



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2005 004 299 A1** 2006.08.03

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2005 004 299.6**

(22) Anmeldetag: **28.01.2005**

(43) Offenlegungstag: **03.08.2006**

(51) Int Cl.⁸: **C09D 175/04** (2006.01)

C09D 133/10 (2006.01)

D06M 15/564 (2006.01)

D06M 17/10 (2006.01)

C14C 9/00 (2006.01)

C09K 3/18 (2006.01)

(71) Anmelder:

BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

(72) Erfinder:

**Staudt-Bickel, Claudia, Prof. Dr., 69120
Heidelberg, DE; Goedel, Werner A., Prof. Dr.,
89081 Ulm, DE; Weidl, Christian Hubert, Dr., 68167
Mannheim, DE; Schmitt, Michael, Dr., 67549
Worms, DE; Weigel, Tanja, 67433 Neustadt, DE;
Detzel, Meike, 67366 Weingarten, DE; Nußbaum,
Ina, 67157 Wachenheim, DE**

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten**

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten, umfassend die folgenden Schritte:

(a) Beschichten von mindestens einer äußeren Oberfläche mit einer Mischung, enthaltend

(A) mindestens ein organisches Polymer,

(B) mindestens ein anorganisches oder organisches nano- oder mikropartikuläres Material,

(b) gegebenenfalls Fixieren,

(c) Behandlung des beschichteten und gegebenenfalls fixierten flexiblen Substrats mit mindestens einer sauren Substanz oder mindestens einem organischen Lösungsmittel.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Beschichten von mindestens einer äußeren Oberfläche mit einer Mischung, enthaltend
 - (A) mindestens ein organisches Polymer,
 - (B) mindestens ein anorganisches oder organisches nano- oder mikropartikuläres Material,
- (b) gegebenenfalls Fixieren,
- (c) Behandlung des beschichteten und gegebenenfalls fixierten flexiblen Substrats mit mindestens einer sauren Substanz oder mindestens einem organischen Lösungsmittel.

[0002] Weiterhin betrifft die vorliegende Erfindung erfindungsgemäß behandelte flexible Substrate sowie die Verwendung erfindungsgemäß behandelter Substrate.

Stand der Technik

[0003] Auf Textilien auflaminierte Membranen aus beispielsweise Polytetrafluorethylen (PTFE) oder Polyethylen werden verwendet, um wind- und wasserdichte Textilien herzustellen. Derartig ausgerüstete Textilien sind aber noch verbesserungsfähig, was Gasaustauschrate, mechanische Stabilität und den Griff betrifft, der vielfach als plastikartig und wenig hautsympathisch empfunden wird.

[0004] Aus US 3,496,042 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man zwei Textilien flächig miteinander verklebt, indem man die einander zugewandten Flächen mit einem NaCl-haltigen Polyurethanklebstoff bestreicht, kontaktiert und anschließend fixiert. Anschließend taucht man die flächig verklebten Textilien in Wasser, um das NaCl wieder herauszulösen. Es handelt sich also um ein Verfahren zum Verkleben von Textilien. Die offenbarten verklebten Textil sind in der Regel nicht für körpernahe Anwendungen in der Oberbekleidung (wie z.B. Hemden) geeignet.

[0005] Aus EP-A 0 523 806 ist bekannt, dass man Gewebe dadurch dampfdurchlässig und wasserfest ausrüsten kann, dass man sie auf einer Seite mit einem porösen Polyurethanfilm beschichtet. Der Polyurethanfilm enthält anorganische feine Partikel mit einem mittleren Durchmesser nicht über 0,1 µm. Die Beschichtung ist jedoch hydrophil, was in einigen Fällen bezüglich der Wasserdichtigkeit von Nachteil sein kann (Seite 4, Zeile 29–30). Die Beschichtung wird ferner in mehreren Schritten aufgebracht und anschließend noch gereckt, was einen erhöhten Aufwand bedeutet.

[0006] Aus WO 98/44025 sind verstreckte Filme bekannt, die beispielsweise aus Propylen-Ethylen-Copolymeren bestehen können und die – mit beispielsweise CaCO_3 gefüllt – gute Wasserbarriereigenschaften aufweisen können. Mit derartigen Filmen laminierte Textilien weisen jedoch einen typischen plastikartigen Griff auf, der vielfach als unangenehm empfunden wird.

Aufgabenstellung

[0007] Es bestand also die Aufgabe, behandelte flexible Substrate bereit zu stellen, welche die aus dem Stand der Technik bekannten Nachteile vermeiden. Es bestand weiterhin die Aufgabe, ein Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten bereit zu stellen. Es bestand weiterhin die Aufgabe, Verwendungen für behandelte flexible Substrate bereit zu stellen.

