

(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  
24. Juli 2008 (24.07.2008)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2008/087087 A1**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*B32B 27/12* (2006.01)     *A43B 1/00* (2006.01)  
*B32B 27/40* (2006.01)     *A61L 15/12* (2006.01)  
*A41D 31/02* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2008/050232
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
10. Januar 2008 (10.01.2008)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
07100698.5     17. Januar 2007 (17.01.2007)     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):** MALZ, Hauke [DE/DE]; Gagelstrasse 36, 49356 Diepholz (DE). UHLHORN, Frank [DE/DE]; Brockstreck 6, 49457 Drebber (DE).
- (74) **Gemeinsamer Vertreter:** BASF SE; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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.
- (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).
- Veröffentlicht:**  
— mit internationalem Recherchenbericht

(54) **Title:** LAMINATE CONTAINING FILM AND NONWOVEN MATERIAL BASED ON THERMOPLASTIC POLYURETHANE

(54) **Bezeichnung:** LAMINAT ENTHALTEND FOLIE UND VLIES AUF DER BASIS VON THERMOPLASTISCHEM POLYURETHAN

(57) **Abstract:** The invention relates to a laminate, characterized in that the laminate contains the following, bonded adhesively: (i) a film based on thermoplastic polyurethane based on polyether diol produced by the alkoxylation of difunctional starting substances, wherein ethylene oxide is used as the alkylene oxide, and the weight fraction of ethylene oxide is at least 20% by weight with respect to the total weight of the alkylene oxides used, and (ii) a nonwoven material based on thermoplastic polyurethane.

(57) **Zusammenfassung:** Laminat, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat haftend verbunden enthält: (i) Folie auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basierend auf Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens 20 Gew.-% beträgt sowie, (ii) Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan.

WO 2008/087087 A1

Laminat enthaltend Folie und Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan

Beschreibung

- 5 Die Erfindung betrifft Lamine enthaltend haftend miteinander verbunden
- (i) Folie auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basierend auf Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens
- 10 20 Gew.-% beträgt sowie
- (ii) Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan.
- 15 Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Lamine sowie Bekleidungsstücke, insbesondere Oberbekleidung, Schuhe und medizinische Artikel, bevorzugt Bandagen und Wundauflagen, enthaltend die erfindungsgemäßen Lamine.
- 20 Die Ausrüstung von Bekleidungsstücken und Schuhen mit atmungsaktiven, das heißt wasserdampfdurchlässigen aber wind- und wasserdichten Membranen, die nicht nur den Träger gegen äußere Witterungsbedingungen schützen, sondern auch einen angenehmen Tragekomfort garantieren, ist allgemein bekannt. Goretex®-Membranen wurden ein Synonym für derartige Produkte. Der Nachteil der Goretex®-Membrane war
- 25 aber ihr Aufbau aus einer teuren schwer zu handhabenden Teflonmembran und einer Polyurethanschicht. Dies machte die Verarbeitung kompliziert und ein stoffliches Recycling unmöglich. Billigere Entwicklungen nutzen wasserdampfdurchlässige Folien aus thermoplastischem Polyurethan (TPU). Diese Folien besitzen aber eine mitunter schlechte Verarbeitbarkeit. So konnte man sie z. B. aufgrund ihrer im Vergleich zu einem Textil niedrigen Weiterreißfestigkeit nicht einnähen, sondern musste mittels eines
- 30 teuren Laminierschritts verarbeitet werden. Durch die Laminierung auf einem artfremden Werkstoff wurde wiederum jegliche Recyclingmöglichkeit genommen. Zudem besaßen die Folien keinen textilen Charakter, z. B. eine textile Haptik, was den Tragekomfort reduzierte.
- 35 Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand somit darin, eine Membran insbesondere zur Anwendung in Schuhen oder Bekleidungsstücken zu entwickeln, die möglichst winddicht und wasserdicht sowie atmungsaktiv, d. h. wasserdampfdurchlässig ist, textilen Charakter besitzt, leicht zu verarbeiten und möglichst aus einem Werkstoff hergestellt ist.
- 40

Diese Aufgabe konnte durch die eingangs dargestellten Lamine, insbesondere die erfindungsgemäßen Bekleidungsstücke, Schuhe und medizinischen Artikel enthaltend die Lamine gelöst werden.

- 5 Die erfindungsgemäßen Lamine zeichnen sich dadurch aus, dass ein haptisch angenehmes, textiles aber offenporiges Vlies mit guter Wärmeformbeständigkeit gepaart wird mit einer atmungsaktiven und wasserundurchlässigen Folie. Ein solches Laminat hat sehr gute Reißfestigkeit bei hoher Elastizität und somit alle Voraussetzungen als Alternative für ein Bekleidungsobermaterial, Schuhe und medizinische Artikel wie Bandagen und Wundauflagen. Zudem bestehen die Membranen aus einem Werkstoff, TPU, und sind somit voll werkstofflich der Wiederverwertung zugänglich.

- 15 Beide Komponenten des erfindungsgemäßen Laminates enthalten bevorzugt bestehen aus thermoplastischem Polyurethan. Thermoplastisches Polyurethan ist als Werkstoff allgemein bekannt und vielfältig beschrieben. Thermoplastische Polyurethane sind Polyurethane, die, wenn sie in dem für den Werkstoff für Verarbeitung und Anwendung typischen Temperaturbereich wiederholt erwärmt und abgekühlt werden, thermoplastisch bleiben. Unter thermoplastisch wird hierbei die Eigenschaft des Polyurethans verstanden, in einem für das Polyurethan typischen Temperaturbereich zwischen 150 °C und 300 °C wiederholt in der Wärme zu erweichen und beim Abkühlen zu erhärten und im erweichten Zustand wiederholt durch Fließen als Formteil, Extrudat oder Umformteil zu Halbzeug oder Gegenständen formbar zu sein.

