Shore-Härte A 54, 65 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans ($\alpha 2.2$), erhältlich durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat (a1.2), 1,4-Butandiol (b1.2), 1,1-Dimethylolpropionsäure, Hydrazinhydrat und Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_w von 4200 g/mol (b1.3), Polyurethan ($\alpha 2.2$) hatte einen Erweichungspunkt von 195°C, Shore-Härte A 90, 3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% Lösung (in Propylencarbonat) von Verbindung ($\beta.1$), NCO-Gehalt 12%, und 2 Gew.-% Ruß.

Man erhielt erfindungsgemäße wässrige Dispersion WF.2 mit einem Feststoffgehalt von 35% und einer kinematischen Viskosität von 25 Sek., bestimmt nach bei 23°C nach DIN EN ISO 2431, Stand Mai 1996.

5 IV. Auftragung von erfindungsgemäßen Dispersionen auf flächigen Körper aus II.

Der flächige Körper wurde auf eine beheizbare Unterlage gelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde durch mehrere Sprühdüsen Disp.1 oder Disp.2 aufgesprüht, und zwar jeweils 60 g/m² (nass). Man ließ bei 80°C verfestigen, bis die Oberfläche nicht
10 mehr klebrig war. Man erhielt einen mit einer Deckschicht beschichteten flächigen Körper.

V. Auftragung von Verbindungsschicht auf Leder und auf mit einer Deckschicht beschichtete flächige Körper aus IV. und Übertragung der Beschichtungen vom
15 beschichteten flächigen Körper auf Leder

Auf die mit einer Deckschicht beschichteten flächigen Körper aus IV. brachte man durch zwei Sprühdüsen analog zu IV. WF.1 bzw. WF.2 auf, und zwar 70 g/m² (nass). Man ließ in einem Lufttrockner bei 80°C trocknen, bis die Oberfläche nicht mehr klebrig
20 war. Man erhielt einen mit einer Deckschicht und einer Verbindungsschicht beschichteten flächigen Körper.

Auf ein konventionell mit Chrom (III) gegerbtes Rindernappaleder wurde WF.1 bzw. WF.2 mit Hilfe einer Spritzpistole aufgetragen, und zwar 50 g/m² (nass). Man lagerte
25 zwei Minuten bei Zimmertemperatur, danach fühlte sich das beschichtete Rindernappaleder trocken an.

Anschließend legte man das beschichtete Rindernappaleder mit der Beschichtung nach unten auf den mit einer Deckschicht und einer Verbindungsschicht beschichteten
30 flächigen Körper und presste in einer beheizten Presse (90°C) mit Hilfe von druckelastischen Abstützen bei einem Druck von 2 bar über einen Zeitraum von 15 Sekunden. Man erhielt ein erfindungsgemäßes beschichtetes Rindernappaleder L.1.

Der flächige Körper (unbeschichtet) ließ sich leicht und rückstandsfrei von erfindungsgemäßigem beschichtetem Rindernappaleder L.1 bzw. L.2 entfernen und sofort wieder
35 verwenden.

Erfindungsgemäße Rindernappaleder L.1 bzw. L.2 hatten folgende Eigenschaften:
Haftfestigkeit in Anlehnung an DIN EN ISO 11644 mit einem Cyanacrylatkleber: Wert
40 trocken: 21,3 N/cm, Wert nass: 10,3 N/cm bzw. 10,5 N/cm
Reibechtheiten in Anlehnung an DIN EN ISO 11640:

Benzinreibechtheit, getestet mit Waschbenzin: Note 5 für 20x

Neutralseife-Reibechtheit: Note 5 für 100x

Lösemittelreibechtheit, getestet mit Ethanol: Note 5

Nassreibechtheit, Note 4 bis 5 für 500x

5 Schweißreibechtheit: Note 5 für 100x

Trockenreibechtheit: Note 5 für 2.000x

VI. Beschichtung eines Vliesstoffs

10 Man ging aus von einem Vliesstoff (Polyester) und einem flächigen Körper (strukturiert) gemäß II.

VI.1 Herstellung von erfindungsgemäßen wässrigen Dispersionen Disp.3 und Disp.4

Man vermischte in einem Rührgefäß unter Rühren:

