



(11) **EP 2 387 900 A1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:
23.11.2011 Patentblatt 2011/47

(51) Int Cl.:
A43B 9/12 (2006.01) A43D 25/07 (2006.01)
B65D 71/08 (2006.01)

(21) Anmeldenummer: **10162951.7**

(22) Anmeldetag: **17.05.2010**

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

(71) Anmelder: **Bayer MaterialScience AG**
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder: **Die Erfindernennung liegt noch nicht vor**

(54) **Verfahren zum Zusammenfügen von Bauteilen, insbesondere in der Herstellung von Schuhen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zusammenfügen von mindestens zwei Bauteilen mit Hilfe eines Klebstoffes und ein zusammengesetztes Bauteil, welches durch dieses Verfahren hergestellt worden ist. Das Ausüben von Druck erfolgt derart, dass eine das erste (1) und zweite Bauteil (2) zumindest teilweise

umschließende flexible Hülle (4) durch einen äußeren Reiz kontrahiert. Der äußere Reiz beruht auf einer thermischen Behandlung und/oder auf einer Evakuierung der umschließenden flexiblen Hülle (4). Insbesondere eignet sich das Verfahren in der Herstellung von Schuhen. Sie betrifft weiterhin ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zusammengefügt Bauteil.

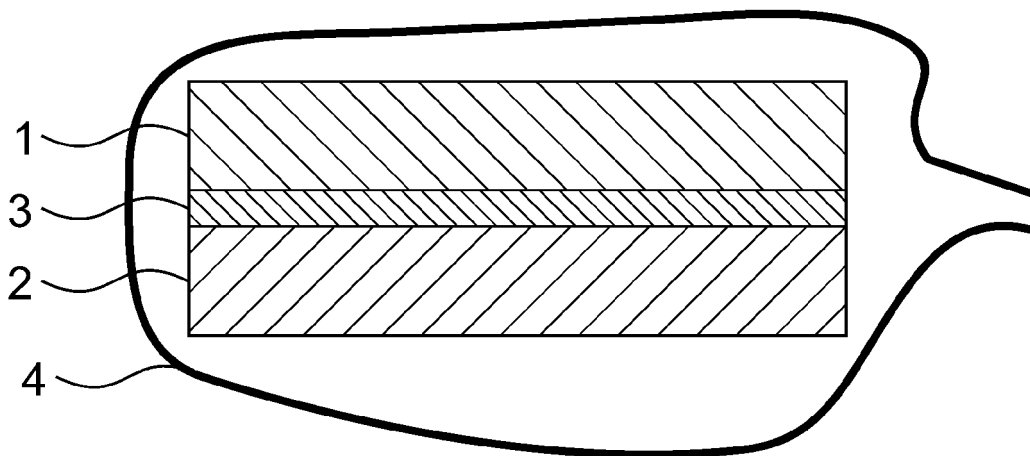


FIG. 4

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zum Zusammenfügen von mindestens zwei Baueilen mit Hilfe eines Klebstoffes und ein zusammengesetztes Bauteil, welches durch dieses Verfahren hergestellt worden ist. Insbesondere eignet sich das Verfahren in der Herstellung von Schuhen. Sie betrifft weiterhin ein mit dem erfindungsgemäßen Verfahren zusammengefügt Bauteil.

[0002] Beim Zusammenfügen von zwei Bauteilen mit Hilfe eines Klebstoffes ist die Fixierung der Bauteile für die Maßhaltigkeit der Klebeverbindung von Bedeutung. Insbesondere bei spannungsträchtigen Klebeverbindungen sollte der Verbund so lange verpresst beziehungsweise in Position gehalten werden, bis das Klebstoffpolymer eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit aufgebaut hat. Der Aufbau der Kohäsionsfestigkeit kann entweder durch das Abkühlen einer warmen Klebstoffschicht oder durch chemische Vernetzung des Klebstoffpolymers erfolgen.

[0003] Die Fixierung der Bauteile kann dabei mechanisch, beispielsweise durch eine Presse oder Schraubzwinge, bewerkstelligt werden. Nach der mechanischen Fixierung verweilen die Bauteile noch eine bestimmte Zeit in der Fixierung, bis das Klebstoffpolymer eine ausreichend hohe Kohäsionsfestigkeit aufgebaut hat. Dies führt zu einem höheren Zeitaufwand bei der Produktion. Beispielsweise wird das oben beschriebene Verfahren bei der Herstellung von Fußbekleidung verwendet. Ferner benötigen die zusammengefügt Bauteile nach der Fixierung eine Umverpackung, um die zusammengefügt Bauteile vor Umwelteinflüssen zu schützen. Dadurch werden die Produktionskosten ebenfalls erhöht.

[0004] Unregelmäßig geformte und weiche Bauteile, die verklebt werden sollen, sind beispielsweise Sohle und Schaft eines Schuhs. So beschreibt beispielsweise DE 198 09 077 A1 ein Verfahren zur Herstellung eines Schuhs mit Schaft, Futter und Sohle, bei dem Schaft und Futter jeweils aus entsprechenden Einzelteilen getrennt voneinander zu einem Außenschaft beziehungsweise einem Innenschuh vorgefertigt werden, der Außenschaft mit einer Fertigsohle zu einem Außenschuh verbunden wird und in dem Außenschuh der Innenschuh als Futter eingefügt wird, wobei die Einzelteile des Außenschafts und des das Futter bildenden Innenschuhs durch Kleben miteinander verbunden werden und Außenschaft und Innenschuh jeweils durch Anpressen mittels Druckkissen an einen Leisten und durch Erhitzen aus einem von Hand vorgeformten Außenschuh-Rohling zu dem Außenschaft beziehungsweise dem Innenschuh umgeformt werden.

[0005] Wie bereits erwähnt besteht der Nachteil solcher Klebeverfahren darin, dass nach dem Fixieren und Aushärten die Fixierung gelöst und der verklebte Artikel in einem separaten Schritt verpackt werden muss.

[0006] Die Verpackung von unregelmäßig geformten Gegenständen wird unter anderem in der Lebensmitteltechnik mittels Vakuumieren bewerkstelligt. Hierbei wird das Lebensmittel in einen Beutel platziert und der Beutel evakuiert. Durch das Evakuieren schmiegt sich der Beutel an die Konturen des Lebensmittels an. Auf diese Weise kann die Haltbarkeit des Lebensmittels verlängert werden und es vor Gefrierschäden geschützt werden. Bislang nicht bekannt ist diese Vorgehensweise beim Fixieren von Klebeverbindungen.

[0007] Wünschenswert sind daher weitere Verfahren zum Zusammenfügen von mindestens zwei Bauteilen, mittels welcher Zeit und Kosten beim Zusammenfügen und bei nachfolgenden Produktionsschritten reduziert werden können sowie ein zusammengefügt Bauteil, welches dieses Verfahren verwendet.

[0008] Erfindungsgemäß vorgeschlagen wird ein Verfahren zum Zusammenfügen von mindestens zwei Bauteilen, umfassend die Schritte:

Bereitstellen eines ersten und eines zweiten Bauteils;

Auftragen eines Klebstoffs auf das erste und/oder zweite Bauteil;

Zusammenfügen des ersten und zweiten Bauteils, wobei das erste und zweite Bauteil zumindest teilweise durch den Klebstoff miteinander verbunden sind;

Ausüben von Druck auf das erste und zweite Bauteil, wobei der Druck zumindest teilweise auf den zwischen dem ersten und zweiten Bauteil befindlichen Klebstoff wirkt,

wobei das Ausüben von Druck derart erfolgt, dass eine das erste und zweite Bauteil zumindest teilweise umschließende flexible Hülle durch einen äußeren Reiz kontrahiert und

wobei der äußere Reiz auf einer thermischen Behandlung und/oder auf einer Evakuierung der umschließenden flexiblen Hülle beruht.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass unregelmäßig geformte Artikel mit spannungsträchtiger Klebeverbindung miteinander fixiert werden können, bis eine ausreichende Kohäsionsfestigkeit erreicht ist, ohne dass

für den gesamten Vorgang ein spezielles Presswerkzeug in Anspruch genommen werden muss. Vielmehr kann im Prinzip nach dem Setzen des äußeren Reizes auf die flexible Hülle bereits die nächste Bauteilanordnung bearbeitet werden. Ein weiterer Vorteil ist, dass die flexible Hülle gleichzeitig als Verpackung für die Bauteilanordnung dienen kann.

[0010] Zum Ausüben von Druck auf die zusammengefügte Bauteile umschließt die flexible Hülle zumindest teilweise die Bauteile. In ihrer einfachsten Form kann die Hülle ein einseitig oder beidseitig offener Schlauch sein. "Flexibel" bedeutet hierbei, dass die Hülle zumindest nach Einwirkung von Vakuum und/oder Wärme sich an die äußeren Konturen der zu fixierenden Bauteile wenigstens teilweise anzupassen vermag. Die Hülle kann hierbei auch elastisch ausgebildet sein.

[0011] Nach Setzen des äußeren Reizes kontrahiert die Hülle um die zu fixierenden Bauteile herum und übt so den gewünschten Druck aus. Über die Flexibilität der Hülle kann auch der auf die Bauteile herrschende Druck beeinflusst werden. Wenn der äußere Reiz Wärme umfasst, so kann dadurch gleichzeitig ein Reaktivklebstoff aktiviert werden.

[0012] Das Material der Hülle ist zunächst nicht weiter festgelegt und kann zweckmäßigerweise ein thermoplastisches Polymer wie beispielsweise Kautschuk, Polyurethan, Polyamid, Polyethylen, Polyolefine, PVDF, PVS, PTFE und/oder eine Polymerverbundfolie umfassen. Vorzugsweise kann die Hülle antihaftend ausgerüstet sein.

[0013] Wird die flexible Hülle um Bauteile herum evakuiert, so wird vorteilhafterweise die gesamte in der Hülle befindliche Luft entfernt. Ist dieses im Fall von konkav geformten Bauteilen nicht möglich, so kann der Enddruck beispielsweise ≤ 1 mbar oder $\leq 0,1$ mbar innerhalb der Hülle betragen.