- 25 Das für die Folie (i) und das Vlies (ii) verwendete thermoplastische Polyurethan ist bevorzugt erhältlich durch Umsetzung von (a) Isocyanaten mit (b) gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen, bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von 500 bis 10000 g/mol und gegebenenfalls (c) Kettenverlängerungsmitteln mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499 g/mol, gegebenenfalls in Gegenwart von (d) Katalysatoren und/oder (e) Hilfsstoffen. Die entsprechenden Ausgangsstoffe sind allgemein bekannt und kommerziell erhältlich. Das thermoplastische Polyurethan als solches weist üblicherweise eine Dichte von 800 bis 1500 Gramm pro Liter (g/l), bevorzugt von 1000 bis 1300 g/l auf.

- 35 Die Herstellung der TPU kann nach den bekannten Verfahren kontinuierlich, beispielsweise mit Reaktionsextrudern oder dem Bandverfahren nach One-shot oder dem Prepolymerverfahren, oder diskontinuierlich nach dem bekannten Prepolymerprozess erfolgen. Bei diesen Verfahren können die zur Reaktion kommenden Komponenten (a), (b) und gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) nacheinander oder gleichzeitig miteinander vermischt werden, wobei die Reaktion unmittelbar einsetzt. Beim Extruderverfahren werden die Aufbaukomponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) einzeln oder als Gemisch in den Extruder eingeführt, z. B. bei Temperaturen von 100

bis 280 °C, vorzugsweise 140 bis 250 °C zur Reaktion gebracht, das erhaltene TPU wird extrudiert, abgekühlt und granuliert.

Die bei der Herstellung der Polyurethane üblicherweise verwendeten Komponenten (a), (b) sowie gegebenenfalls (c), (d) und/oder (e) sollen im Folgenden beispielhaft beschrieben werden:

- 5
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
- 35
- 40
- a) Als organische Isocyanate (a) können allgemein bekannte aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische und/oder aromatische Isocyanate eingesetzt werden, beispielsweise Hexamethylendiisocyanat (HDI), 2,2'-, 2,4'- und/oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat (MDI), hydriertes MDI (HMDI), Ethylendiphenylendiisocyanat (EDI). Bevorzugt verwendet wird HDI und/oder 4,4'-MDI, besonders bevorzugt 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat.
  - b) Als gegenüber Isocyanaten reaktive Verbindungen (b) können, im Falle der Folie zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Polyetherdiolen, die allgemein bekannten gegenüber Isocyanaten reaktiven Verbindungen eingesetzt werden, beispielsweise Polyesterole, Polyetherole und/oder Polycarbonatdiole, die üblicherweise auch unter dem Begriff "Polyole" zusammengefasst werden. Diese weisen üblicherweise ein zahlenmittleres Molekulargewicht zwischen 500 bis 8000 g/mol, bevorzugt 600 bis 5000 g/mol, insbesondere 800 bis 3000 g/mol auf. Ferner weisen sie üblicherweise eine mittlere Funktionalität von 1,8 bis 2,3, bevorzugt 1,9 bis 2,1, insbesondere 2 auf. Unter mittlerer Funktionalität wird bevorzugt die durchschnittliche Anzahl an OH-Gruppen pro Polyolmolekül verstanden. Falls Polyetheralkohole als (b) eingesetzt werden, so werden diese im allgemeinen nach bekannten Verfahren, beispielsweise durch anionische Polymerisation mit Alkalihydroxiden, als Katalysatoren und unter Zusatz eines Startermoleküls mehrere reaktive Wasserstoffatome gebunden enthält, aus einem oder mehreren Alkylenoxiden, ausgewählt aus Propylenoxid (PO) und Ethylenoxid (EO), hergestellt.
  - Als Bestandteil (b) können auch Polyetherole verwendet werden, die durch ringöffnende Polymerisation von Tetrahydrofuran erhalten werden. Diese Polytetrahydrofurane weisen bevorzugt eine Funktionalität von etwa 2 auf. Ferner weisen sie bevorzugt ein zahlenmittleres Molekulargewicht von 500 bis 4000 g/mol, bevorzugt von 700 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 900 bis 2500 g/mol auf. Polytetrahydrofuran (PTHF) ist im Fachgebiet auch unter den Bezeichnungen Tetramethylenglykol (PTMG), Polytetramethylenglykoether (PTMEG) oder Polytetramethylenoxide (PTMO) bekannt.
  - Falls Polyesteralkohole als Bestandteil (b) eingesetzt werden, dann werden diese üblicherweise durch Kondensation von mehrfunktionellen Alkoholen, mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, mit mehrfunktionel-

5 len Carbonsäuren mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen, beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Korksäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Decandicarbonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure und vorzugsweise Phthalsäure, Isophthalsäure, Terephthalsäure und die isomeren Naphthalindicarbonsäuren, hergestellt.

10 In einer bevorzugten Ausführungsform wird im Bestandteil (b) ein Polyesterol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht von mehr als 400 bis 5000 g/mol, bevorzugt von mehr als 500 bis 3000 g/mol, besonders bevorzugt von 1000 bis 2500 g/mol verwendet.