15

10 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm) eines thermoplastischen Polyurethans (A1.1), hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat (a1.1) und Isophorondiisocyanat (a1.2) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und als Diole

20

einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol (c.1) sowie 3 Gew.-% $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1), Erweichungspunkt von 62°C, Erweichung beginnt bei 55°C, Shore-

25

Härte A 54, 60 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans (A1.2) durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat, 1,4-Butandiol und $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Shore-Härte A 86,

30

3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% (in Propylencarbonat) Lösung von Verbindung (B.1) (s.o.), NCO-Gehalt 12%,

6 Gew.-% einer 60 Gew.-% wässrigen Dispersion der Silikonverbindung nach Beispiel 2 aus EP-A 0 738 747 (C.1)

2 Gew.-% Ruß,

0,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis,

35

1 Gew.-% Mikrohohlkugeln, mittlerer Durchmesser 20 µm, aus Polyvinylidenchlorid, gefüllt mit Isobutan,

15 Gew.-% Kieselgel.

40 Man erhielt erfindungsgemäße wässrige Dispersion Disp.3 mit einem Feststoffgehalt von 30% und einer kinematischen Viskosität von 25 Sek. bei 23°C, bestimmt nach DIN EN ISO 2431, Stand Mai 1996.

Man vermischte in einem Rührgefäß unter Rühren:

- 10 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 125 nm) eines thermoplastischen Polyurethans (A1.1), hergestellt aus Hexamethyldiisocyanat (a1.1) und Isophorondiisocyanat (a1.2) im Gew.-Verhältnis 13:10 als Diisocyanate und als Diol einem Polyesterdiol (b1.1) mit einem Molekulargewicht M_w von 800 g/mol, hergestellt durch Polykondensation von Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Dihydroxymethylcyclohexan (Isomerengemisch) in einem Molverhältnis von 1:1:2, 5 Gew.-% 1,4-Butandiol (b1.2), 3 Gew.-% einfach methyliertem Polyethylenglykol (c.1) sowie 3 Gew.-% $H_2N-CH_2CH_2-NH-CH_2CH_2-COOH$, Gew.-% jeweils bezogen auf Polyesterdiol (b1.1), Erweichungspunkt von 62°C, Erweichung beginnt bei 55°C, Shore-Härte A 54,
- 60 Gew.-% einer wässrigen Dispersion (Partikeldurchmesser: 150 nm) eines harten Polyurethans (A2.2), erhältlich durch Umsetzung von Isophorondiisocyanat, 1,4-Butandiol, 1,1-Dimethylolpropionsäure, Hydrazinhydrat und Polypropylenglykol mit einem Molekulargewicht M_w von 4200 g/mol, Erweichungspunkt von 195°C, Shore-Härte A 86,
- 3,5 Gew.-% einer 70 Gew.-% (in Propylencarbonat) Lösung von Verbindung (B.1) (s.o.), NCO-Gehalt 12%,
- 6 Gew.-% einer 60 Gew.-% wässrigen Dispersion der Silikonverbindung nach Beispiel 2 aus EP-A 0 738 747 (C.1)
- 2 Gew.-% Ruß,
- 0,5 Gew.-% eines Verdickungsmittels auf Polyurethanbasis,
- 1 Gew.-% Mikrohohlkugeln, mittlerer Durchmesser 20 µm, aus Polyvinylidenchlorid, gefüllt mit Isobutan,
- 15 Gew.-% Kieselgel.

- Man erhielt erfindungsgemäße wässrige Dispersion Disp.4 mit einem Feststoffgehalt von 30% und einer kinematischen Viskosität von 25 Sek. bei 23°C, bestimmt nach DIN EN ISO 2431, Stand Mai 1996.

VI.2 Auftragung von erfindungsgemäßen Dispersionen auf flächigen Körper aus II.