[0014] Vorteilhafterweise wird im erfindungsgemäßen Verfahren die umschließende flexible Hülle nach ihrer Kontraktion an mindestens einem Ende verschweißt oder mechanisch durch Clips verschlossen, so dass die kontrahierte umschließende flexible Hülle das zusammengefügte Bauteil vollständig umschließt. Dann kann das zusammengefügte Bauteil von der Umwelt abgeschottet werden. Damit wird verhindert, dass Umwelteinflüsse, beispielsweise Luft nach der Kontraktion oder Schmutzpartikel, in die kontrahierte umschließende flexible Hülle zu dem zusammengefügte Bauteil gelangen. Ferner wird durch das Verschweißen verhindert, dass die kontrahierte umschließende Hülle sich wieder ausdehnt und dadurch keinen Druck auf die Klebestelle der zusammengefügte Bauteile mehr ausübt.

[0015] Im erfindungsgemäßen Verfahren kann eine einteilige oder mehrteilige umschließende flexible Hülle verwendet werden, um das zusammengefügte erste und zweite Bauteil zu umschließen. Eine einteilige umschließende flexible Hülle wäre vorteilhaft, wenn die zusammengefügte Bauteile in kleineren Stückzahlen hergestellt werden. Dadurch benötigt die Vorrichtung, welche die umschließende flexible Hülle bereitstellt, in der Regel keinen großen Platzbedarf.

[0016] Bei einer großen Stückzahl ist eine mehrteilige umschließende flexible Hülle von Vorteil. Beispielsweise kann die umschließende flexible Hülle aus zwei Folienbahnen bestehen. Eine Folienbahn liegt auf einem Fließband, auf dem die zusammengefügte Bauteile gelegt werden. Über die zusammengefügte Bauteile verläuft eine zweite Folienbahn und diese Folienbahn legt sich über die zusammengefügte Bauteile. In einem weiteren Schritt verschweißt die Vorrichtung die beiden Folienbahnen miteinander und stellt somit eine umschließende flexible Hülle her, welche durch mindestens einen äußeren Reiz kontrahiert.

[0017] In einer Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst das erste Bauteil eine Schuhsohle und das zweite Bauteil umfasst einen Schuhschaft. Mit eingeschlossen sind hierbei Stiefelsohlen, Stiefelschäfte und dergleichen.

[0018] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als umschließende flexible Hülle eine Vakuumverpackung verwendet. Beim Hineinstellen der zu fixierenden Bauteile in eine einseitig geöffnete Vakuumverpackung und durch Evakuierung der Luft in der Vakuumverpackung zieht sich die Vakuumverpackung zusammen und umschließt das zusammengefügte Bauteil. Dadurch übt die Vakuumverpackung einen Druck auf die Klebestelle aus und fixiert diese damit. Hierfür kann beispielsweise ein Vakuumlaminator verwendet werden.

[0019] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens wird als umschließende flexible Hülle eine Schrumpffolie, Schrumpfhäube und/oder ein Schrumpfschlauch verwendet. Diese Hüllen kontrahieren beim Erwärmen. Die zu fixierenden Bauteile können beispielsweise in eine Schrumpffolie eingewickelt werden oder in einen Schrumpfschlauch angeordnet werden, gefolgt vom Erwärmen und Kontrahieren der Hülle.

[0020] Selbstverständlich können im erfindungsgemäßen Verfahren auch Kombinationen von Evakuieren und Erwärmen zum Einsatz kommen. Denkbar ist beispielsweise, dass ein thermoplastischer Vakuumbeutel durch Hitzeeinwirkung flexibel gemacht wird, bevor eine Evakuierung stattfindet.

[0021] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Klebstoff eine wässrige Polyurethan-Dispersion. Vorzugsweise handelt es sich um eine wässrige Polyurethandispersion mit Polyurethanen (A), die Reaktionsprodukte folgender Komponenten sind:

A1) Polyisocyanate

A2) polymere Polyole und/oder Polyamine mit mittleren Molgewichten von ≥ 400 g/mol bis ≤ 8000 g/mol

A3) gegebenenfalls Mono- und/oder Polyalkohole oder Mono- und/oder Polyamine oder Aminoalkohole mit Molge-

wichten von ≤ 400 g/mol,

sowie mindestens einer Verbindung ausgewählt aus

A4) Verbindungen, die mindestens eine ionische oder potentiell ionische Gruppe aufweisen und/oder

A5) nichtionisch hydrophilierte Verbindungen.

[0022] Eine potentiell ionische Gruppe eine Gruppe, die zur Ausbildung einer ionischen Gruppe befähigt ist.

[0023] Bevorzugt werden die Polyurethane (A) hergestellt aus ≥ 7 Gewichts-% bis ≤ 45 Gewichts-% A1), ≥ 50 bis ≤ 91 Gewichts-% A2), ≥ 0 bis ≤ 15 Gewichts-% A5), ≥ 0 bis ≤ 12 Gewichts-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls ≥ 0 bis ≤ 30 Gewichts-% von Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) $\geq 0,1$ bis ≤ 27 Gewichts-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gewichts-% addieren.

[0024] Besonders bevorzugt sind die Polyurethane (A) aufgebaut aus ≥ 10 bis ≤ 30 Gewichts-% A1), ≥ 65 bis ≤ 90 Gewichts-% A2), ≥ 0 bis ≤ 10 Gewichts-% A5), ≥ 3 bis ≤ 9 Gewichts-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls ≥ 0 bis ≤ 10 Gewichts-% von Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) $\geq 0,1$ bis ≤ 19 Gewichts-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gewichts-% addieren.

[0025] Ganz besonders bevorzugt werden die Polyurethane (A) hergestellt aus ≥ 8 bis ≤ 27 Gewichts-% A1), ≥ 65 bis ≤ 85 Gewichts-% A2), ≥ 0 bis ≤ 8 Gewichts-% A5), ≥ 3 bis ≤ 8 Gewichts-% ionischer oder potentiell ionischer Verbindungen A4) sowie gegebenenfalls ≥ 0 bis ≤ 8 Gewichts-% von Verbindungen A3), wobei die Summe von A4) und A5) $\geq 0,1$ bis ≤ 16 Gewichts-% beträgt und sich die Summe der Komponenten zu 100 Gewichts-% addieren.

[0026] Geeignete Polyisocyanate (A1) sind aromatische, araliphatische, aliphatische oder cycloaliphatische Polyisocyanate. Es können auch Mischungen solcher Polyisocyanate eingesetzt werden. Beispiele geeigneter Polyisocyanate sind Butylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat (HDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), 2,2,4 und/oder 2,4,4-Trimethylhexamethylenendiisocyanat, die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane oder deren Mischungen beliebigen Isomergehalts, Isocyanatomethyl-1,8-octandiisocyanat, 1,4-Cyclohexylenendiisocyanat, 1,4-Phenylenendiisocyanat, 2,4- und/oder 2,6-Toluylenendiisocyanat, 1,5-Naphthylenendiisocyanat, 2,4'- oder 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, Triphenylmethan-4,4',4''-triisocyanat oder deren Derivate mit Urethan-, Isocyanurat-, Allophanat-, Biuret-, Uretidion-, Iminooxadiazindionstruktur und Mischungen derselben. Bevorzugt sind Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat und die isomeren Bis(4,4'-isocyanatocyclohexyl)methane sowie deren Mischungen.

[0027] Bevorzugt handelt es sich um Polyisocyanate oder Polyisocyanatgemische der genannten Art mit ausschließlich aliphatisch und/oder cycloaliphatisch gebundenen Isocyanatgruppen. Ganz besonders bevorzugte Ausgangskomponenten (A1) sind Polyisocyanate beziehungsweise Polyisocyanatgemische auf Basis von HDI, IPDI und/oder 4,4'-Diisocyanatodicyclohexylmethan.

[0028] Weiterhin geeignet als Polyisocyanate (A1) sind beliebige, durch Modifizierung einfacher aliphatischer, cycloaliphatischer, araliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate hergestellte, aus mindestens zwei Diisocyanaten aufgebaute Polyisocyanate mit Uretidion-, Isocyanurat-, Urethan-, Allophanat-, Biuret-, Iminooxadiazindion- und/oder Oxadiazintronstruktur, wie sie beispielsweise in J. Prakt. Chem. 336 (1994) S. 185-200 beschrieben sind.

[0029] Geeignete polymere Polyole oder Polyamine (A2) verfügen über eine OH-Funktionalität von $\geq 1,5$ bis ≤ 4 , wie zum Beispiel Polyacrylate, Polyester, Polylactone, Polyether, Polycarbonate, Polyester carbonate, Polyacetale, Polyolefine und Polysiloxane. Bevorzugt sind Polyole in einem Molgewichtsbereich von ≥ 600 g/mol bis ≤ 2500 g/mol mit einer OH-Funktionalität von ≥ 2 bis ≤ 3 .

[0030] Die in Frage kommenden Hydroxylgruppen aufweisenden Polycarbonate sind durch Reaktion von Kohlensäurederivaten, zum Beispiel Diphenylcarbonat, Dimethylcarbonat oder Phosgen mit Diolen erhältlich. Als derartige Dirole kommen zum Beispiel Ethylenglykol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,3- und 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, Neopentylglykol, 1,4-Bishydroxymethylcyclohexan, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2,2,4-Trimethylpentandiol-1,3, Dipropylenglykol, Polypropylenglykole, Dibutylenglykol, Polybutylenglykole, Bisphenol A, Tetrabrombisphenol A aber auch Lacton-modifizierte Dirole in Frage. Bevorzugt enthält die Diolkomponente ≥ 40 Gewichts-% bis ≤ 100 Gewichts-% Hexandiol, bevorzugt 1,6-Hexandiol und/oder Hexandiol-Derivate, bevorzugt solche, die neben endständigen OH-Gruppen Ether- oder Estergruppen aufweisen, zum Beispiel Produkte, die durch Umsetzung von 1 Mol Hexandiol mit mindestens 1 Mol, bevorzugt 1 bis 2 Mol Caprolacton gemäß DE-A 1 770 245 oder durch Veretherung von Hexandiol mit sich selbst zum Di- oder Trihexylenglykol erhalten wurden. Die Herstellung solcher Derivate ist zum Beispiel aus DE-A 1 570 540 bekannt. Auch die in DE-A 3 717 060 beschriebenen Polyether-Polycarbonatdirole können eingesetzt werden.

[0031] Die Hydroxylpolycarbonate sollten bevorzugt linear sein. Sie können jedoch gegebenenfalls durch den Einbau polyfunktioneller Komponenten, insbesondere niedermolekularer Polyole, leicht verzweigt werden. Hierzu eignen sich beispielsweise Glycerin, Trimethylolpropan, Hexantriol-1,2,6, Butantriol-1,2,4, Trimethylolpropan, Pentaerythrit, Chinit, Mannit, und Sorbit, Methylglykosid, 1,3,4,6-Dianhydrohexite.