15 Besonders bevorzugte Polyole sind PTHF, sowie Polyesterole auf Basis von Adipinsäure, insbesondere Polyesterole, erhältlich durch Kondensation von Adipinsäure mit 1,4 Butandiol, 1,2 Ethylenglykol, 2-Methylpropan-1,3-diol oder 3-Methyl-1,5-diol oder Mischungen daraus.

20 c) Als Kettenverlängerungsmittel (c) können allgemein bekannte aliphatische, araliphatische, aromatische und/oder cycloaliphatische Verbindungen mit einem Molekulargewicht von 50 bis 499, bevorzugt 2-funktionelle Verbindungen, eingesetzt werden, beispielsweise Diamine und/oder Alkandiole mit 2 bis 10 C-Atomen im Alkylrest, insbesondere Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6 und/oder Di-, Tri-, Tetra-, Penta-, Hexa-, Hepta-, Okta-alkylenglykole mit 3 bis 8 Kohlenstoffatomen, bevorzugt entsprechende Oligo- und/oder Polypropylenglykole, wobei auch Mischungen der Kettenverlängerer eingesetzt werden können. Besonders bevorzugt werden 25 Dialkohole als Kettenverlängerungsmittel verwendet, insbesondere wird Butandiol 1,4 eingesetzt.

30 d) Als geeignete Katalysatoren, welche insbesondere die Reaktion zwischen den NCO-Gruppen der Diisocyanate (a) und den Hydroxylgruppen der Aufbaukomponenten (b) und (c) beschleunigen, sind die nach dem Stand der Technik bekannten Verbindungen. Beispiele hierfür sind tertiäre Amine sowie insbesondere organische Metallverbindungen wie Titansäureester, Eisenverbindungen wie z. B. Eisen-(i)-acetylacetonat, Zinnverbindungen, z. B. Zinndiacetat, Zinndioctoat, Zinndilaurat oder die Zinndialkylsalze aliphatischer Carbonsäuren wie Dibutylzinndiacetat, Dibutylzinndilaurat oder ähnliche. Bevorzugt werden organische 35 Metallverbindungen eingesetzt, insbesondere Zinndioctoat. Ist das Isocyanat ein aliphatisches Isocyanat, so setzt man das Zinndioctoat in Konzentrationen von 10 ppm bis 1000 ppm, insbesondere von 100 bis 500 ppm. Ist das Isocyanat ein aromatisches Isocyanat, so setzt man das Zinndioctoat in Konzentrationen von 40 0,01 bis 100 ppm, bevorzugt 0,1 bis 10 ppm, besonders bevorzugt 0,5 bis 5 ppm ein.

d) Neben Katalysatoren (d) können den Aufbaukomponenten (a) bis (c) auch Hilfsstoffe (e) hinzugefügt werden. Genannt seien beispielsweise oberflächenaktive Substanzen, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Keimbildungsmittel, Oxidationsstabilisatoren, Gleit- und Entformungshilfen, Farbstoffe und Pigmente, gegebenenfalls zusätzlich zu den erfindungsgemäßen Stabilisatorengemischen weitere Stabilisatoren, z. B. gegen Hydrolyse, Licht, Hitze oder Verfärbung, anorganische und/oder organische Füllstoffe, Verstärkungsmittel und Weichmacher. In einer bevorzugten Ausführungsform fallen unter die Komponente (e) auch Hydrolyseschutzmittel wie beispielsweise polymere und niedermolekulare Carbo-

5  
10

Neben den genannten Komponenten (a) und (b) und gegebenenfalls (c), (d) und (e) können auch Kettenregler, üblicherweise mit einem Molekulargewicht von 31 bis 499, 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 TPUs, gezielt eingestellt werden. Kettenregler können im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-Teile, bezogen auf 100 Gew.-Teile der Komponente (b) eingesetzt werden und fallen definitionsgemäß unter die Komponente (c). Die Umsetzung zum thermoplastischen Polyurethan findet bevorzugt in Abwesenheit von Treibmitteln statt. Bei dem erhaltenen thermoplastischen Polyurethan handelt es sich somit bevorzugt um ein kompaktes, thermoplastisches Polyurethan. Alle in dieser Schrift genannten Molekulargewichte weisen die Einheit [g/mol] auf.

15  
20

Zur Einstellung von Härte der TPUs können die Aufbaukomponenten (b) und (c) in relativ breiten molaren Verhältnissen variiert 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 TPU mit zunehmendem Gehalt an (c) ansteigt.

25  
30

Die Umsetzung kann bei üblichen Kennzahlen erfolgen, beispielsweise von 800 bis 1100. Die Kennzahl ist definiert durch 1000 mal 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 (c). Bei einer Kennzahl von 1000 kommt auf eine Isocyanatgruppe der Komponente (a) ein aktives Wasserstoffatom, d. h. eine gegenüber Isocyanaten reaktive Funktion, der Komponenten (b) und (c). Bei Kennzahlen über 1000 liegen mehr Isocyanatgruppen als OH-Gruppen vor. Bevorzugt wird eine Kennzahl von 970 bis 1050, besonders bevorzugt 980 bis 1020 verwendet. Eine Kennzahl unter 1000 kann vorteilhaft sein, weil dadurch die Molmasse des TPU erniedrigt wird und damit der Schmelzindex in einen für die Verarbeitung bevorzugten Bereich steigt.