[0008] Demgemäß wurde das eingangs definierte Verfahren gefunden.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren geht aus von mindestens einem flexiblen Substrat.

[0010] Flexible Substrate im Sinne der vorliegenden Erfindung sind solche fadenförmig oder vorzugsweise flächig ausgestalteten Substrate, die man manuell wiederholt biegen kann, ohne dass sie brechen. Bevorzugte flexible Substrate sind Textilien, Leder und Lederimitate.

[0011] Unter Textilien bzw. textilen Substraten sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilfasern, textile Halb- und Fertigfabrikate und daraus hergestellte Fertigwaren zu verstehen, die neben Textilien für die Bekleidungsindustrie beispielsweise auch Teppiche und andere Heimtextilien sowie technischen Zwecken dienende textile Gebilde umfassen. Dazu gehören auch ungeformte Gebilde wie beispielsweise Flocken, linienförmige Gebilde wie Bindfäden, Fäden, Game, Leinen, Schnüre, Seile, Zwirne sowie Körpergebilde wie bei-

spielsweise Filze, Gewebe, Gewirke, Vliesstoffe und Watten. Textilien können natürlichen Ursprungs sein, beispielsweise Baumwolle, Wolle oder Flachs, oder synthetisch, beispielsweise Polyamid, Polyester, modifiziertem Polyester, Polyesterischgewebe, Polyamidischgewebe, Polyacrylnitril, Triacetat, Acetat, Polycarbonat, Polypropylen, Polyvinylchlorid, Polyesterischmikrofasern und Glasfasergewebe.

[0012] Unter Leder ist im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorgegerbtes, gegerbtes und gegebenenfalls nachgegerbtes Leder oder entsprechend bearbeitetes synthetisches Austauschmaterial zu verstehen, was während mindestens eines Gerbschritts bereits mit mindestens einem Farbstoff behandelt worden sein kann. Leder im Rahmen der vorliegenden Erfindung kann bereits hydrophobiert bzw. gefettet sein.

[0013] Bei Lederimitaten handelt es sich beispielsweise um Fasergebilde wie beispielsweise wovens und non-wovens, die mit Hilfe von Bindemitteln gebunden sind. Beispielhaft seien Fasergebilde aus gegerbten Lederfasern, z. B. von Schleifabfällen und/oder Falzspänen genannt, wie sie bei der Lederherstellung anfallen.

[0014] Besonders bevorzugt behandelt man im Rahmen der vorliegenden Erfindung Textilien.

[0015] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man einlagiges flexibles Substrat, also kein Substrat, welches als Verbund von zwei verschiedenen flexiblen Substraten ausgestaltet ist.

[0016] Das erfindungsgemäße Verfahren umfasst mehrere Schritte.

[0017] In Schritt (a) beschichtet man mindestens eine äußere Oberfläche von flexiblem Substrat mit einer Mischung, enthaltend

- (A) mindestens ein organisches Polymer und
- mindestens ein anorganisches oder organisches nano- oder mikropartikuläres Material.

[0018] Unter äußeren Oberflächen von flexiblem Substrat werden im Rahmen der vorliegenden Erfindung beispielsweise solche Oberflächen verstanden, die überwiegend nicht fest mit weiterem flexiblen Substrat verbunden sind, wobei unter fest verbunden beispielsweise verklebt zu verstehen ist. Es handelt sich unter äußeren Oberflächen also vielfach um solche Oberflächen, die beispielsweise mit der Umwelt Kontakt haben. Im Falle von erfindungsgemäß behandelten Kleidungsstücken beispielsweise aus Textil oder Leder kann es sich bei äußeren Oberflächen also um solche Oberflächen handeln, die beispielsweise auf der Außenseite des betreffenden Kleidungsstücks liegen oder aber auf der Haut des Trägers.

[0019] Bei erfindungsgemäß zum Einsatz kommender Mischung handelt es sich um eine bei Beschichtungstemperatur flüssige Mischung.

[0020] Beispielsweise kann es sich um eine Schmelze handeln, in der organisches Polymer (A) in geschmolzener Form vorliegt, organisches bzw. anorganisches nanopartikuläres oder mikropartikuläres Material (B) hingegen in nicht geschmolzener Form.

[0021] Bei erfindungsgemäß zum Einsatz kommender Mischung handelt es sich vorzugsweise um eine Paste, Emulsion, Dispersion, Lösung oder Suspension, die neben

- (A) mindestens einem organischen Polymer und
- (B) mindestens einem organischen oder anorganischen nanopartikulären oder mikropartikulären Material

noch mindestens eine Substanz enthält, die bei Beschichtungstemperaturtemperatur flüssig ist. Beispielhaft seien organische Lösungsmittel und bevorzugt Wasser genannt. Bevorzugt handelt es sich bei erfindungsgemäß zur Beschichtungstemperatur eingesetzten Mischungen um wässrige Dispersionen, wässrige Emulsionen, wässrige Lösungen und besonders bevorzugt um Pasten auf Wasserbasis.