[0032] Als Polyetherpolyole geeignet sind die in der Polyurethanchemie an sich bekannten Polytetramethylenglykol-

polyether, die zum Beispiel über Polymerisation von Tetrahydrofuran durch kationische Ringöffnung hergestellt werden können.

[0033] Darüber hinaus geeignete Polyetherpolyole sind Polyether, wie zum Beispiel die unter Verwendung von Startermolekülen hergestellten Polyole aus Styroloxid, Propylenoxid, Butylenoxide oder Epichlorhydrins, insbesondere des Propylenoxids.

[0034] Als Polyesterpolyole geeignet sind zum Beispiel Umsetzungsprodukte von mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen und gegebenenfalls zusätzlich dreiwertigen Alkoholen mit mehrwertigen, bevorzugt zweiwertigen Carbonsäuren. Anstelle der freien Polycarbonsäuren können auch die entsprechenden Polycarbonsäureanhydride oder entsprechende Polycarbonsäureester von niedrigen Alkoholen oder deren Gemische zur Herstellung der Polyester verwendet werden. Die Polycarbonsäuren können aliphatischer, cycloaliphatischer, aromatischer und/oder heterocyclischer Natur sein und gegebenenfalls, zum Beispiel durch Halogenatome substituiert und/oder ungesättigt sein.

[0035] Die Komponenten (A3) sind zur Terminierung des Polyurethan-Prepolymers geeignet. Dazu kommen monofunktionelle Alkohole und Monoamine in Betracht. Bevorzugte Monoalkohole sind aliphatische Monoalkohole mit 1 bis 18 C-Atomen, wie zum Beispiel Ethanol, n-Butanol, Ethylenglykol-monobutylether, 2-Ethylhexanol, 1-Octanol, 1-Dodecanol oder 1-Hexadecanol. Bevorzugte Monoamine sind aliphatische Monoamine, wie zum Beispiel Diethylamin, Dibutylamin, Ethanolamin, N-Methylethanolamin oder N,N-Diethanolamin und Amine der Jeffamin® M-Reihe (Huntsman Corp. Europe, Belgien) oder aminofunktionelle Polyethylenoxide und Polypropylenoxide.

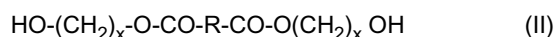
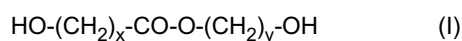
[0036] Ebenfalls als Komponente (A3) sind Polyole, Aminopolyole oder Polyamine mit einem Molgewicht unter 400 g/mol geeignet, die in der entsprechenden Literatur in großer Zahl beschrieben sind.

[0037] Bevorzugte Komponenten (A3) sind beispielsweise:

a) Alkandiole beziehungsweise -triole, wie Ethandiol, 1,2- und 1,3-Propandiol, 1,4- und 2,3-Butandiol, 1,5-Pentandiol, 1,3-Dimethylpropandiol, 1,6-Hexandiol, Neopentylglykol, 1,4-Cyclohexandimethanol, 2-Methyl-1,3-propandiol, 2-Ethyl-2-butylpropandiol, Trimethylpentandiol, stellungsisomere Diethyloctandiole, 1,2- und 1,4-Cyclohexandiol, hydriertes Bisphenol A [2,2-Bis(4-hydroxycyclohexyl)-propan], 2, 2-Dimethyl-3-hydroxypropionsäure-(2,2-dimethyl-3-hydroxypropylester), Trimethylolethan, Trimethylolpropan oder Glycerin,

b) Etherdiole, wie Diethyldiglykol, Triethylenglykol, Tetraethylenglykol, Dipropylenglykol, Tripropylenglykol, 1,3-Butylenglykol oder Hydrochinondihydroxyethylether,

c) Esterdiole der allgemeinen Formeln (I) und (II),



in welchen

R ein Alkylen- oder Arylenrest mit 1 bis 10 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen,

x 2 bis 6 und

y 3 bis 5 ist,

wie zum Beispiel [delta]-Hydroxybutyl-[epsilon]-hydroxy-capronsäureester, [omega]-Hydroxyhexyl-[gamma]-hydroxybuttersäureester, Adipinsäure-([beta]-hydroxyethyl)ester und Terephthalsäurebis([beta]-hydroxy-ethyl)ester und

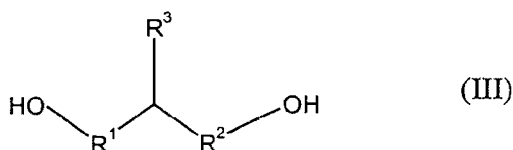
d) Di- und Polyamine wie zum Beispiel 1,2-Diaminoethan, 1,3 Diaminopropan, 1,6-Diaminohexan, 1,3- und 1,4-Phenylendiamin, 4,4'-Diphenylmethandiamin, Isophorondiamin, Isomerengemisch von 2,2,4- und 2,4,4-Trimethylhexa-methylendiamin, 2-Methyl-pentamethylendiamin, Diethylentriamin, 1,3- und 1,4-Xylylendiamin, [alpha],[alpha],[alpha],[alpha]-Tetramethyl-1,3- und -1,4-xylylendiamin, 4,4-Diaminodicyclohexylmethan, aminofunktionelle Polyethylenoxide oder Polypropylenoxide, die unter dem Namen Jeffamin, D-Reihe (Fa. Huntsman Corp. Europe, Belgien) erhältlich sind, Diethylentriamin und Triethylentetramin. Als Diamine im Sinne der Erfindung sind auch Hydrazin, Hydrazinhydrat und substituierte Hydrazine geeignet, wie zum Beispiel N-Methylhydrazin, N,N'-Dimethylhydrazin und deren Homologe sowie Säuredihydrazide, Adipinsäure, [beta]-Methyladipinsäure, Sebacinsäure, Hydracrylsäure und Terephthalsäure, Semicarbazido-alkylenhydrazide, wie zum Beispiel [beta]-Semicarbazidopropionsäurehydrazid (zum Beispiel beschrieben in DE-A 1 770 591), Semicarbazidoalkylen-carbazinester, wie zum Beispiel 2-Semicarbazidoethylcarbazinester (zum Beispiel beschrieben in DE-A 1 918 504) oder auch Aminosemicarbazid-Verbindungen, wie zum Beispiel [beta]-Aminoethylsemicarbazido-carbonat (zum Beispiel beschrieben in DE-A 1 902 931).

[0038] Die Komponente (A4) enthält ionische Gruppen, die entweder kationischer oder anionischer Natur sein können.

Kationisch, anionisch dispergierend wirkende Verbindungen sind solche, die beispielsweise Sulfonium-, Ammonium-, Phosphonium-, Carboxylat-, Sulfonat-, Phosphonat-Gruppen oder die Gruppen, die durch Salzbildung in die vorgenannten Gruppen überführt werden können (potentiell ionische Gruppen) und durch vorhandene isocyanatreaktive Gruppen in die Makromoleküle eingebaut werden können. Bevorzugt geeignete isocyanatreaktive Gruppen sind Hydroxyl- und Amingruppen.

[0039] Geeignete ionische oder potentiell ionische Verbindungen (A4) sind zum Beispiel Mono- und Dihydroxycarbonsäuren, Mono- und Diaminocarbonsäuren, Mono- und Dihydroxysulfonsäuren, Mono- und Diaminosulfonsäuren sowie Mono- und Dihydroxyphosphonsäuren oder Mono- und Diaminophosphonsäuren und ihre Salze wie Dimethylolpropionsäure, Dimethylolbuttersäure, Hydroxypivalinsäure, N-(2-Aminoethyl)-[beta]-alanin, 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure, 1,2- oder 1, 3-Propylendiamin-[beta]-ethylsulfonsäure, Ethylendiamin-propyl- oder -butylsulfonsäure, Äpfelsäure, Zitronensäure, Glykolsäure, Milchsäure, Glycin, Alanin, Taurin, Lysin, 3,5-Diaminobenzoessäure, ein Additionsprodukt von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) und dessen Alkali- und/oder Ammoniumsalze; das Addukt von Natriumbisulfat an Buten-2-dio1-1,4, Polyethersulfonat, das propoxylierte Addukt aus 2-Butendiol und NaHSO₃, zum Beispiel beschrieben in DE-A 2 446 440 (Seite 5-9, Formel I-III) sowie in kationische Gruppen überführbare Bausteine wie N-Methyl-diethanolamin als hydrophile Aufbaukomponenten. Bevorzugte ionische oder potentielle ionische Verbindungen sind solche, die über Carboxy- oder Carboxylat- und/oder Sulfonatgruppen und/oder Ammoniumgruppen verfügen. Besonders bevorzugte ionische Verbindungen sind solche, die Carboxyl- und/oder Sulfonatgruppen als ionische oder potentiell ionische Gruppen enthalten, wie die Salze von N-(2-Aminoethyl)-[beta]-alanin, der 2-(2-Amino-ethylamino)-ethansulfonsäure oder des Additionsproduktes von IPDI und Acrylsäure (EP-A 0 916 647, Beispiel 1) sowie der Dimethylolpropionsäure.

[0040] Geeignete nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen (A5) sind zum Beispiel Polyoxyalkylenether, die mindestens eine Hydroxy- oder Aminogruppe enthalten. Diese Polyether enthalten einen Anteil von 30 Gewichts-% bis 100 Gewichts-% an Bausteinen, die vom Ethylenoxid abgeleitet sind. In Frage kommen linear aufgebaute Polyether einer Funktionalität zwischen 1 und 3, aber auch Verbindungen der allgemeinen Formel (III),



in welcher

[0041] R¹ und R² unabhängig voneinander jeweils einen zweiwertigen aliphatischen, cycloaliphatischen oder aromatischen Rest mit 1 bis 18 C-Atomen, die durch Sauerstoff und/oder Stickstoffatome unterbrochen sein können, bedeuten und R³ für einen alkoxyterminierten Polyethylenoxidrest steht.

[0042] Nichtionisch hydrophilierend wirkende Verbindungen sind beispielsweise auch einwertige, im statistischen Mittel ≥ 5 bis ≤ 70 , bevorzugt ≥ 7 bis ≤ 55 Ethylenoxideinheiten pro Molekül aufweisende Polyalkylenoxidpolyetheralkohole, wie sie in an sich bekannter Weise durch Alkoxylierung geeigneter Startermoleküle zugänglich sind (zum Beispiel in Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie, 4. Auflage, Band 19, Verlag Chemie, Weinheim S. 31-38).