35  
40

Nach dieser allgemeinen Beschreibung von TPU sollen im Nachfolgenden bezüglich der Folie (i) und des Vlieses (ii) deren bevorzugten Ausführungsformen, Ausgangsmaterialien und Herstellverfahren dargestellt werden.

5

Folie (i) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan

Als Folien auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, in dieser Schrift auch als TPU bezeichnet, werden erfindungsgemäß solche auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basiert auf Polyetherdiolen hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens 20 Gew.-%, bevorzugt mindestens 50 Gew.-%, besonders bevorzugt mindestens 80 Gew.-% beträgt, eingesetzt. Bevorzugt basiert die Folie (i) auf der Umsetzung von (a) Isocyanat mit Polyetherdiol bevorzugt mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 g/mol und 8000 g/mol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen mit Ethylenoxid und Propylenoxid als Alkylenoxide, besonders bevorzugt hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen mit Ethylenoxid als alleiniges Alkylenoxid. Bevorzugt basiert die Folie (i) auf der Umsetzung von (a) MDI mit (b) Polyetherdiol und (c) Butandiol. Die Dicke der Folie beträgt bevorzugt zwischen 10 µm und 200 µm, besonders bevorzugt zwischen 20 µm und 100 µm, insbesondere zwischen 20 µm und 50 µm. Die Folie (i), d. h. das TPU der Folie (i) weist bevorzugt eine Härte zwischen 60 Shore-A und 74 Shore-D, besonders bevorzugt zwischen 75 Shore-A und 95 Shore-A, insbesondere zwischen 80 Shore-A und 85 Shore-A auf. Bevorzugt wird für die Folie (i) ein wasserdampfdurchlässiges TPU eingesetzt, wobei die Wasserdampfdurchlässigkeit bevorzugt nach DIN 53122-1 bevorzugt größer als 1,5 mg/cm<sup>2</sup> ist. Die Herstellung entsprechender Folie insbesondere durch bekannte Extrusion von thermoplastischem Polyurethan ist allgemein bekannt und vielfältig beschrieben.

30

Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan

Unter Vlies, in dieser Schrift auch als Vliesstoff oder Nonwoven bezeichnet, wird eine Schicht, ein Vlies und/oder ein Faserflor aus gerichtet angeordneten oder wahllos zueinander befindlichen Fasern, verfestigt durch Reibung und/oder Kohäsion und/oder Adhäsion verstanden.

35

Bevorzugt werden Papier oder Erzeugnisse, die gewebt, gestrickt, getuftet, unter Einbindung von Bidegarnen oder Filamenten nähgewirkt oder durch ein Nasswalken gefilzt worden sind, nicht als Vliesstoffe im Sinne dieser Anmeldung behandelt.

40

In einer bevorzugten Ausführungsform ist ein Material dann als "Vliesstoff" im Sinne dieser Anmeldung zu sehen, wenn mehr als 50 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 60 Gew.-% und 90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Faserbestandteile des Vlies aus Fasern bestehen, deren Verhältnis von Länge zu Durchmesser größer als  
5 300, besonders bevorzugt größer als 500 ist.

In einer bevorzugten Ausführungsform haben die einzelnen Fasern des Nonwovens einen Durchmesser von 100 µm bis 0,1 µm, bevorzugt von 50 µm bis 0,5 µm, insbesondere von 10 µm bis 0,5 µm.  
10

In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Vliesstoffe eine Dicke von 0,01 bis 5 Millimeter (mm), mehr bevorzugt von 0,1 bis 2 mm, besonders bevorzugt von 0,15 bis 1,5 mm, gemessen nach ISO 9073-2 auf.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform weisen die Vliesstoffe eine Flächenmasse zwischen 10 und 1000 g/m<sup>2</sup>, besonders bevorzugt zwischen 20 und 500 g/m<sup>2</sup>, insbesondere bevorzugt zwischen 30 und 100 g/m<sup>2</sup> auf, gemessen nach ISO 9073-1 auf.

Der Vliesstoff kann zusätzlich mechanisch verfestigt sein. Bei der mechanischen Verfestigung kann es sich um eine einseitige oder beidseitige mechanische Verfestigung  
20 handeln, bevorzugt liegt eine zweiseitige mechanische Verfestigung vor. Der Vliesstoff kann zusätzlich chemisch verfestigt sein. Bei der chemischen Verfestigung wird der Vliesstoff durch Zugabe eines chemischen Hilfsstoffes, z. B. eines Adhesivs, verfestigt. Neben der vorstehend beschriebenen mechanischen und chemischen Verfestigung  
25 kann der Vliesstoff zusätzlich noch thermisch verfestigt sein. Eine thermische Verfestigung kann beispielsweise durch eine Heißluftbehandlung des Vliesstoffes erfolgen. Wird der Vliesstoff verfestigt, wird er bevorzugt thermisch verfestigt.