[0022] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat erfindungsgemäß bei der Beschichtungstemperatur zum Einsatz kommende Mischung eine dynamische Viskosität von über 50 bis 200 dPa·s, bestimmt bei 23°C, bevorzugt im Bereich von 60 bis 180 dPa·s. Dynamische Viskositäten lassen sich beispielsweise mit einem Brookfield-Viscosimeter bestimmen.

[0023] Organische Polymere (A) können beliebige organische Polymere sein und schließen jeweils Copolymere mit ein. Beispielhaft seien genannt: Estergruppenhaltige Polymere, Amidgruppenhaltige Polymere, Ethergruppenhaltige Polymere, Urethangruppenhaltige Polymere, wobei Estergruppen, Ethergruppen, Amidgruppen bzw. Urethangruppen Bestandteil der Hauptkette sein können oder Seitenketten bilden können. Be-

vorzuzugte organische Polymere sind Polyurethane und Polyacrylate, insbesondere anionische Polyurethane.

[0024] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschichtet man in Schritt (a) flexibles Substrat mit mindestens einem Polymer (A), ausgewählt aus vorzugsweise anionischen Polyurethanen, (Co)polymeren von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylestern und Copolymeren von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylestern mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung.

[0025] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält in Schritt (a) eingesetzte Mischung zwei oder mehr verschiedene organische Polymere (A), beispielsweise zwei verschiedene Polyurethane oder zwei verschiedene (Co)polymere von (Co)polymeren von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylestern oder ein Polyurethan und ein (Co)polymer von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylester.

[0026] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung hat in Schritt (a) eingesetztes Polymer (A) eine dynamische Viskosität im Bereich von 1 bis 300 mPa·s, bevorzugt 5 bis 100 mPa·s, gemessen bei 25°C.

[0027] Anionische Polyurethane im Sinne der vorliegenden Erfindung sind beispielsweise erhältlich durch Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen oder vorzugsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanaten mit einem oder mehreren Polyesterdiolen.

[0028] Geeignete aromatische Diisocyanate sind beispielsweise 2,4-Toluyldiisocyanat und 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat (2,4'-MDI). Geeignete aliphatische Diisocyanate sind beispielsweise Hexamethyldiisocyanat und Dodecamethyldiisocyanat.

[0029] Geeignete cycloaliphatische Diisocyanate sind beispielsweise 2,4'-Methylenbis(cyclohexyl)diisocyanat, 4-Methyl-cyclohexan-1,3-diisocyanat (H-TDI), Isophorondiisocyanat (IPDI) und Bis-4,4'-cyclohexylmethyldiisocyanat.

[0030] Geeignete Polyesterdirole sind erhältlich durch Polykondensation von einem oder mehreren vorzugsweise aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen und einer oder mehreren aromatischen oder vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäuren.

[0031] Als aliphatische Dirole kommen beispielsweise in Betracht: Ethylenglykol, 1,3-Propandiol, 1,4-Butandiol, 1,6-Hexandiol, 1,12-Dodecandiol, Propylenglykol (1,2-Propandiol), Butylenglykol (1,2-Butandiol), Neopentylglykol.

[0032] Als cycloaliphatische Dirole kommen beispielsweise in Betracht: cis-1,4-Cyclohexandimethanol, trans-1,4-Cyclohexandimethanol, cis-1,3-Cyclohexandimethanol, trans-1,3-Cyclohexandimethanol.

[0033] Als aromatische Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Terephthalsäure, Phthalsäure und insbesondere Isophthalsäure in Betracht.

[0034] Als aliphatische Dicarbonsäuren kommen beispielsweise Bernsteinsäure, Glutarsäure und insbesondere Adipinsäure in Betracht.

[0035] Ganz besonders gut geeignete Polyesterdirole sind erhältlich beispielsweise durch Polykondensation von mindestens zwei verschiedenen aliphatischen oder cycloaliphatischen Diolen mit mindestens einer aromatischen oder vorzugsweise aliphatischen Dicarbonsäure, beispielsweise aus Isophthalsäure, Adipinsäure und 1,4-Cyclohexandimethanol oder aus Adipinsäure, Neopentylglykol und 1,6-Hexandiol.

[0036] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben besonders gut geeignete Polyesterdirole eine Säurezahl im Bereich von 0,1 bis 200 mg KOH/g Polyesterdiol, bestimmt nach DIN 53402.