[0043] Geeignete Startermoleküle sind beispielsweise gesättigte Monoalkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, Isopropanol, n-Butanol, Isobutanol, sec-Butanol, die Isomeren Pentanole, Hexanole, Octanole und Nonanole, n-Decanol, n-Dodecanol, n-Tetradecanol, n-Hexadecanol, n-Octadecanol, Cyclohexanol, die isomeren Methylcyclohexanole oder Hydroxymethylcyclohexan, 3-Ethyl-3-hydroxymethyloxetan oder Tetrahydrofurfurylalkohol, Diethylenglykol-monoalkylether wie beispielsweise Diethylenglykolmonobutylether, ungesättigte Alkohole wie Allylalkohol, 1,1-Dimethylallylalkohol oder Oleinalkohol, aromatische Alkohole wie Phenol, die isomeren Kresole oder Methoxyphenole, araliphatische Alkohole wie Benzylalkohol, Anisalkohol oder Zimtalkohol, sekundäre Monoamine wie Dimethylamin, Diethylamin, Dipropylamin, Diisopropylamin, Dibutylamin, Bis-(2-ethylhexyl)-amin, N-Methyl- und N-Ethylcyclohexylamin oder Dicyclohexylamin sowie heterocyclische sekundäre Amine wie Morpholin, Pyrrolidin, Piperidin oder 1H-Pyrazol. Bevorzugte Startermoleküle sind gesättigte Monoalkohole. Besonders bevorzugt wird Diethylenglykolmonobutylether als Startermolekül verwendet.

[0044] Für die Alkoxylierungsreaktion geeignete Alkylenoxide sind insbesondere Ethylenoxid und Propylenoxid, die in beliebiger Reihenfolge oder auch im Gemisch bei der Alkoxylierungsreaktion eingesetzt werden können.

[0045] Bei den Polyalkylenoxidpolyetheralkoholen handelt es sich entweder um reine Polyethylenoxidpolyether oder gemischte Polyalkylenoxidpolyether, deren Alkylenoxideinheiten zu mindestens 30 mol-%, bevorzugt zu mindestens 40 mol-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Bevorzugte nichtionische Verbindungen sind monofunktionelle gemischte

Polyalkylenoxidpolyether, die mindestens 40 mol-% Ethylenoxid- und maximal 60 mol-% Propylenoxideinheiten aufweisen.

[0046] Zur Herstellung des Polyurethans (A) wird bevorzugt eine Kombination aus nichtionischen (A4) und ionischen (A5) Hydrophilierungsmitteln verwendet. Besonders bevorzugt sind Kombinationen aus nichtionischen und anionischen Hydrophilierungsmitteln.

[0047] Die Herstellung des wässrigen Polyurethans (A) kann in einer oder mehreren Stufen in homogener, oder bei mehrstufiger Umsetzung, teilweise in disperser Phase durchgeführt werden. Nach vollständig oder teilweise durchgeführter Polyaddition erfolgt ein Dispergier-, Emulgier- oder Lösungsschritt. Im Anschluss erfolgt gegebenenfalls eine weitere Polyaddition oder Modifikation in disperser Phase.

[0048] Zur Herstellung des Polyurethans (A) können sämtliche, aus dem Stand der Technik bekannte Verfahren wie Emulgator-Scherkraft-, Aceton-, Präpolymer-Misch-, Schmelz-Emulgier-, Ketimin- und Feststoff-Spontandispergier-Verfahren oder Abkömmlinge davon verwendet werden. Eine Zusammenfassung dieser Methoden findet sich in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl, Erweiterungs- und Folgebände zur 4. Auflage, Band E20, H. Bartl und J. Falbe, Stuttgart, New York, Thieme 1987, S. 1671-1682). Bevorzugt ist das Schmelz-Emulgier-, Präpolymer-Misch- und das Aceton-Verfahren. Besonders bevorzugt ist das Aceton-Verfahren.

[0049] Üblicherweise werden die Bestandteile (A2) bis (A5), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen, und ein Polyisocyanat (A1) zur Herstellung eines Polyurethan-Präpolymers im Reaktor ganz oder teilweise vorgelegt und gegebenenfalls mit einem mit Wasser mischbaren aber gegenüber Isocyanatgruppen inerten Lösungsmittel verdünnt, bevorzugt aber ohne Lösungsmittel, auf höhere Temperaturen, bevorzugt im Bereich von 50 bis 120 °C, aufgeheizt.

[0050] Geeignete Lösungsmittel sind zum Beispiel Aceton, Butanon, Tetrahydrofuran, Dioxan, Acetonitril, Dipropylenglykoldimethylether und 1-Methyl-2-pyrrolidon, die nicht nur zu Beginn der Herstellung, sondern gegebenenfalls in Teilen auch später zugegeben werden können. Bevorzugt sind Aceton und Butanon. Es ist möglich, die Reaktion unter Normaldruck oder erhöhtem Druck, z.B. oberhalb der Normaldruck-Siedetemperatur eines Lösungsmittels wie zum Beispiel Aceton durchzuführen.

[0051] Weiterhin können die zur Beschleunigung der Isocyanatadditionsreaktion bekannten Katalysatoren, wie zum Beispiel Triethylamin, 1,4-Diazabicyclo-[2,2,2]-octan, Dibutylzinnoxid, Zinndioktoat oder Dibutylzinndilaurat, Zinn-bis-(2-ethylhexanoat) oder andere metallorganischen Verbindungen mit vorgelegt oder später zudosiert werden. Bevorzugt ist Dibutylzinndilaurat.

[0052] Anschließend werden die gegebenenfalls zu Beginn der Reaktion noch nicht zugegebenen Bestandteile (A1), (A2), gegebenenfalls (A3) und (A4) und/oder (A5), die keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweisen, zudosiert. Bei der Herstellung des Polyurethan-Präpolymeren beträgt das Stoffmengenverhältnis von Isocyanatgruppen zu mit Isocyanat reaktiven Gruppen $\geq 0,90$ bis ≤ 3 , bevorzugt $\geq 0,95$ bis $\leq 2,5$, besonders bevorzugt $\geq 1,05$ bis $\leq 2,0$. Die Umsetzung der Komponenten (A1) bis (A5) erfolgt bezogen auf die Gesamtmenge an mit Isocyanaten reaktiven Gruppen des Teils von (A2) bis (A5), der keine primären oder sekundären Aminogruppen aufweist, teilweise oder vollständig, bevorzugt aber vollständig. Der Umsetzungsgrad wird üblicherweise durch Verfolgung des NCO-Gehalts der Reaktionsmischung überwacht. Dazu können sowohl spektroskopische Messungen, zum Beispiel Infrarot- oder Nahinfrarot-Spektren, Bestimmungen des Brechungsindex als auch chemische Analysen, wie Titrationen, von entnommenen Proben vorgenommen werden. Es werden Polyurethan-Präpolymere, die freie Isocyanatgruppen enthalten, in Substanz oder in Lösung erhalten.

[0053] Nach oder während der Herstellung der Polyurethan-Präpolymere aus (A1) und (A2) bis (A5) erfolgt, falls dies noch nicht in den Ausgangsmolekülen durchgeführt wurde, die teilweise oder vollständige Salzbildung der anionisch und/oder kationisch dispergierend wirkenden Gruppen. Im Falle anionischer Gruppen werden dazu Basen wie Ammoniak, Ammoniumcarbonat oder Ammoniumhydrogencarbonat, Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, Diisopropylethylamin, Dimethylethanolamin, Diethylethanolamin, Triethanolamin, Kaliumhydroxid oder Natriumcarbonat eingesetzt, bevorzugt Triethylamin, Triethanolamin, Dimethylethanolamin oder Diisopropylethylamin. Die Stoffmenge der Basen liegt zwischen 50 und 100%, bevorzugt zwischen 60 und 90% der Stoffmenge der anionischen Gruppen. Im Falle kationischer Gruppen werden Schwefelsäuredimethylester oder Bernsteinsäure eingesetzt. Werden nur nichtionisch hydrophilisierte Verbindungen (A5) mit Ethergruppen verwendet, entfällt der Neutralisationsschritt. Die Neutralisation kann auch gleichzeitig mit der Dispergierung erfolgen, in dem das Dispergierwasser bereits das Neutralisationsmittel enthält.

[0054] Mögliche aminische Komponenten sind (A2), (A3) und (A4) mit denen gegebenenfalls noch verbliebenen Isocyanatgruppen umgesetzt werden können. Diese Kettenverlängerung kann dabei entweder in Lösungsmittel vor dem Dispergieren, während des Dispergierens oder in Wasser nach dem Dispergieren durchgeführt werden. Werden als (A4) aminische Komponenten eingesetzt, erfolgt die Kettenverlängerung bevorzugt vor der Dispergierung.

[0055] Die aminische Komponente (A2), (A3) oder (A4) kann mit organischen Lösungsmitteln und/oder mit Wasser verdünnt dem Reaktionsgemisch zugegeben werden. Bevorzugt werden ≥ 70 Gewichts-% bis ≤ 95 Gewichts-% Lösungsmittel und/oder Wasser eingesetzt. Sind mehrere aminische Komponenten vorhanden, so kann die Umsetzung nacheinander in beliebiger Reihenfolge oder gleichzeitig durch Zugabe einer Mischung erfolgen.

[0056] Zwecks Herstellung der Polyurethan-Dispersion (A) werden die Polyurethan-Präpolymere, gegebenenfalls unter starker Scherung, wie zum Beispiel starkem Rühren oder unter Verwendung eines Düsenstrahldispersgators, entweder in das Dispergierwasser eingetragen oder man rührt umgekehrt das Dispergierwasser zu den Präpolymeren. Anschließend kann dann, falls noch nicht in der homogenen Phase geschehen, die Molmassenerhöhung durch Reaktion von

gegebenenfalls vorhandenen Isocyanatgruppen mit der Komponente (A2), (A3) erfolgen. Die eingesetzte Menge an Polyamin (A2), (A3) hängt von den noch vorhandenen, nicht umgesetzten Isocyanatgruppen ab. Bevorzugt werden ≥ 50 bis ≤ 100 %, besonders bevorzugt ≥ 75 bis ≤ 95 % der Stoffmenge der Isocyanatgruppen mit Polyaminen (A2), (A3) umgesetzt.

[0057] Gegebenenfalls kann das organische Lösungsmittel abdestilliert werden. Die Dispersionen haben einen Festkörpergehalt von ≥ 10 bis ≤ 70 Gewichts-%, bevorzugt ≥ 25 bis ≤ 65 Gewichts-% und besonders bevorzugt ≥ 30 bis ≤ 60 Gewichts-%.