- Der flächige Körper aus II. wurde auf eine beheizbare Unterlage gelegt und auf 80°C erwärmt. Anschließend wurde durch mehrere Sprühdüsen Disp.3 bzw. Disp.4 aufgesprüht, und zwar 80 g/m² (nass). Man ließ bei 80°C verfestigen, bis die Oberfläche nicht mehr klebrig war. Man erhielt mit einer Deckschicht beschichtete flächige Körper.
- Auf den mit einer Deckschicht beschichteten flächigen Körper aus VI. brachte man durch Sprühdüsen analog zu V. WF.1 bzw. WF.2 auf, und zwar in jedem Falle 50 g/m²

(nass). Man ließ in einem Lufttrockner bei 80°C trocknen, bis die Oberfläche nicht mehr klebrig war. Man erhielt mit einer Deckschicht und einer Verbindungsschicht beschichtete flächige Körper.

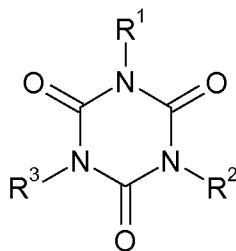
- 5 Auf Vliesstoff wurde WF.1 bzw. WF.2 aufgetragen, und zwar in jedem Falle 50 g/m² (nass). Man lagerte zwei Minuten bei Zimmertemperatur, danach fühlten sich die beschichteten Vliesstoffe trocken an.

- 10 Anschließend legte man die beschichteten Vliesstoffe mit der Beschichtung nach unten auf den mit einer Deckschicht und einer Verbindungsschicht beschichteten flächigen Körper und presste in einer beheizten Presse (90°C) mit Hilfe von druckelastischen Abstützen bei einem Druck von 2 bar über einen Zeitraum von 15 Sekunden. Man erhielt erfindungsgemäßen beschichteten Vliesstoff VS.1 und VS.2.

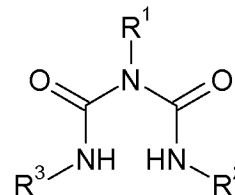
- 15 Der flächige Körper (unbeschichtet) ließ sich leicht und rückstandsfrei von erfindungsgemäßem beschichtetem Vliesstoff VS.1 bzw. VS.2 entfernen und sofort wieder verwenden. Erfindungsgemäß beschichtete Vliesstoffe VS.1 und VS.2 waren elastisch, atmungsaktiv, dimensionsstabil und hatten einen sehr guten Griff.

Patentansprüche

1. Wässrige Dispersion, enthaltend
 (A) mindestens ein Polyurethan,
 5 (B) mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel I a oder I b



I a



I b

- 10 wobei R¹, R² und R³ gleich oder verschieden sein können und gewählt werden aus A¹-NCO und A¹-NH-CO-X, wobei
 A¹ ein Spacer mit 2 bis 20 C-Atomen ist und
 X gewählt wird O(AO)_xR⁴,
 AO ist C₂-C₄-Alkylenoxid,
 x ist eine ganze Zahl im Bereich von 1 bis 50 und
 15 R⁴ ist gewählt aus Wasserstoff und C₁-C₃₀-Alkyl,
 (C) und mindestens eine Silikonverbindung mit reaktiven Gruppen.

2. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass AO gewählt wird aus Ethylenoxid und Propylenoxid.
 20
3. Wässrige Dispersion nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass Silikonverbindung (C) gewählt wird aus Silikonverbindungen mit ein bis vier Aminogruppen pro Molekül, Silikonverbindungen mit ein bis vier Aminoalkylaminogruppen pro Molekül und Silikonverbindungen mit ein bis vier COOH-Gruppen pro Molekül.
 25
4. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass sie zusätzlich
 (D) mindestens ein Polydi-C₁-C₄-Alkylsiloxan enthalten, das weder Aminogruppen noch COOH-Gruppen aufweist.
 30
5. Wässrige Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass A¹ gewählt wird aus Phenylen, Toluylen und C₂-C₁₂-Alkylen.