[0037] In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben besonders gut geeignete Polyesterdirole eine Hydroxylzahl im Bereich von 10 bis 200 mg KOH/g Polyesterdiol, bestimmt nach DIN 53240.

[0038] (Co)polymere von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylestern und Copolymere von (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylestern mit mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung sind beispielsweise Blockcopolymere und vorzugsweise statistische Copolymere, die als Comonomere einpolymerisiert enthalten: 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% einen oder mehrere (Meth)acrylsäure- C_1 - C_{10} -Alkylester, bevorzugt (Meth)acrylsäure- C_4 - C_8 -Alkylester, beispielsweise (Meth)acrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäureethyl-

ester, (Meth)acrylsäure-n-propylester, (Meth)acrylsäure-iso-propylester, (Meth)acrylsäure-n-decylester, bevorzugt (Meth)acrylsäure-n-butylester, (Meth)acrylsäure-iso-butylester, (Meth)acrylsäure-n-hexylester, (Meth)acrylsäure-n-octylester, (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, besonders bevorzugt (Meth)acrylsäure-n-butylester und (Meth)acrylsäure-2-ethylhexylester, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% einer oder mehrerer ethylenisch ungesättigten Carbonsäure, beispielsweise Methacrylsäure oder insbesondere Acrylsäure, 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% mindestens einer weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindung, gewählt aus vinylaromatischen Verbindungen wie beispielsweise α -Methylstyrol, para-Methylstyrol, para-n-Butylstyrol und insbesondere Styrol, (Meth)acrylnitril, N-Methylol(meth)acrylamid, Vinylestern von aliphatischen Carbonsäuren, beispielsweise Vinylpropionat und insbesondere Vinylacetat.

[0039] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist organisches Polymer (A) aufgebaut aus 40 bis 95 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 90 Gew.-% mindestens einem (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylesters, bevorzugt Ethylacrylat, n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat, 0,1 bis 10 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 5 Gew.-% Methacrylsäure oder insbesondere Acrylsäure, und 0 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 40 Gew.-% mindestens einer ethylenisch ungesättigten Verbindung, insbesondere Styrol, Vinylacetat oder (Meth)acrylnitril.

[0040] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei einem Polymer (A) um ein selbstvernetzendes (Co)polymer, beispielsweise hergestellt aus einem oder mehreren (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylestern mit Acrylsäure und N-Methylol(meth)acrylamid.

[0041] In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man flexibles Substrat in Schritt (a) mit einer Mischung von mindestens zwei organischen Polymeren (A), enthaltend 40 bis 99,9 Gew.-% eines thermisch vernetzbaren Copolymers von (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylestern mit (Meth)acrylsäure und optional weiteren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, und 0,1 bis 60 Gew.-% anionischem Polyurethan, wobei Angaben in Gew.-% jeweils auf den Feststoffgehalt der betreffenden Mischung bezogen sind.

[0042] In Schritt (a) eingesetzte Mischung enthält weiterhin mindestens ein anorganisches oder organisches nano- oder mikropartikuläres Material (B).

[0043] Nano- oder mikropartikuläre anorganische oder organische Materialien im Sinne der vorliegenden Erfindung haben einen mittleren Partikeldurchmesser (Medianwert) im Bereich von 50 nm bis 50 μ m, bevorzugt bis 20 μ m, bestimmt beispielsweise durch Sedimentationsanalyse, wobei als Medianwert der D50%-Wert gilt. Geeignete Geräte zur Durchführung von Sedimentationsanalysen sind Sedigraphen, beispielsweise der Fa. Micrometrics.

[0044] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben organische nano- oder mikropartikuläre Materialien einen mittleren Partikeldurchmesser (Medianwert) im Bereich von 50 nm bis 100 nm.

[0045] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben anorganische nano- oder mikropartikuläre Materialien einen mittleren Partikeldurchmesser (Medianwert) im Bereich von 1 μ m bis 50 μ m, bevorzugt 2 μ m bis 20 μ m.

[0046] Nano- oder mikropartikuläre anorganische Materialien sind schlecht wasserlösliche Stoffe, beispielsweise solche mit einer Löslichkeit von weniger als 0,1 g/l bei Raumtemperatur, bevorzugt weniger als 0,05 g/l. Besonders gut geeignete nano- oder mikropartikuläre anorganische Materialien sind säurelösliche anorganische nano- oder mikropartikuläre Materialien wie MgO und insbesondere CaCO₃.

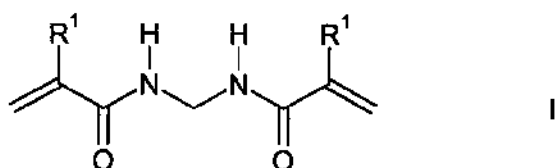
[0047] Nano- oder mikropartikuläre organische Materialien sind insbesondere schlecht lösliche organische Polymere, beispielsweise solche mit einer Löslichkeit bei Raumtemperatur von weniger als 0,5 g/l in Wasser bzw. dem in der Mischung von Schritt (a) eingesetzten Lösungsmittel.