[0058] Die Polyurethandispersionen können alleine oder mit bekannten Bindemitteln, Hilfsstoffen und Zuschlagstoffen, insbesondere Lichtschutzmitteln wie UV-Absorbern und sterisch gehinderten Aminen (HALS), weiterhin Antioxidantien, Füllstoffen sowie Lackhilfsmitteln, zum Beispiel Antiabsetzmittel, Entschäumungs- und/oder Netzmitteln, Verlaufsmitteln, Reaktiv-Verdünnern, Weichmachern, Katalysatoren, Hilfslösemitteln und/oder Verdickern und Additiven, wie beispielsweise Dispersionen, Pigmenten, Farbstoffen oder Mattierungsmitteln, eingesetzt werden. Insbesondere sind Kombinationen mit Polyurethandispersionen oder Polyacrylatdispersionen, die gegebenenfalls auch hydroxyfunktionell sein können, problemlos möglich. Die Additive können den PUR-Dispersionen unmittelbar vor der Verarbeitung zugegeben werden. Es ist aber auch möglich, zumindest einen Teil der Additive vor oder während der Dispergierung des Bindemittels beziehungsweise Bindemittel-/Vernetzergemisches zuzugeben. Die Auswahl und die Dosierung dieser Stoffe, die den Einzelkomponenten und/oder der Gesamtmischung zugegeben werden können, sind dem Fachmann bekannt.

[0059] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Klebstoff einen Polyurethan-Schmelzklebstoff. Solche Klebstoffe werden auch als Hotmelts bezeichnet. Vorzugsweise handelt es sich um Schmelzklebfolien oder um reaktive Schmelzklebstoffe. Für reaktive Schmelzklebstoffe werden vorzugsweise lineare Polyester und/oder Polyetherpolyole in Kombination mit einem Überschuss von Polyisocyanaten, vorzugsweise Diisocyanaten verwendet.

[0060] Die Vorteile dieser Produktklasse liegt vor allem in der Abwesenheit von Lösungsmittel, der Möglichkeit die Produkte in der Wärme mit relativ niedrigen Viskositäten zu applizieren, trotzdem hohe Anfangsfestigkeiten zu erhalten und nach relativ kurzer Zeit wegen der weiteren Reaktion mit Feuchtigkeit Klebverbindungen mit sehr hohem, weit über den Applikationstemperaturen liegendem Wärmestand und exzellenten Lösemittelbeständigkeiten zu erhalten. Ein Beispiel für einen reaktiven Schmelzklebstoff umfasst:

A') mindestens einem aromatischen, aliphatischen, araliphatischen und/oder cycloaliphatischen Isocyanat, bevorzugt mit einem Gehalt an freien NCO-Gruppen von 5 bis 60 Gew.-% (bezogen auf A') und

B') ein Polyol beziehungsweise Polyolgemisch enthaltend mindestens ein Polyesterpolyol.

[0061] Die Herstellung der Zusammensetzungen erfolgt beispielsweise derart, dass die Polyole B') und die Isocyanate A') vermischt werden, wobei das Verhältnis von A' zu B' so gewählt wird, dass das molare Verhältnis von NCO zu OH > 1 , bevorzugt von $\geq 1,2$ bis $\leq 4,0$, besonders bevorzugt von $\geq 1,3$ bis $\leq 3,0$ beträgt und die homogene Mischung abgefüllt wird oder bis zum Erhalt eines konstanten NCO-Wertes gerührt wird und dann abgefüllt wird. Als bevorzugte Reaktionstemperatur werden ≥ 60 °C bis ≤ 150 °C, vorzugsweise ≥ 80 °C bis ≤ 130 °C gewählt. Die Herstellung der Zubereitungen kann auch kontinuierlich in einer Rührkesselskaskade oder geeigneten Mischaggregaten, wie beispielsweise schnell drehenden Mischern nach dem Rotor-Stator-Prinzip oder einem Statikmischer, erfolgen.

[0062] Es ist auch möglich, die Polyole beziehungsweise Polyolgemisch B') oder einen Teil derselben mit einem Unterschuss an A'), zu modifizieren und nach beendeter Reaktion die urethangruppenhaltigen Polyole mit einem Überschuss von A') zu einer Isocyanatgruppen enthaltenden Zusammensetzung umzusetzen.

[0063] Ebenso ist es möglich, die Umsetzung der Polyole B') mit den Isocyanaten A') in Gegenwart von bis zu 5 Gewichts-% von beispielsweise Trimerisaten aliphatischer und/oder aromatischer Diisocyanate, wie zum Beispiel HDI, durchzuführen oder solche Trimerisate nach beendeter Prepolymerisation zuzusetzen.

[0064] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst der Klebstoff einen mit Feuchtigkeit-härtenden 1K-PU-Klebstoff. Ebenfalls ist es möglich, dass Prepolymer zusammen mit einer OH-Gruppenhaltigen Komponente als 2K-PU-Klebstoff zu formulieren.

[0065] Monomere Diisocyanate zur Herstellung der Prepolymere sind solche aromatischen, aliphatischen oder cycloaliphatischen Di- oder Triisocyanate, deren Molekulargewicht kleiner als 500 g/mol ist. Beispiele für geeignete aromatische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanat (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-4,4'-diisocya-

nat (MDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat sowie Mischungen des 4,4'-Diphenyl-methandiisocyanats mit dem 2,4'-Isomeren, Xylylendiisocyanat (XDI), 4,4'-Di-phenyl-dimethylmethandiisocyanat, Di- und Tetraalkyl-diphenylmethandiisocyanat, 4,4'-Dibenzyl-diisocyanat, 1,3-Phenylendiisocyanat, 1,4-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind die Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate wie z.B. das 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexan-1,4-düsocyanat, hydriertes Xylylendiisocyanat (H6XDI), 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan, m- oder p-Tetramethylxylendiisocyanat (m-TMXDI, p-TMXDI) und Dimerfettsäure-Diisocyanat. Beispiele für aliphatische Diisocyanate sind Tetramethoxybutan-1,4-diisocyanat, Butan-1,4-diisocyanat, Hexan-1,6-diisocyanat (HDI), 1,6-Diisocyanato-2,2,4-trimethylhexan, 1,6-Diisocyanato-2,4,4-thmethylhexan, Lysindiisocyanat sowie 1,12-Dodecandiisocyanat (C12 DI).

[0066] Als mindestens trifunktionelle Isocyanate geeignet sind auch Polyisocyanate, die durch Trimerisation oder Oligomerisation von Diisocyanaten oder durch Reaktion von Diisocyanaten mit polyfunktionellen niedermolekularen hydroxyl- oder aminogruppenhaltigen Verbindungen entstehen. Kommerziell erhältliche Produkte sind beispielsweise Trimerisierungsprodukte der Isocyanate HDI, MDI oder IPDI als Biuret, Uretidion oder Carbodiimid.

[0067] Insbesondere können auch Isocyanate eingesetzt werden, die Isocyanatgruppen unterschiedlicher Funktionalität aufweisen.

[0068] Beispiele für solche aromatische asymmetrische Diisocyanate sind alle Isomeren des Toluylendiisocyanat (TDI) entweder in isomerenreiner Form oder als Mischung mehrerer Isomere, Naphthalin-1,5-diisocyanat (NDI), Naphthalin-1,4-diisocyanat (NDI), Diphenylmethan-2,4'-diisocyanat (MDI) sowie Mischungen des 4,4'-Diphenylmethandiisocyanats mit dem 2,4'-MDI-Isomeren und 1,3-Phenylendiisocyanat. Beispiele für geeignete cycloaliphatische asymmetrische Diisocyanate sind z.B. Isophorondiisocyanat, 1-Methyl-2,4-diisocyanato-cyclohexan oder Hydrierungsprodukte der vorgenannten aromatischen Diisocyanate, insbesondere hydriertes MDI in isomerenreiner Form, bevorzugt hydriertes 2,4'-MDI. Beispiele für aliphatische asymmetrische Diisocyanate sind 1,6-Diisocyanato-2,4,4-thmethylhexan und Lysindiisocyanat.

[0069] Als Isocyanate sind besonders bevorzugt aromatische Isocyanate geeignet. Diese weisen eine hohe Reaktivität auf und eine schnelle Umsetzungsgeschwindigkeit im Klebstoff.

[0070] Als Polyole für die Synthese des PU-Prepolymeren können dabei eine Vielzahl von höhermolekularen Polyhydroxyverbindungen verwendet werden. Als Polyole eignen sich vorzugsweise Polyhydroxyverbindungen mit zwei bzw. drei Hydroxylgruppen pro Molekül im Molekulargewichts-Bereich von 200 bis 4000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 400 bis 2000 g/mol. Beispiele sind di- und/oder trifunktionelle Polypropylenglykole, es können auch statistische und/oder Blockcopolymere des Ethylenoxids und Propylenoxids eingesetzt werden. Eine weitere Gruppe von einzusetzenden Polyethern sind die Polytetramethylenglykole (Poly(oxytetramethylen)glycol, Poly-THF), die z.B. durch die saure Polymerisation von Tetrahydrofuran hergestellt werden.

[0071] Weiterhin sind als Polyole solche Polyester geeignet, die durch Kondensation von Di- bzw. Tricarbonsäuren, wie z.B. Adipinsäure, Sebacinsäure, Glutarsäure, Azelainsäure, Korksäure, Undecandisäure, Dodecandisäure, 3,3-Dimethyl-glutarsäure, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Hexahydrophthalsäure, oder deren Mischungen mit niedermolekularen Diolen bzw. Triolen wie z.B. Ethylenglycol, Propylenglycol, Diethylenglycol, Triethylenglycol, Dipropylenglycol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,8-Octandiol, 1,10-Decandiol, 1,12-Dodecandiol, Dimerfettalkohol, Glycerin, Trimethylolpropan oder deren Mischungen hergestellt werden können. Eine weitere Gruppe der erfindungsgemäss einzusetzenden Polyole sind die Polyester auf der Basis von ϵ -Caprolacton, auch Polycaprolactone genannt. Dabei soll das Molekulargewicht solcher Polyesterpolyole unter 2000 g/mol betragen.