Nachstehend werden 4 Parameter (P1 bis P4) beschrieben, die der verwendete Vliesstoff (ii) in bevorzugten Ausführungsformen aufweisen kann.  
30

P1) In einer Ausführungsform weist der verwendete Vliesstoff eine Zugfestigkeit in Produktionsrichtung von 5 Newton (N) pro 5 cm bis 1000 N pro 5 cm, bevorzugt von 40 N pro 5 cm bis 1000 N pro 5 cm auf (gemessen nach DIN EN 12127).  
35

P2) In einer Ausführungsform weist der verwendete Vliesstoff eine Zugfestigkeit senkrecht zur Produktionsrichtung von 5 Newton (N) pro 5 cm bis 1000 N pro 5 cm, bevorzugt von 20 N pro 5 cm bis 1000 N pro 5 cm, insbesondere zwischen 40 und 1000 N pro 5 cm auf (gemessen nach DIN EN 12127).  
40



- P3) In einer Ausführungsform weist der verwendete Vliesstoff eine Dehnung in Produktionsrichtung von 10 % bis 800 %, bevorzugt von 50 % bis 800 % insbesondere von 250 % bis 800 % gemessen nach DIN EN 29073 T3 auf.
- 5 P4) In einer Ausführungsform weist der verwendete Vliesstoff eine Dehnung gegen Produktionsrichtung von 10 % bis 800 %, bevorzugt von 50 % bis 800 % insbesondere von 250 % bis 800 % gemessen nach DIN EN 29073 T3 auf.
- 10 In einer bevorzugten Ausführungsform weist der Vliesstoff mindestens zwei, mehr bevorzugt mindestens drei und insbesondere alle der Merkmale P1 bis P4 auf.
- 15 Der verwendete Vliesstoff ist aus thermoplastischem Polyurethan. Darunter ist zu verstehen, dass der verwendete Vliesstoff thermoplastisches Polyurethan enthält, bevorzugt als wesentlichen Bestandteil enthält. In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der verwendete Vliesstoff thermoplastisches Polyurethan in einer Menge von 60 Gew.-% bis 100 Gew.-%, besonders bevorzugt von mehr als 80 Gew.-%, insbesondere mehr als 95 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Vliesstoffes.
- 20 Neben thermoplastischem Polyurethan kann der verwendete Vliesstoff noch andere Polymere oder Hilfsstoffe, wie beispielsweise Polypropylene oder Copolymere des Polypropylens, Polyethylene oder Copolymere des Polyethylens und/oder Polystyrol und/oder Copolymere des Polystrols wie Styrolacrylnitrilcopolymere enthalten.
- 25 In einer bevorzugten Ausführungsform weist das thermoplastische Polyurethan, das zur Herstellung des Vliesstoffes eingesetzt wird, eine Shorehärte zwischen 50 Shore-A und 54 Shore-D, besonders bevorzugt zwischen 70 Shore-A und 90 Shore-A, gemessen nach DIN 53505 auf.
- 30 Bei vielen Anwendungen ist die Lichtechtheit der Nonwovens von Bedeutung. Auch wenn das Vlies nur als Träger dient, kann es sein, dass die Zurichtung nicht dick genug ist, um alles UV-Licht abzufiltern. Daher sind aliphatische Nonwovens, d. h. solche, die auf aliphatischen Isocyanaten basieren, in solchen Fällen bevorzugt.
- 35 Die thermoplastische Polyurethane enthaltenden Vliesstoffe können üblicherweise durch das aus dem Stand der Technik bekannte "Meltblown-Verfahren" oder "Spunbond-Verfahren" aus vorstehend beschriebenen thermoplastischem Polyurethan hergestellt werden. "Meltblown-Verfahren" und "Spunbond-Verfahren" sind im Fachgebiet bekannt. Die dabei entstehenden Vliesstoffe unterscheiden sich im allgemeinen in ihren mechanischen Eigenschaften und ihrer Konsistenz. So sind nach dem Spunbond-
- 40 Verfahren hergestellte Vliesstoffe besonders stabil sowohl in horizontaler als auch in vertikaler Richtung, besitzen aber eine offenporige Struktur. Nach dem Meltblown-Ver-

fahren hergestellte Vliesstoffe haben ein besonders dichtes Netzwerk an Fasern und bilden damit eine sehr gute Barriere für Flüssigkeiten.

5 Es können auch Vliesstoffe durch Kombination des Meltblown-Verfahrens und des Spunbond-Verfahrens hergestellt werden. Diese Vliesstoffe weisen ein besonders dichtes Netzwerk an Fasern und eine sehr gute Barriere für Flüssigkeiten auf und besitzen sehr gute mechanische Eigenschaften. Bevorzugt werden Vliesstoffe durch Kombination des Meltblown- und Spunbond-Verfahrens hergestellt.

10 Besonders bevorzugt für das erfindungsgemäße Laminat ist ein Vlies (ii), das nach dem Meltblown-Verfahren hergestellt ist.

15 Zur Herstellung eines Vliesstoffs aus thermoplastischem Polyurethan (engl. TPU-Nonwoven) nach dem Meltblown-Verfahren kann eine kommerzielle Anlage zur Herstellung von Meltblown-Vliesstoffen verwendet werden. Solche Anlagen werden beispielweise von der Fa. Reifenhäuser, Germany, vertrieben.

20 Schematisch wird üblicherweise bei dem Meltblown-Verfahren das TPU in einem Extruder aufgeschmolzen und mittels üblicher Hilfsmittel wie Schmelzepumpen und Filter zu einem Spinnbalken geführt. Hier fließt das Polymer im allgemeinen durch Düsen und wird am Düsenausgang durch einen Luftstrom zu einem Faden verstreckt. Die verstreckten Fäden werden üblicherweise auf einer Trommel oder einem Band abgelegt und weitertransportiert.