[0048] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind organische nano- bzw. mikropartikuläre Materialien in Wasser bzw. dem in der Mischung von Schritt (a) eingesetzten Lösungsmittel weder löslich noch quellbar.

[0049] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthält in Schritt (a) eingesetzte Mischung mindestens einen Zuschlagstoff (C). Zuschlagstoffe (C) können beispielsweise sein: Verdicker, Echtheitsverbesserer, Weichmacher, Griffverbesserer, Entschäumer, Netzmittel, Egalisierungsmittel, Wasserenthärter wie beispielsweise Komplexbildner, Harnstoff, Wirkstoffe wie beispielsweise Biozide oder Flammfestmittel, und Dispergiermittel.

[0050] Geeignete Verdicker sind beispielsweise natürliche oder synthetische Verdicker. Bevorzugt ist der Einsatz von synthetischen Verdickern, beispielsweise von im Allgemeinen flüssigen Lösungen von synthetischen Polymeren in beispielsweise Weißöl oder als wässrige Lösungen. Als Verdicker geeignete Polymere enthalten Säuregruppen, die vollständig oder zu einem gewissen Prozentsatz mit Ammoniak neutralisiert werden. Beim Fixierprozess wird Ammoniak freigesetzt, wodurch der pH-Wert gesenkt wird und die eigentliche Fixierung beginnt. Das für die Fixierung notwendige Absenken des pH-Wertes kann alternativ durch Zusatz von nichtflüchtigen Säuren wie z.B. Zitronensäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure oder Äpfelsäure erfolgen.

[0051] Bevorzugte Beispiele für synthetische Verdicker sind Copolymere mit 85 bis 95 Gew.-% Acrylsäure, 4 bis 14 Gew.-% Acrylamid und bis zu 1 Gew.-% des (Meth)acrylamidderivats der Formel I



mit Molekulargewichten M_w im Bereich von 100.000 bis 200.000 g/mol, wobei R^1 gleich oder verschieden sein kann und für Wasserstoff oder Methyl steht.

[0052] Geeignete Echtheitsverbesserer sind beispielsweise bei Raumtemperatur flüssige Silikonöle und Polysiloxane. In einer bevorzugten Variante der vorliegenden Erfindung kann man auf den Einsatz von Echtheitsverbesserern verzichten.

[0053] Beispiele für geeignete Weichmacher sind Esterverbindungen, gewählt aus den Gruppen der mit Alkanolen vollständig veresterten aliphatischen oder aromatischen Di- oder Polycarbonsäuren und der mindestens einfach mit Alkanol veresterten Phosphorsäure.

[0054] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung handelt es sich bei Alkanolen um C_1 - C_{10} -Alkanole.

[0055] Bevorzugte Beispiele für mit Alkanol vollständig veresterte aromatische Di- oder Polycarbonsäuren sind mit Alkanol vollständig veresterte Phthalsäure, Isophthalsäure und Mellithsäure; beispielhaft seien genannt: Di-n-octylphthalat, Di-n-nonylphthalat, Di-n-decylphthalat, Di-n-octylisophthalat, Di-n-nonylisophthalat, Di-n-decylisophthalat.

[0056] Bevorzugte Beispiele für mit Alkanol vollständig veresterte aliphatische Di- oder Polycarbonsäuren sind beispielsweise Adipinsäuredimethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäuredi-n-butylester, Adipinsäurediisobutylester, Glutarsäuredimethylester, Glutarsäurediethylester, Glutarsäuredi-n-butylester, Glutarsäurediisobutylester, Bernsteinsäuredimethylester, Bernsteinsäurediethylester, Bernsteinsäuredi-n-butylester, Bernsteinsäurediisobutylester sowie Mischungen der vorstehend genannten Verbindungen.

[0057] Bevorzugte Beispiele für mindestens einfach mit Alkanol veresterte Phosphorsäure sind C_1 - C_{10} -Alkyl-di- C_6 - C_{14} -Aryl-Phosphate wie Isodecylidiphenylphosphat.

[0058] Weitere geeignete Beispiele für Weichmacher sind mindestens einfach mit C_1 - C_{10} -Alkylcarbonsäure mindestens einfach veresterte aliphatische oder aromatische Di- oder Polyole.

[0059] Bevorzugte Beispiele für mindestens einfach mit C_1 - C_{10} -Alkylcarbonsäure veresterte aliphatische oder aromatische Di- oder Polyole ist 2,2,4-Trimethylpentan-1,3-diolmonoisobutyrat.