[0072] Es können aber auch Polyesterpolyole oleochemischer Herkunft verwendet werden. Derartige Polyesterpolyole können beispielsweise durch vollständige Ringöffnung von epoxidierten Triglyceriden eines wenigstens teilweise olefinisch ungesättigte Fettsäure-enthaltenden Fettgemisches mit einem oder mehreren Alkoholen mit 1 bis 12 C-Atomen und anschließender partieller Umesterung der Triglycerid-Derivate zu Alkylesterpolyolen mit 1 bis 12 C-Atomen im Alkylrest hergestellt werden. Weitere geeignete Polyole sind Polycarbonat-Polyole, Dimerdiole sowie Rizinusöl und dessen Derivate. Auch die Hydroxy-funktionellen Polybutadiene, wie sie z.B. unter dem Handelsnamen Poly-bd erhältlich sind, können für die erfindungsgemässen Zusammensetzungen als Polyole eingesetzt werden.

[0073] Weiterhin eignen sich als Polyole lineare und/oder schwach verzweigte Acrylester-Copolymer-Polyole, die beispielsweise durch die radikalische Copolymerisation von Acrylsäureestern, bzw. Methacrylsäureestern mit Hydroxyfunktionellen Acrylsäure- und/oder Methacrylsäure-Verbindungen wie Hydroxyethyl(meth)acrylat oder Hydroxypropyl(meth)acrylat hergestellt werden können. Wegen dieser Herstellungsweise sind die Hydroxylgruppen bei diesen Polyolen in der Regel statistisch verteilt, so dass es sich hierbei entweder um lineare oder schwach verzweigte Polyole mit einer durchschnittlichen OH-Funktionalität handelt. Obwohl für die Polyole die difunktionellen Verbindungen bevorzugt sind, können auch, zumindest in untergeordneten Mengen, höherfunktionelle Polyole verwendet werden.

[0074] Die Polyole sollen bevorzugt überwiegend flüssig sein. Das Molekulargewicht soll allgemein unter 2000 g/mol betragen insbesondere unter 1200 g/mol. Dabei ist es bevorzugt, wenn Diole eingesetzt werden oder Mischungen derselben. Es können auch Anteile von höherfunktionellen Triolen eingesetzt werden. Eine besondere Ausführungsform setzt Polyetherdiole oder Polyalkyldiole ein mit einem Molekulargewicht < 2000 g/mol. Eine andere Ausführungsform

setzt zusätzlich bis zu 25 Gew.-% von dreiwertigen Alkoholen ein, insbesondere oleochemische Polyole oder Polyether.

[0075] Die Umsetzung der monomeren Diisocyanate mit den Polyolen erfolgt dabei in an sich bekannter Weise, ggf. unter Zusatz von aprotischen Lösungsmitteln. Um die Bildung höherer Oligomere zu vermeiden, ist es vorteilhaft ein Überschuss an Diisocyanaten im Verhältnis zu den Diolen einzusetzen. Die Bildung von höher verzweigten Prepolymeren soll weitgehend vermieden werden.

[0076] In einer Ausführungsform kann nach Abschluss der Reaktion das Umsetzungsprodukt möglichst weitgehend von monomerem Diisocyanat befreit werden. Der Reinigungsschritt kann nach an sich bekannten Verfahren erfolgen. Beispielsweise kann das monomere Isocyanat durch selektive Extraktion, beispielsweise unter Verwendung von überkritischem Kohlendioxid oder anderen überkritischen aprotischen Lösungsmitteln, entfernt werden. Bevorzugt kann bei der Verwendung von flüchtigen monomeren Diisocyanaten, wie TDI, TMXDI, IPDI, XDI, MDI, das überschüssige monomere Diisocyanat destillativ aus dem Reaktionsgemisch entfernt werden. Hierzu erfolgt die Destillation vorzugsweise im Vakuum mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers oder eines Dünnschichtverdampfers. Derartige Destillationsverfahren sind in der Literatur beschrieben.

[0077] Die erfindungsgemäss verwendeten Polyurethan-Klebstoffe können weiterhin Hilfsstoffe enthalten, die im Falle von 2K-Klebstoffen ganz oder teilweise der Polyolkomponente zugemischt werden, bei 1K-Klebstoffen sind sie den Prepolymeren beigemischt.

[0078] Darunter werden Stoffe verstanden, die in der Regel zugesetzt werden, um die Eigenschaften der wesentlichen Komponenten in gewünschter Richtung zu verändern, z.B. deren Verarbeitbarkeit, Lagerfähigkeit und auch Gebrauchseigenschaften dem konkreten Anwendungsgebiet anzupassen. Beispiele dafür sind fein verteilte Füllstoffe, Verlaufmittel, Entlüfter, Thixotropiermittel, Katalysatoren, Harze, Alterungsschutzmittel, Stabilisatoren, Farbstoffe, Haftvermittler und Netzmittel.

[0079] Wenn das Polyurethanprepolymer überwiegend aus Polyetherbausteinen aufgebaut ist, sind hauptsächlich Antioxidantien, ggf. in Kombination mit UV-Schutzmitteln, notwendig. Bestehen wesentliche Bestandteile des Polyurethanprepolymers aus Polyesterbausteinen, werden vorzugsweise Hydrolyse-Stabilisatoren, z.B. vom Carbodiimid-Typ, eingesetzt.

[0080] Die Auswahl dieser Stabilisatoren richtet sich zum einen nach den Hauptkomponenten der Zusammensetzung und zum anderen nach den Applikationsbedingungen sowie den zu erwartenden Belastungen des ausgehärteten Produktes.

[0081] Das PU-Prepolymere kann zusätzlich ein Harz enthalten. Dabei handelt es sich um flüssige bis feste organische Produkte, für die eine mehr oder weniger breite Verteilung der relativen Molmasse charakteristisch ist. Sie weisen meistens eine amorphe Struktur auf. Es können die bekannten Harze verwendet werden, seien sie natürlichen oder synthetischen Ursprungs. Die natürlichen Harze können so wohl pflanzlicher als auch tierischer Herkunft sein. Beispiele dafür sind Schellack und Kolophonharze, wie Tallharz, Balsamharz oder Wurzelharz. Nicht nur die natürlichen Harze, sondern auch deren Derivate sind geeignet, wie hydrierte, veresterte oder neutralisierte Harze. Die synthetischen Harze werden im Allgemeinen durch Polymerisation oder Polykondensation gewonnen. Beispiele dafür sind Hamstoff-, Melamin-, Kohlenwasserstoff-, Terpen-, Cumaron/Inden-, Furan-, Aldehyd-, Keton-, Keton-/Aldehyd-, Phenol-, Alkyd-, Glycerinester-, Polyester-, Epoxid-, Polyamid- und Isocyanat-Harze. Diese Harze können mit Isocyanaten reaktive Gruppen enthalten, oder sie weisen keine solchen Gruppen auf.

[0082] Aus den PU-Prepolymeren können Klebstoffe formuliert werden. Dabei ist es möglich, 1K-PU-Klebstoffe herzustellen, wobei diese dann 95,5 bis 70 Gew.-% des erfindungsgemäss geeigneten NCO-Gruppen-haltigen Polyurethanprepolymers enthalten, sowie 0,5 bis 30 Gew.-% trocknende und/oder halbtrocknende Öle. Gegebenenfalls können in diesen 1K-PU-Klebstoffen noch bis zu 25 Gew.-% Additive und Hilfsstoffe enthalten sein. Insbesondere ist es zweckmäßig, wenn 0,01 bis 2 % Katalysatoren enthalten sind, wobei Katalysatoren für die Polyurethanreaktion enthalten sein können, sowie zusätzlich Katalysatoren für eine Vernetzungsreaktion der trocknenden oder halbtrocknenden Öle.

[0083] In einer bevorzugten Ausführungsform sind 2 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Prepolymer, trocknende Öle enthalten.

[0084] Weiterhin können aus den erfindungsgemäss geeigneten PU-Prepolymeren mit NCO-Gruppen zusammen mit den trocknenden Ölen auch 2K-PU-Klebstoffe formuliert werden. Dabei können gegebenenfalls bis zu 25 Gew.-% Additive und Hilfsstoffe in der NCO-reaktiven PU-Prepolymerkomponente enthalten sein, insbesondere werden diese aber der OH-Gruppen-haltigen Komponente zugesetzt.

[0085] Die Menge der OH-Gruppen-haltigen Komponente soll bis zu 50 Gew.-% bezogen auf das PU-Prepolymer betragen, wobei ein NCO: OH-Verhältnis gewählt wird, das einen geringen Überschuss an Isocyanatgruppen aufweist. Beispielsweise soll das NCO:OH-Verhältnis von 1,2 bis 2, insbesondere von 1,05 bis 1,5 betragen. Diese zwei Komponenten werden bis zur Anwendung getrennt gelagert und unmittelbar vor Anwendung gemischt und dann als Klebstoff angewendet.

[0086] Als OH-Gruppen-haltige Komponente können flüssige Polyole mit einer Funktionalität von 2 bis 5 ausgewählt werden. Es kann sich um einen oder mehrere der oben aufgeführten Polyole handeln. Dabei kann das Molekulargewicht jedoch höher liegen, es kann beispielsweise bis 10000 g/mol betragen. Bevorzugt weisen diese Polyole eine Funktio-

nalität über zwei auf und erhöhen gegebenenfalls die Vernetzungsdichte. Ebenfalls können OH-Gruppen-haltige Harze in dieser Komponente enthalten sein. Die entsprechenden funktionellen Gruppen sind bei der Menge der Isocyanatgruppen zu berücksichtigen.

[0087] Die Viskosität des erfindungsgemässen Klebstoffs soll zwischen 100 bis 100000 mPas betragen (gemessen nach EN ISO 2555, Brookfield-Viskosimeter) gemessen bei Applikationstemperatur. Diese soll insbesondere zwischen 15 und 40 °C liegen, insbesondere soll diese Viskosität bei Raumtemperatur (20-30 °C) vor liegen.

[0088] Die erfindungsgemässen PU-Klebstoffe können auf verschiedene Substrate aufgetragen werden. Durch die niedrige Viskosität können sie bei Raumtemperatur verarbeitet werden. Sie fließen gut an das Substrat an und können in dünner Schicht appliziert werden. Die Klebstoffe vernetzen durch Luftfeuchtigkeit oder durch die OH-Gruppen-haltige zweite Komponente. Dabei kann die Vernetzung durch erhöhte Temperatur beschleunigt werden.

[0089] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens wird durch die kontrahierte umschließende flexible Hülle ein Druck von $\geq 0,1$ bar bis ≤ 2 bar auf das zusammengefügte erste und zweite Bauteil ausgeübt. Vorzugsweise liegt der Druck in einem Bereich von $\geq 0,5$ bar bis ≤ 1 bar. Dieses ist ausreichend, um eine Klebeverbindung zu fixieren.