25 In einer bevorzugten Ausführungsform wird als Extruder ein Einwellenextruder mit einem Kompressionsverhältnis zwischen 1 : 2 und 1 : 3, besonders bevorzugt zwischen 1 : 2 und 1 : 2,5 verwendet. Bevorzugt wird zudem eine Dreizonenschnecke mit einem L/D Verhältnis (Länge zu Durchmesser) zwischen 25 und 30 verwendet. Bevorzugt sind die drei Zonen dabei gleich lang. Bevorzugt hat die Dreizonenschnecke eine durchgehend konstante Gangsteigung zwischen 0,8 und 1,2 D, insbesondere bevorzugt zwischen 0,95 und 1,05 D. Das Spiel zwischen Schnecke und Zylinder ist > 0,1 mm, bevorzugt zwischen 0,1 und 0,2 mm. Wird als Extruderschnecke eine Barrierschnecke verwendet, so wird bevorzugt ein Überströmospalt > 1,2 mm verwendet. Besitzt die Schnecke Mischteile, so sind diese Mischteile bevorzugt keine Scherteile. Die  
30 Nonwovenanlage wird üblicherweise so dimensioniert, dass die Verweilzeit des TPU möglichst kurz ist, d. h. < 15 min, bevorzugt < 10 min, insbesondere bevorzugt < 5 min.

40 Üblicherweise wird TPU je nach Härte zwischen 180 °C und 220 °C verarbeitet. Überraschenderweise hat sich jetzt aber gezeigt, dass TPU-Nonwoven sich besonders gut herstellen lassen, wenn die Verarbeitungstemperaturen größer als die üblichen empfohlenen Verarbeitungstemperaturen sind. Bevorzugt erfolgt die Verarbeitung des thermoplastischen Polyurethans zum Vlies (ii) bei folgenden Temperaturen:

Für TPU mit einer Shorehärte zwischen 75 A und 85 A:

Die Temperatur des Adapters beträgt bevorzugt zwischen 180 °C und 240 °C, besonders bevorzugt zwischen 200 °C bis 240 °C.

- 5 Die Temperatur des Kopfes beträgt bevorzugt zwischen 180 °C und 240 °C, besonders bevorzugt zwischen 200 °C bis 240 °C.

Die Temperatur der Düse beträgt bevorzugt zwischen 180 °C bis 240 °C, besonders bevorzugt zwischen 200 °C bis 240 °C.

- 10 Für TPU mit einer Shorehärte zwischen 90 A und 98 A:

Die Temperatur des Adapters beträgt bevorzugt zwischen 200 °C und 260 °C, besonders bevorzugt zwischen 220 °C und 250 °C.

Die Temperatur des Kopfes beträgt bevorzugt zwischen 200 °C und 260 °C, besonders bevorzugt zwischen 220 °C und 250 °C.

- 15 Die Temperatur der Düse beträgt bevorzugt zwischen 200 °C und 260 °C, besonders bevorzugt zwischen 220 °C und 250 °C.

- 20 Üblicherweise besitzen die Kapillaren im Spinnbalken einen Durchmesser zwischen 0,3 mm und 0,6 mm. Bei der Herstellung der Fasern können diese mit Sekundärluft gekühlt werden. Eine Kühlung mit Sekundärluft ist aber nicht bevorzugt.

- 25 Besonders bevorzugt ist ein Laminat, bei dem das thermoplastische Polyurethan der Folie (i) und des Vlieses (ii) auf den gleichen Isocyanaten (a), Diolen (b) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 g/mol und Kettenverlängerern (c) basiert.

- 30 Die Herstellung des Laminates kann durch Direktextrusion einer Folie (i) auf das TPU-Vlies (ii) erfolgen. Dabei wird das Vlies bevorzugt mittels einer Breitschlitzdüse mit TPU-Schmelze direkt beschichtet. Die Breitschlitzdüse wird bevorzugt beschickt durch einen Extruder. Die hierfür verwendeten TPU weisen bevorzugt einen MFR (190 °C / 21,6 kg) zwischen 20 und 100 g/10 min, bevorzugt zwischen 40 und 80 g/10 min auf. Nach Ablegen der Schmelze auf dem Fließ läuft das Material bevorzugt durch ein Walzenpaar (Kalander), welches die Verbindung zusätzlich verpresst. Die Walzen können wahlweise strukturiert oder glatt sein und gegebenenfalls eine Antihafbeschichtung aufweisen.
- 35

- 40 Bevorzugt ist aber die Herstellung einer TPU-Folie (i) und die anschließende Laminierung der TPU-Folie (i) auf das TPU-Vlies (ii). Hierzu werden das Vlies (ii) und die Folie (i) bevorzugt übereinandergelegt und mittels Druck und Wärme miteinander verpresst. Hierbei ist es bevorzugt, die beiden Parameter Druck und Wärme so zu wählen, dass die Folie nicht zerstört wird und somit Undichtigkeiten vermieden werden. Gleichzeitig wird aber ein guter Verbund zwischen Folie (i) und Vlies (ii) angestrebt.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit auch das Verfahren zur Herstellung von Laminaten enthaltend haftend verbundene Folie (i) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basierend auf Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens 20 Gew.-% beträgt sowie Vlies (ii) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan, wobei man die Folie auf Basis von thermoplastischem Polyurethan und das Vlies (ii) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 140 °C, bevorzugt zwischen 70 °C und 120 °C, besonders bevorzugt zwischen 80 °C und 110 °C miteinander verpresst.