6. Verwendung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5 zur Herstellung von mehrschichtigen flächigen Substraten.
- 5 7. Verfahren zur Herstellung von mehrschichtigen flächigen Substraten unter Verwendung von wässrigen Dispersionen nach einem der Ansprüche 1 bis 5.
- 10 8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man in einem ersten Schritt einen flächigen Körper aus einem Silikon herstellt, den man in einem zweiten Schritt mit einer Struktur versieht, im dritten Schritt trägt man wässrige Dispersion nach einem der Ansprüche 1 bis 5 auf den strukturierten Körper auf und härtet aus, und man überträgt in einem vierten Schritt die Schicht aus den vorstehend genannten Schritten auf ein flächiges Substrat.
- 15 9. Mehrschichtiges flächiges Substrat, hergestellt nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8.
- 20 10. Mehrschichtiges flächiges Substrat nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass flächiges Substrat gewählt wird aus Kunststofffolien, Leder, Kunstleder, Textil und Formkörper aus Kunststoff.
11. Verwendung von mehrschichtigen flächigen Substraten nach Anspruch 9 oder 10 zur Herstellung von Automobilinnenteilen, Schuhen, Textilien und Möbeln.
- 25 12. Automobilinnenteile, Schuhe, Textilien und Möbel, hergestellt unter Verwendung von mehrschichtigen flächigen Substraten nach Anspruch 9 oder 10.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2008/053077

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08G18/08 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/34 C08G18/38
C08G18/42 C08G18/66 C08G18/72 C08G18/79 C09D175/04
C14C11/00 C08K7/22 D06M15/564

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G C09D C14C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 1 050 551 A (BAYER AG [DE]) 8 November 2000 (2000-11-08) example 2b); table 2 paragraphs [0001], [0008] - [0018], [0027] -----	1,2,5-7, 9
X	EP 0 122 552 A (BAYER AG [DE]) 24 October 1984 (1984-10-24) page 16, line 19 - page 17, line 16 page 18, lines 16-27 page 19, lines 10-21 example 5 -----	1-5
A	WO 2005/047549 A (SCHAEFER PHILIPP [DE]) 26 May 2005 (2005-05-26) cited in the application page 8, line 24 - page 9, line 33 example 1 -----	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

& document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 Jul 2008

Date of mailing of the international search report

17/07/2008

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040; Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Neugebauer, Ute

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2008/053077

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 1050551	A	08-11-2000	AT 252120 T	15-11-2003
			CA 2307366 A1	07-11-2000
			DE 19921156 A1	09-11-2000
			ES 2208174 T3	16-06-2004
			US 2003138642 A1	24-07-2003
EP 0122552	A	24-10-1984	DE 3313237 A1	18-10-1984
			US 4543144 A	24-09-1985
WO 2005047549	A	26-05-2005	AU 2004288868 A1	26-05-2005
			BR PI0416595 A	30-01-2007
			EP 1644539 A1	12-04-2006
			JP 2007511633 T	10-05-2007
			US 2007082176 A1	12-04-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2008/053077

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C08G18/08 C08G18/28 C08G18/32 C08G18/34 C08G18/38
C08G18/42 C08G18/66 C08G18/72 C08G18/79 C09D175/04
C14C11/00 C08K7/22 D06M15/564

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C08G C09D C14C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 1 050 551 A (BAYER AG [DE]) 8. November 2000 (2000-11-08) Beispiel 2b); Tabelle 2 Absätze [0001], [0008] - [0018], [0027] -----	1,2,5-7, 9
X	EP 0 122 552 A (BAYER AG [DE]) 24. Oktober 1984 (1984-10-24) Seite 16, Zeile 19 - Seite 17, Zeile 16 Seite 18, Zeilen 16-27 Seite 19, Zeilen 10-21 Beispiel 5 -----	1-5
A	WO 2005/047549 A (SCHAEFER PHILIPP [DE]) 26. Mai 2005 (2005-05-26) in der Anmeldung erwähnt Seite 8, Zeile 24 - Seite 9, Zeile 33 Beispiel 1 -----	1-12

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

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

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

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

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

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

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

9. Juli 2008

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

17/07/2008

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Neugebauer, Ute

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/053077

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 1050551	A	08-11-2000	AT 252120 T	15-11-2003
			CA 2307366 A1	07-11-2000
			DE 19921156 A1	09-11-2000
			ES 2208174 T3	16-06-2004
			US 2003138642 A1	24-07-2003
<hr/>				
EP 0122552	A	24-10-1984	DE 3313237 A1	18-10-1984
			US 4543144 A	24-09-1985
<hr/>				
WO 2005047549	A	26-05-2005	AU 2004288868 A1	26-05-2005
			BR PI0416595 A	30-01-2007
			EP 1644539 A1	12-04-2006
			JP 2007511633 T	10-05-2007
			US 2007082176 A1	12-04-2007