[0090] In einer weiteren Ausführungsform des erfindungsgemässen Verfahrens werden durch die umschließende flexible Hülle mehrere zusammengefügte erste und zweite Bauteile umschlossen und nach der Einwirkung des äußeren Reizes wird die kontrahierte umschließende flexible Hülle in einzelne Pakete mit jeweils einem zusammengefügtem ersten und zweiten Bauteil portioniert. Dieses hat den Vorteil, dass bei der Verwendung des Verfahrens nicht jedes zusammengefügte Bauteil einzeln in der Vorrichtung kontrahiert wird, sondern mehrere zusammengefügte Bauteile gleichzeitig kontrahiert werden können. Um die mehreren zusammengefügten Bauteile voneinander zu trennen, wird eine Trennvorrichtung wie beispielsweise eine Schneide verwendet, die nach jedem zusammengefügten Bauteil die kontrahierte umschließende flexible Hülle durchtrennt.

[0091] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein zusammengefügtes Bauteil, erhältlich durch ein erfindungsgemässes Verfahren, wobei eine umschließende flexible Hülle zumindest teilweise das zusammengefügte Bauteil umschließt und ein Druck zumindest teilweise auf zwischen einem ersten und zweiten Bauteil befindlichen Klebstoff einwirkt. Einzelheiten wurden bereits im Zusammenhang mit dem erfindungsgemässen Verfahren geschildert, so dass zur Vermeidung von Wiederholungen hierauf Bezug genommen wird.

[0092] In einer Ausführungsform des erfindungsgemässen Bauteils ist das zusammengefügte Bauteil eine Fußbekleidung. Insbesondere kann die Fußbekleidung ein Schuh oder ein Stiefel sein.

[0093] Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf die anliegenden Zeichnungen anhand einer bevorzugten Ausführungsform näher erläutert. Es zeigen:

FIG. 1 ein erstes und ein zweites Bauteil

FIG. 2 ein erstes und ein zweites Bauteil, auf denen ein Klebstoff aufgetragen wurde

FIG. 3 ein erste und das zweite Bauteil, die zusammengefügt sind

FIG. 4 eine umschließende flexible Hülle, welche die zusammengefügten Bauteile umschließt

FIG. 5 ein zusammengesetztes Bauteil, das von einer einteiligen kontrahierten umschließenden flexiblen Hülle umgeben ist

FIG. 6 ein zusammengesetztes Bauteil, das von einer zweiteiligen kontrahierten umschließenden flexiblen Hülle umgeben ist

FIG. 7 eine Fußbekleidung, welche von einer kontrahierten umschließenden flexiblen Hülle umgeben ist

[0094] In FIG. 1 wird schematisch ein erstes 1 und ein zweites Bauteil 2 gezeigt, welche zusammengefügt werden sollen. Das erste 1 und das zweite Bauteil 2 werden für die weitere Behandlung bereitgestellt.

[0095] Ein Klebstoff 3 wird in FIG. 2 auf einer sich jeweils gegenüberliegenden Seite des ersten 1 und das zweiten Bauteils 2 aufgetragen. Es ist auch denkbar, dass der Kleber entweder nur auf das erste 1 oder auf das zweite Bauteil 2 aufgetragen wird. Als Kleber wird bevorzugt ein Klebstoff auf Basis einer Polyurethan-Dispersion oder ein Polyurethan-Schmelzklebstoff verwendet.

[0096] In FIG. 3 ist erkennbar, wie das erste 1 und das zweite Bauteil 2 zusammengefügt worden sind und sie zumindest teilweise durch den Klebstoff 3 miteinander verbunden sind.

[0097] Gemäß der Erfindung wird in FIG. 4 ein zusammengefügtes Bauteil in eine umschließende flexible Hülle platziert. Diese umschließende flexible Hülle 4 ist in FIG. 5 einteilig ausgebildet und kann eine Vakuumverpackung, eine Schrumpffolie oder eine Folie sein. Die umschließende flexible Hülle 4 kann aus einem Thermoplast, beispielsweise Polyamid, Polyethylen, Polyolefine, PVDF, PVC, PTFE, und/oder aus einer Verbundfolie bestehen.

[0098] In einer nicht gezeigten Vorrichtung wird die umschließende flexible Hülle 4 durch einen äußeren Reiz kontrahiert, damit sich die umschließende flexible Hülle 4 um das zusammengesetzte Bauteil zieht. Ein äußerer Reiz besteht dabei aus einer Evakuierung der Luft in der umschließenden flexiblen Hülle 4 und/oder aus einer thermischen Behandlung der Außenseite der umschließenden flexiblen Hülle 4.

[0099] Eine kontrahierte einteilige umschließende flexible Hülle 4 ist in FIG. 5 dargestellt. Durch die Kontraktion der umschließenden flexiblen Hülle 4 wirkt ein Druck auf das erste 1 und das zweite Bauteil 2. Dabei wird ein ausreichender Druck erzeugt, um das erste 1 und das zweite Bauteil 2 zu fixieren. Ferner wird durch die umschließende flexible Hülle eine Vorrichtung zum Pressen des ersten 1 und des zweiten Bauteils 2 eingespart, da das zusammengesetzte Bauteil in der umschließenden flexiblen Hülle 4 verbleibt, und der Klebstoff 3 bis zum Entfernen der umschließenden flexiblen Hülle 4 eine ausreichend hohen Kohäsionsfestigkeit erreichen kann.

[0100] Durch die Kontraktion der umschließenden flexiblen Hülle 4 wird ein Druck von 0,1 bis 2 bar aufgebaut. Des Weiteren ist erkennbar, dass die Öffnung der umschließenden flexiblen Hülle 4 verschweißt worden ist, damit keine Umwelteinflüsse, beispielsweise Schmutzpartikel oder Luft, von außen in die umschließende flexible Hülle 4 gelangen können.

[0101] Eine mehrteilige kontrahierte umschließende flexible Hülle 4 ist in FIG. 6 dargestellt. Dieses hat den Vorteil, dass in der nicht beschriebenen und gezeigten Vorrichtung beispielsweise mehrere zusammengesetzte Bauteile gleichzeitig einem äußeren Reiz zugeführt werden können. Anschließend können die zusammengesetzten Bauteile mit Hilfe einer Trennvorrichtung in der Vorrichtung, beispielsweise einer Schneide, in einzelne Pakete mit jeweils einem zusammengefügte ersten 1 und zweiten Bauteil 2 portioniert werden. Auch bei einer mehrteiligen kontrahierten umschließenden flexiblen Hülle 4 wirkt ein Druck auf das erste 1 und zweite Bauteil 2, so dass der Klebstoff 3 eine ausreichend hohe Kohäsionskraft erreichen kann.

[0102] Ein Beispiel für die Verwendung des Verfahrens ist in FIG. 7 dargestellt. Bei einer Fußbekleidung 5 wurde auf dem Schaft eine Sohle aufgeklebt. Es ist erkennbar, wie sich die kontrahierte umschließende flexible Hülle 4 um die Fußbekleidung 5 gezogen hat. Dadurch wirkt ein ausreichender Druck auf den Schaft und die Sohle ein, so dass der Klebstoff 3 eine ausreichende Kohäsionskraft erreichen kann. Es kann somit auf eine Vorrichtung zum Pressen und der damit verbundenen Wartezeit verzichtet werden. Des Weiteren kann die Fußbekleidung 5 in der umschließenden flexiblen Hülle 4 ausgeliefert werden, so dass auf eine Umverpackung verzichtet werden kann.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Zusammenfügen von mindestens zwei Bauteilen (1, 2), umfassend die Schritte:

Bereitstellen eines ersten (1) und eines zweiten Bauteils (2);
Auftragen eines Klebstoffs (3) auf das erste (1) und/oder zweite Bauteil (2);
Zusammenfügen des ersten (1) und zweiten Bauteils (2), wobei das erste (1) und zweite Bauteil (2) zumindest teilweise durch den Klebstoff (3) miteinander verbunden sind;
Ausüben von Druck auf das erste (1) und zweite Bauteil (2), wobei der Druck zumindest teilweise auf den zwischen dem ersten (1) und zweiten Bauteil (2) befindlichen Klebstoff (3) wirkt,

wobei das Ausüben von Druck derart erfolgt, dass eine das erste (1) und zweite Bauteil (2) zumindest teilweise umschließende flexible Hülle (4) durch einen äußeren Reiz kontrahiert und wobei der äußere Reiz auf einer thermischen Behandlung und/oder auf einer Evakuierung der umschließenden flexiblen Hülle (4) beruht.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei das erste Bauteil (1) eine Schuhsohle umfasst und das zweite Bauteil (2) einen Schuhschaft umfasst.

3. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als umschließende flexible Hülle (4) eine Vakuumverpackung verwendet wird.

4. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei als umschließende flexible Hülle (4) eine Schrumpffolie, Schrumpfhäube und/oder ein Schrumpfschlauch verwendet wird.

5. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Klebstoff (3) eine wässrige Polyurethan-Dispersion umfasst.

6. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Klebstoff (3) einen Polyurethan-Schmelzklebstoff umfasst.

7. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei der Klebstoff (3) ein Feuchtigkeit-härtender 1K-PU-Klebstoff oder ein 2K-PU-Klebstoff ist.

8. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei durch die kontrahierte umschließende flexible Hülle (4) ein Druck von $\geq 0,1$ bar bis ≤ 2 bar auf das zusammengefügte erste (1) und zweite Bauteil (2) ausgeübt wird.

9. Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei durch die umschließende flexible Hülle (4) mehrere zusammengefügte erste (1) und zweite Bauteile (2) umschlossen werden, und nach der Einwirkung des äußeren Reizes die kontrahierte umschließende flexible Hülle (4) in einzelne Pakete mit jeweils einem zusammengefügtem ersten (1) und zweiten Bauteil (2) portioniert wird.

5 10. Zusammengefügt Bauteil, erhältlich durch ein Verfahren gemäß Anspruch 1, wobei eine umschließende flexible Hülle (4) zumindest teilweise das zusammengefügte Bauteil umschließt und ein Druck zumindest teilweise auf zwischen einem ersten (1) und zweiten Bauteil (2) befindlichen Klebstoff (3) einwirkt.