[0060] Weitere geeignete Weichmacher sind Polyester, erhältlich durch Polykondensation von aliphatischer Dicarbonsäure und aliphatischem Diol, beispielsweise Adipinsäure oder Bernsteinsäure und 1,2-Propandiol, vorzugsweise mit einem M_w von 200 g/mol, und Polypropylenglykolalkylphenylether, vorzugsweise mit einem M_w von 450 g/mol.

[0061] Weitere geeignete Weichmacher sind mit zwei verschiedenen Alkoholen veretherte Polypropylenglykole mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 400 bis 800 g/mol, wobei vorzugsweise einer der Alkohole ein Alkanol, insbesondere ein C_1 - C_{10} -Alkanol sein kann und der andere Alkohol vorzugsweise ein aromatischer Alkohol, beispielsweise o-Kresol, m-Kresol, p-Kresol und insbesondere Phenol sein kann.

[0062] Geeignete Entschäumer sind beispielsweise silikonhaltige Entschäumer wie beispielsweise solche der Formel $NO-(CH_2)_3-Si[OSi(CH_3)_2]_2$, nicht alkoxyliert oder mit bis zu 20 Äquivalenten Alkylenoxid und insbesondere Ethylenoxid alkoxyliert. Auch Silikon-freie Entschäumer sind geeignet wie beispielsweise mehrfach alkoxylierte Alkohole, z.B. Fettalkoholalkoxylate, bevorzugt 2 bis 50-fach ethoxylierte vorzugsweise unverzweigte C_{10} - C_{20} -Alkanole, unverzweigte C_{10} - C_{20} -Alkanole und 2-Ethylhexan-1-ol. Weitere geeignete Entschäumer sind Fettsäure- C_8 - C_{20} -alkylester, bevorzugt Stearinsäure- C_{10} - C_{20} -alkylester, bei denen C_8 - C_{20} -Alkyl, bevorzugt C_{10} - C_{20} -Alkyl unverzweigt oder verzweigt sein kann.

[0063] Geeignete Netzmittel sind beispielsweise nichtionische, anionische oder kationische Tenside, insbesondere Ethoxylierungs- und/oder Propoxylierungsprodukte von Fettalkoholen oder Propylenoxid-Ethylenoxid-Blockcopolymeren, ethoxylierte oder propoxylierte Fett- oder Oxoalkohole, weiterhin Ethoxylate von Ölsäure oder Alkylphenolen, Alkylphenothersulfate, Alkylpolyglycoside, Alkylphosphonate, Alkylphenylphosphonate, Alkylphosphate, oder Alkylphenylphosphate.

[0064] Geeignete Egalisiermittel sind beispielsweise Blockcopolymerisate von Ethylenoxid und Propylenoxid mit Molekulargewichten M_n im Bereich von 500 bis 5000 g/mol, bevorzugt 800 bis 2000 g/mol. Ganz besonders besonders bevorzugt sind Blockcopolymerisate aus Propylenoxid/Ethylenoxid beispielsweise der Formel $EO_8PO_7EO_8$, wobei EO für Ethylenoxid und PO für Propylenoxid steht.

[0065] Geeignete Komplexbildner sind beispielsweise das Tetranatriumsalz der Ethylendiamintetraessigsäure und das Trinatriumsalz der Nitrilotriessigsäure.

[0066] Beispiele für geeignete Dispergiertmittel sind aryl- oder alkylsubstituierte Polyglykoether, weiterhin Substanzen, die in US 4,218,218 beschrieben sind, und Homologe mit y (aus den Formeln aus US 4,218,218) im Bereich von 10 bis 37. andere geeignete Dispergiertmittel sind mit beispielsweise Ammoniak neutralisierte Polyacrylate, beispielsweise mit einem Molekulargewicht M_w im Bereich von 1000 bis 50.000 g/mol.

[0067] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben in Schritt (a) eingesetzte Mischungen einen Feststoffgehalt im Bereich von 5 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise von 20 bis 70 Gew.-%, besonders bevorzugt von 40 bis 60 Gew.-%, wobei sich der Feststoffgehalt auf die Summe aus organischem Polymer (A), anorganischem oder organischem nano- bzw. mikropartikulärem Material (B) und gegebenenfalls eingesetztem Zuschlagstoff bezieht.

[0068] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung enthalten in Schritt (a) eingesetzte Mischungen 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% organisches Polymer (A), 5 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 15 bis 30 Gew.-% anorganisches oder organisches nano- bzw. mikropartikuläres Material, insgesamt 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 3 Gew.-% Zuschlagstoffe (C), jeweils bezogen auf gesamte Mischung.