Die Linienkraft beim Verpressen beträgt bevorzugt zwischen 1 N/mm und 300 N/mm, besonders bevorzugt zwischen 5 N/mm und 100 N/mm, insbesondere zwischen 10 N/mm und 60 N/mm.

Bevorzugt wird man die Herstellung des erfindungsgemäßen Laminates mittels Inline-Laminierung des Vlieses mit der Folie vornehmen. In dieser bevorzugten Ausführungsform wird man das Vlies (ii), d. h. das Nonwoven auf einem Siebband fertigen und anschließend direkt durch einen Kalandrieren fahren, in den man die Folie (i) hineinführt. Dadurch wird das Umwickeln des TPU Nonwovens gespart. Zudem ist die Haftung der Folie auf dem frisch hergestellten Nonwoven besser als auf einem längere Zeit gelagerten Nonwoven. Bevorzugt wird man somit das Vlies nach dem Meltblown-Verfahren herstellen und anschließend, bevorzugt in direktem Anschluss an die Herstellung des Vlieses, mit der Folie verpressen. Es können auch Kalandrierer mit Gravur verwendet werden. Bevorzugt werden solche Kalandrierer verwendet, bei denen die Auflagefläche zwischen 10 und 100 % beträgt, bevorzugt zwischen 30 und 70 %, insbesondere zwischen 30 und 50 %.

Das Laminat besitzt üblicherweise eine Reißdehnung von mindestens 100 %, bevorzugt größer als 150 %, insbesondere bevorzugt größer als 200 %. Die Zugfestigkeit des Laminates beträgt bevorzugt mindestens 5 N/5 cm, besonders bevorzugt zwischen 5 N/5 cm und 10000 N/5 cm, insbesondere zwischen 10 N/5 cm und 2000 N/5 cm, insbesondere bevorzugt zwischen 20 N/5 cm und 2000 N/5 cm.

## Patentansprüche

1.     Laminat, dadurch gekennzeichnet, dass das Laminat haftend verbunden enthält
  
- 5       (i)     Folie auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basierend auf Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens 20 Gew.-% beträgt sowie
  
- 10       (ii)    Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan.
  
2.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) basiert auf der Umsetzung von (a) Isocyanat mit Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung
- 15       von difunktionellen Startsubstanzen mit Ethylenoxid und Propylenoxid als Alkylen-oxide.
  
3.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) basiert auf der Umsetzung von (a) Isocyanat mit Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung
- 20       von difunktionellen Startsubstanzen mit Ethylenoxid als alleiniges Alkylenoxid.
  
4.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) basiert auf der Umsetzung von (a) 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat mit (b) Polyetherdiol und
- 25       (c) Butandiol.
  
5.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) eine Dicke zwischen 10 µm und 200 µm aufweist.
  
6.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) eine Härte
- 30       zwischen 60 Shore-A und 74 Shore-D aufweist.
  
7.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Folie (i) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan wasserdampfdurchlässig ist.
  
- 35     8.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass mehr als 50 Gew.-% des Gesamtgewichts der Faserbestandteile des Vlies aus Fasern bestehen, deren Verhältnis von Länge zu Durchmesser größer als 300 ist.
  
- 40     9.     Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Fasern des Vlies einen Durchmesser zwischen 100 µm und 0,1 µm aufweisen.

10. 10. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Vlies (ii) eine Dicke zwischen 0,01 mm und 5 mm, gemessen nach ISO 9073-2 aufweist.
- 5 11. 11. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Vlies (ii) eine Flächemasse zwischen 10 g/m<sup>2</sup> und 1000 g/m<sup>2</sup>, gemessen nach ISO 9073-1 aufweist.
- 10 12. 12. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan, auf dem das Vlies (ii) basiert, eine Härte zwischen 50 Shore-A und 54 Shore-D aufweist.
- 15 13. 13. Laminat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Polyurethan der Folie (i) und des Vlies (ii) auf den gleichen Isocyanaten (a), Diolen (b) mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht zwischen 500 und 10000 g/mol und Kettenverlängerern (c) basiert.
- 20 14. 14. Bekleidungsstücke enthaltend Laminat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
15. 15. Schuhe enthaltend Laminat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
16. 16. Medizinische Artikel enthaltend Laminat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13.
- 25 17. 17. Verfahren zur Herstellung von Laminat enthaltend haftend verbunden
  - 30 (i) (i) Folie auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan basierend auf Polyetherdiol hergestellt durch Alkoxylierung von difunktionellen Startsubstanzen, wobei als Alkylenoxid Ethylenoxid eingesetzt wird und der Gewichtsanteil an Ethylenoxid bezogen auf das Gesamtgewicht der eingesetzten Alkylenoxide mindestens 20 Gew.-% beträgt sowie
  - 35 (ii) (ii) Vlies auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan Verbundmaterial, dadurch gekennzeichnet, dass man die Folie auf Basis von thermoplastischem Polyurethan und das Vlies (ii) auf der Basis von thermoplastischem Polyurethan bei einer Temperatur zwischen 60 °C und 140 °C miteinander verpresst.
18. 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Linienkraft beim Verpressen zwischen 1 N/mm und 300 N/mm beträgt.
- 40 19. 19. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man die Herstellung mittels Inline-Laminierung des Vlies mit der Folie vornimmt.

20. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man das Vlies nach dem Meltblown-Verfahren herstellt und anschließend bevorzugt in direktem Anschluss mit der Folie verpresst.
- 5 21. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass man ein Laminat gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13 herstellt.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2008/050232

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

INV. B32B27/12 B32B27/40 A41D31/02 A43B1/00 A61L15/12

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B32B A41D A43B A61L

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

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 669 797 A (WOLF ROBERT J [US] ET AL) 23 September 1997 (1997-09-23)  column 1, line 55 - column 2, line 18; claims 1,5,7-9,13 column 3, line 19 - line 38 column 5, line 38 - line 41 column 6, line 9 - line 11	1,5,7, 9-11, 14-17, 19-21
A	US 4 660 228 A (OGAWA YASUHIRO [JP] ET AL) 28 April 1987 (1987-04-28) column 4, lines 32-35,42-44; claims 1,3-5,7-9,14	1,14-17
A	US 6 124 001 A (SUGITA YUKIO [JP] ET AL) 26 September 2000 (2000-09-26) claims 10,12; examples 9,11,12	1
	-/--	

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 April 2008

Date of mailing of the international search report

17/04/2008

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

Kanetakis, Ioannis



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No  
PCT/EP2008/050232

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 658 581 A (WOLFF WALSRÖDE AG [DE]) 21 June 1995 (1995-06-21) claims 1,6-8 -----	1
A	WO 2006/128873 A (BASF AG [DE]; MALZ HAUKE [DE]; SERHATKULU TOPRAK [US]; SCHUSTER MARITA) 7 December 2006 (2006-12-07) page 14, line 12 - line 22; claims 1-5,11; examples 1-6 -----	1,10,11

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2008/050232
---

Patent document cited in search report	A	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5669797	A	23-09-1997	AU 5790396 A CA 2221698 A1 DE 69622750 D1 DE 69622750 T2 EP 0871569 A1 JP 11507606 T JP 3965478 B2 WO 9700170 A1 US 5593769 A US 5766387 A	15-01-1997 03-01-1997 05-09-2002 24-04-2003 21-10-1998 06-07-1999 29-08-2007 03-01-1997 14-01-1997 16-06-1998
US 4660228	A	28-04-1987	NONE	
US 6124001	A	26-09-2000	NONE	
EP 0658581	A	21-06-1995	AT 223934 T CA 2135958 A1 DE 4339475 A1 ES 2183825 T3	15-09-2002 20-05-1995 24-05-1995 01-04-2003
WO 2006128873	A	07-12-2006	DE 102005025980 A1 EP 1890878 A1	07-12-2006 27-02-2008

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/050232

<b>A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES</b> INV. B32B27/12      B32B27/40      A41D31/02      A43B1/00      A61L15/12		
Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC		
<b>B. RECHERCHIERTE GEBIETE</b>		
Recherchiertes Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole) B32B A41D A43B A61L		
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		
<b>C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN</b>		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 669 797 A (WOLF ROBERT J [US] ET AL) 23. September 1997 (1997-09-23)  Spalte 1, Zeile 55 - Spalte 2, Zeile 18; Ansprüche 1,5,7-9,13 Spalte 3, Zeile 19 - Zeile 38 Spalte 5, Zeile 38 - Zeile 41 Spalte 6, Zeile 9 - Zeile 11 -----	1,5,7, 9-11, 14-17, 19-21
A	US 4 660 228 A (OGAWA YASUHIRO [JP] ET AL) 28. April 1987 (1987-04-28) Spalte 4, Zeilen 32-35,42-44; Ansprüche 1,3-5,7-9,14 -----	1,14-17
A	US 6 124 001 A (SUGITA YUKIO [JP] ET AL) 26. September 2000 (2000-09-26) Ansprüche 10,12; Beispiele 9,11,12 ----- -/--	1
<input checked="" type="checkbox"/> Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen <input checked="" type="checkbox"/> 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 *&* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist		
Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absenddatum des internationalen Recherchenberichts	
9. April 2008	17/04/2008	
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  Kanetakis, Ioannis	

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2008/050232

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 658 581 A (WOLFF WALSRÖDE AG [DE]) 21. Juni 1995 (1995-06-21) Ansprüche 1,6-8 -----	1
A	WO 2006/128873 A (BASF AG [DE]; MALZ HAUKE [DE]; SERHATKULU TOPRAK [US]; SCHUSTER MARITA) 7. Dezember 2006 (2006-12-07) Seite 14, Zeile 12 - Zeile 22; Ansprüche 1-5,11; Beispiele 1-6 -----	1,10,11

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2008/050232

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung			
US 5669797	A	23-09-1997	AU 5790396	A 15-01-1997			
			CA 2221698	A1 03-01-1997			
			DE 69622750	D1 05-09-2002			
			DE 69622750	T2 24-04-2003			
			EP 0871569	A1 21-10-1998			
			JP 11507606	T 06-07-1999			
			JP 3965478	B2 29-08-2007			
			WO 9700170	A1 03-01-1997			
			US 5593769	A 14-01-1997			
			US 5766387	A 16-06-1998			
			-----				
			US 4660228	A	28-04-1987	KEINE	
-----							
US 6124001	A	26-09-2000	KEINE				
-----							
EP 0658581	A	21-06-1995	AT 223934	T 15-09-2002			
			CA 2135958	A1 20-05-1995			
			DE 4339475	A1 24-05-1995			
			ES 2183825	T3 01-04-2003			
-----							
WO 2006128873	A	07-12-2006	DE 102005025980	A1 07-12-2006			
			EP 1890878	A1 27-02-2008			
-----							