10 11. Zusammengefügt Bauteil gemäß Anspruch 9, wobei das zusammengefügte Bauteil eine Fußbekleidung (5) ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

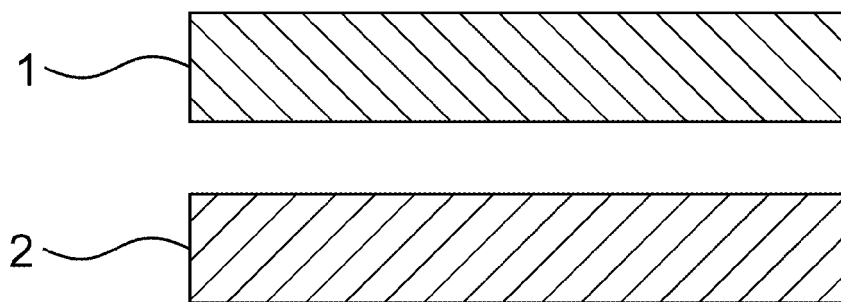


FIG. 1

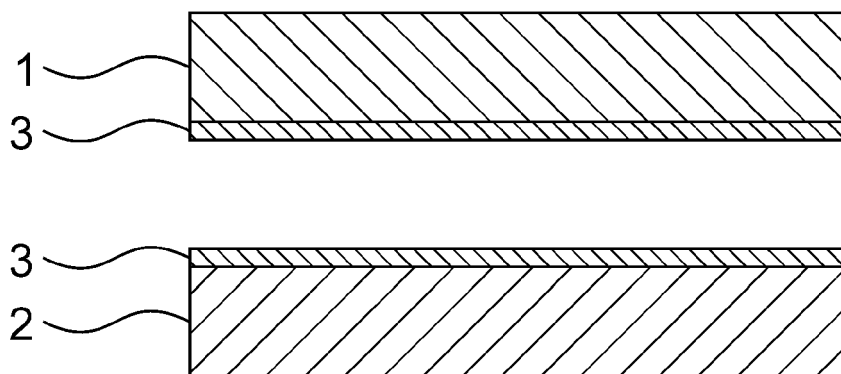


FIG. 2

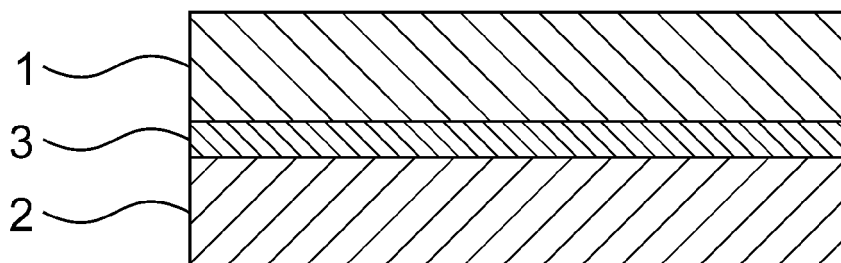


FIG. 3

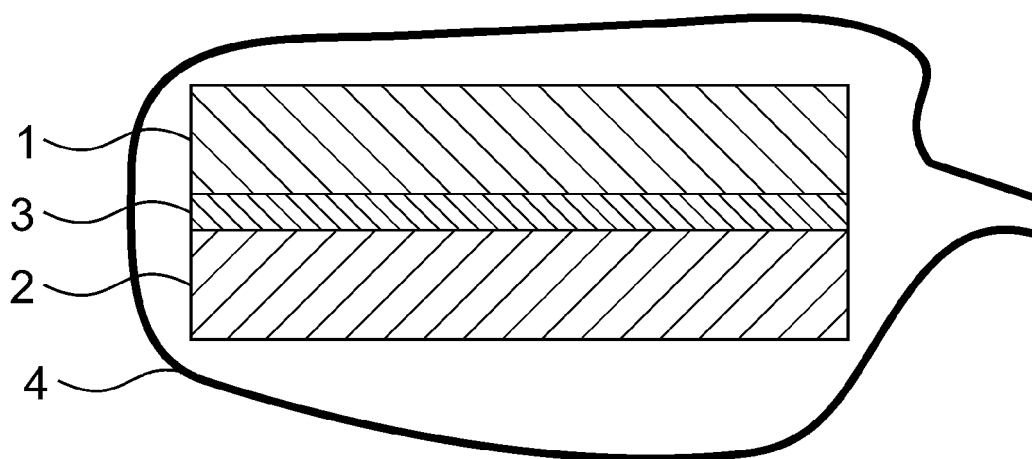


FIG. 4

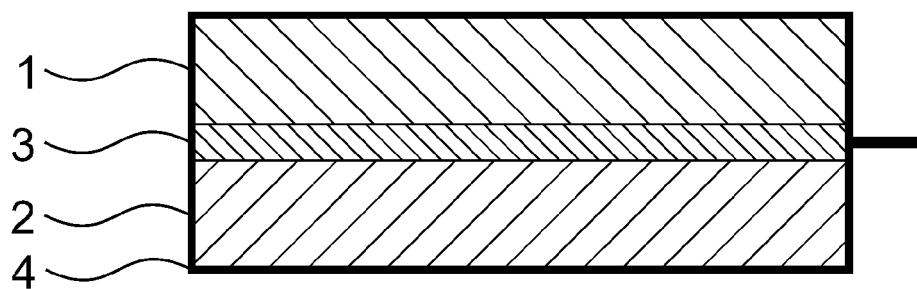


FIG. 5

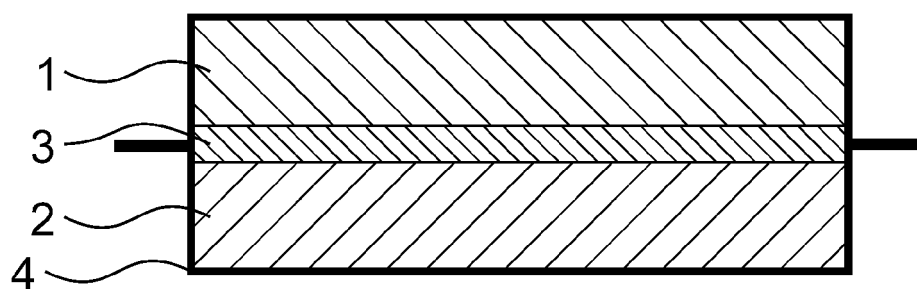


FIG. 6

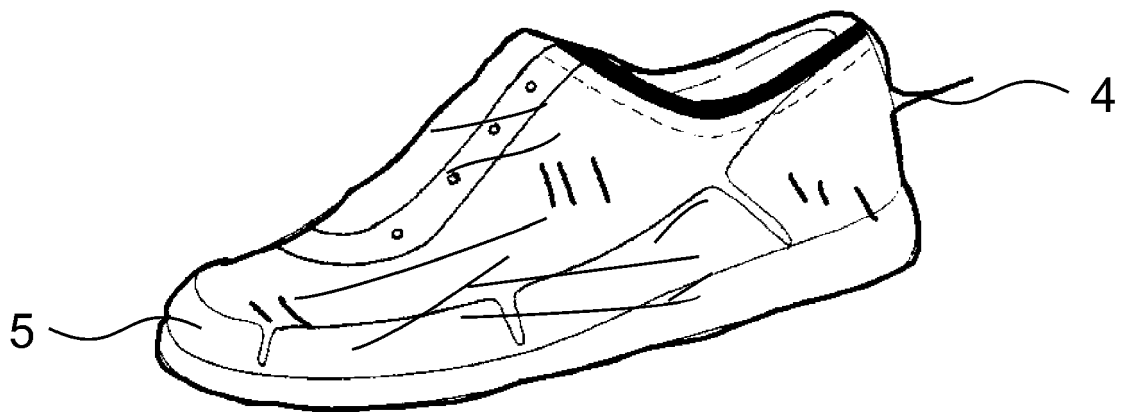


FIG. 7



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 10 16 2951

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
X	US 2 317 151 A (MACDONALD KENNETH W) 20. April 1943 (1943-04-20) * Seite 1, Spalte 1 - Seite 2, Spalte 2; Abbildungen *	1-3,5-11	INV. A43B9/12 A43D25/07 B65D71/08
X	US 3 512 197 A (CARR HAROLD S SR) 19. Mai 1970 (1970-05-19) * Spalte 4 - Spalte 5; Abbildungen *	1-3,5-11	
X	WO 2008/122874 A1 (ALC FLENCO S R L [IT]; SAURWEIN RAFFAELE [CH] ALC FLENCO GROUP S R L []) 16. Oktober 2008 (2008-10-16) * Seite 9, Zeile 7 - Seite 10, Zeile 18; Abbildung 2 *	1,2,5-11	
X	DE 20 2005 001201 U1 (LEIBROCK IM UND EXP GMBH [DE]) 19. Mai 2005 (2005-05-19) * Absatz [0058] - Absatz [0059]; Abbildungen 6-7 *	1,2,5-11	
X	FR 2 150 625 A1 (PRODEF [FR]) 13. April 1973 (1973-04-13) * Seite 2 - Seite 3; Abbildungen *	1,4-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC)
X	FR 2 148 955 A5 (ESTIC ROBERT) 23. März 1973 (1973-03-23) * Seite 2; Abbildungen *	1,4-10	A43B A43D B65D B32B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 22. Oktober 2010	Prüfer Herry, Manuel
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 10 16 2951

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

22-10-2010

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 2317151 A	20-04-1943	KEINE	
US 3512197 A	19-05-1970	KEINE	
WO 2008122874 A1	16-10-2008	EP 2155011 A1	24-02-2010
DE 202005001201 U1	19-05-2005	KEINE	
FR 2150625 A1	13-04-1973	KEINE	
FR 2148955 A5	23-03-1973	KEINE	

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

IN DER BESCHREIBUNG AUFGEFÜHRTE DOKUMENTE

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

In der Beschreibung aufgeführte Patentdokumente

- DE 19809077 A1 [0004]
- DE 1770245 A [0030]
- DE 1570540 A [0030]
- DE 3717060 A [0030]
- DE 1770591 A [0037]
- DE 1918504 A [0037]
- DE 1902931 A [0037]
- EP 0916647 A [0039]
- DE 2446440 A [0039]

In der Beschreibung aufgeführte Nicht-Patentliteratur

- *J. Prakt. Chem.*, 1994, vol. 336, 185-200 [0028]
- Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie. Verlag Chemie, vol. 19, 31-38 [0042]
- Erweiterungs- und Folgebände. **HOUBEN-WEYL.** Methoden der organischen Chemie. Thieme, 1987, vol. E20, 1671-1682 [0048]