[0069] In Schritt (a) eingesetzte Mischungen lassen sich beispielsweise durch Verrühren von organischem Polymer (A), anorganischem bzw. organischem nano- bzw. mikropartikulärem Material (B) und gegebenenfalls Zuschlagstoff(en) (C) herstellen, wobei die Reihenfolge der Zugabe von organischem Polymer (A), anorganischem bzw. organischem nano- bzw. mikropartikulärem Material (B) und gegebenenfalls Zuschlagstoff(en) (C) in der Regel unkritisch ist. Wünscht man einen oder mehrere Verdicker zuzusetzen, so gibt man den oder die Verdicker als letztes zu.

[0070] Das erfindungsgemäße Beschichten in Schritt (a) kann man nach an sich bekannten Techniken der Beschichtung von flexiblen Substraten und insbesondere von Textil, Leder und Lederimitaten durchführen. Bevorzugt ist Auftragen wie Aufdrucken und insbesondere Auftrakteln sowie im Falle von Leder bzw. Lederimitaten weiterhin Rollcoaten (Walzenauftrag), Streichen, Spritzen, sogenanntes „airless Spritzen“, Kaschieren, Plüsch, Bürsten, Gießen oder Aufsprühen.

[0071] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung beschichtet man flexibles Substrat in Schritt (a) in einer Schichtdicke im Bereich von 100 nm bis 300 μ m, bevorzugt 10 μ m bis 75 μ m.

[0072] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man flexibles Substrat bei Zimmertemperatur beschichten.

[0073] Wünscht man mit in Schritt (a) mit einer Schmelze zu arbeiten, enthaltend organisches Polymer (A), anorganisches bzw. organisches nano- bzw. mikropartikuläres Material (B) und gegebenenfalls Zuschlagstoff(e) (C), so erwärmt man die Mischung von organischem Polymer (A), anorganischem bzw. organischem nano- bzw. mikropartikulärem Material (B) und gegebenenfalls Zuschlagstoffen (C) auf eine Temperatur oberhalb des Schmelzpunkts von organischem Polymer (A), aber unterhalb des Schmelzpunkts von anorganischem bzw. organischem nano- bzw. mikropartikulärem Material (B) und beschichtet mit der Schmelze flexibles Substrat, das beispielsweise Zimmertemperatur haben kann.

[0074] Man kann einmal oder auch mehrmals beschichten.

[0075] In Schritt (b) kann man nach dem Beschichten fixieren, beispielsweise durch Trocknen, Bestrahlen oder thermisches Fixieren.

[0076] Trocknen als Ausführungsform von Schritt (b) kann man beispielsweise in Mikrowellenöfen, Heißluftgebläsen oder in Trockenschränken, insbesondere Vakuumtrockenschränken, wobei man Trockenschränke beispielsweise bei Temperaturen im Bereich von 30 bis 160°C betreiben kann. Unter Vakuum kann man im Zusammenhang mit Vakuumtrockenschränken einen Druck beispielsweise im Bereich von 0,1 bis 850 mbar verstehen.

[0077] Wünscht man beispielsweise durch Strahlung zu fixieren, kann man so vorgehen, dass man elektromagnetische Strahlen mit einem Wellenlängenbereich von 200 nm bis 450 nm einwirken lässt. Man kann in Schritt (a) beschichtete flexible Substrate elektromagnetischer Strahlung mit einer Energie im Bereich von 70 mJ/cm² bis 1500 mJ/cm² aussetzen. Elektromagnetische Strahlung kann man beispielsweise kontinuierlich oder in Form von Blitzen einbringen.

[0078] Wünscht man thermisch zu fixieren, so kann man beispielsweise bei Temperaturen von 120 °C bis 250 °C über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 5 Minuten thermisch fixieren. Geeignete Apparaturen sind beispielsweise Mikrowellenöfen, kontinuierlich betriebene Trockeneinrichtungen wie beispielsweise beheizte Walzwerke, Plattenpresswerke und mit Heißluftgebläsen, elektrisch oder mit Gasflammen beheizte Trockenschränke.

[0079] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung führt man zwei verschiedene Schritte (b) durch, beispielsweise trocknet man zunächst und fixiert danach thermisch.

[0080] In Schritt (c) des erfindungsgemäßen Verfahrens behandelt man beschichtetes und gegebenenfalls fixiertes flexibles Substrat mit mindestens einer sauren Substanz oder mindestens einem organischen Lösungsmittel.

[0081] Saure Substanzen aus Schritt (c) sind bei Behandlungstemperatur im Allgemeinen flüssig oder gasförmig.

[0082] Besonders bevorzugte saure Substanzen aus Schritt (c) sind gewählt aus wässriger Essigsäure, insbesondere mit einer Essigsäurekonzentration im Bereich von 0,1 bis 99 Gew.-%, wässriger Ameisensäure, insbesondere mit einer Ameisensäurekonzentration im Bereich von 0,1 bis 99 Gew.-%, wässriger Weinsäure, insbesondere mit einer Weinsäurekonzentration im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, wässriger Zitronensäure, insbesondere mit einer Zitronensäurekonzentration im Bereich von 0,1 bis 30 Gew.-%, Salzsäure, insbesondere mit einer HCl-Konzentration im Bereich von 0,1 bis 15 Gew.-%, weiterhin Aerosole von Halogenwasserstoffen, beispielsweise durch Erhitzen von konzentrierter wässriger Salzsäure erhältlich, und gasförmiger Halogenwasserstoff, insbesondere HCl-Dampf.

[0083] In Schritt (c) geeignete organische Lösungsmittel wählt man vorzugsweise so, dass sie Polymer (A) weder lösen noch in signifikantem Maße quellen.

[0084] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind in Schritt (c) besonders geeignete organische Lösungsmittel gewählt aus C₅-C₁₅-Alkanen, verzweigt oder unverzweigt, beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, iso-Pentan, iso-Hexan, iso-Heptan, iso-Octan, n-Dekan, n-Dodekan, iso-Dodekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan),

$n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, sowie Gemische aus zwei oder mehr $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ -Alkanen, $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ -Cycloalkanen, unsubstituiert oder substituiert mit einer bis vier gleichen oder verschiedenen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen, insbesondere Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, trans-1,3-Dimethylcyclohexan, cis-1,3-Dimethylcyclohexan, Cycloheptan, Methylcycloheptan, Cyclooktan, Cyclodekan, Cyclododekan.

[0085] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wählt man organisches Polymer (A) aus Polyurethenen und (Co)polymeren von (Meth)acrylsäure- $\text{C}_1\text{-C}_{10}$ -Alkylestern, und in Schritt (c) besonders geeignete organische Lösungsmittel sind gewählt aus

$\text{C}_5\text{-C}_{15}$ -Alkanen, verzweigt oder unverzweigt, beispielsweise n-Pentan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, iso-Pentan, iso-Hexan, iso-Heptan, iso-Octan, n-Dekan, n-Dodekan, iso-Dodekan (2,2,4,6,6-Pentamethylheptan), $n\text{-C}_{15}\text{H}_{32}$, sowie Gemische aus zwei oder mehr $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ -Alkanen, $\text{C}_5\text{-C}_{15}$ -Cycloalkanen, unsubstituiert oder substituiert mit einer bis vier gleichen oder verschiedenen $\text{C}_1\text{-C}_6$ -Alkylgruppen, insbesondere Cyclopentan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, trans-1,3-Dimethylcyclohexan, cis-1,3-Dimethylcyclohexan, Cycloheptan, Methylcycloheptan, Cyclooktan, Cyclodekan, Cyclododekan.

[0086] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man in Schritt (c) beschichtetes und gegebenenfalls fixiertes flexibles Substrat über einen Zeitraum von 5 Sekunden bis 7 Tage, bevorzugt eine Stunde bis 5 Tage.

[0087] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man in Schritt (c) beschichtetes und gegebenenfalls fixiertes flexibles Substrat bei einer Temperatur im Bereich von 10 bis 50°C, bevorzugt 20 bis 30°C. Ganz besonders bevorzugt behandelt man bei Zimmertemperatur.

[0088] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung behandelt man in Schritt (c) beschichtetes und gegebenenfalls fixiertes flexibles Substrat bei einem Druck im Bereich von 500 bis 1100mbar, bevorzugt 800 bis 1100mbar. Ganz besonders bevorzugt behandelt man bei Normaldruck.

[0089] In Schritt (c) beobachtet man, dass anorganisches bzw. organisches nano- oder mikropartikuläres Material weitgehend, beispielsweise zu mindestens 90%, oder vollständig entfernt wird.

[0090] In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kann man im Anschluss an Schritt (c) mindestens einmal, bevorzugt mindestens zweimal waschen, beispielsweise mit Wasser oder mit Tensid-haltigem Wasser.

[0091] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind behandelte flexible Substrate, erhältlich nach dem vorstehend beschriebenen Verfahren. Erfindungsgemäße behandelte flexible Substrate können nano- oder mikroporös sein. Erfindungsgemäße behandelte flexible Substrate zeichnen sich durch gute Wasserdampfdurchlässigkeit, gute Winddichtheit und Wasserfestigkeit und einen angenehmen Griff aus.

[0092] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist die Verwendung von erfindungsgemäßen behandelten flexiblen Substraten zu Herstellung von Bekleidungsstücken, beispielsweise textilen Bekleidungsstücken wie Mäntel, Jacken, Hosen, Mützen, Overalls, von Nutztexilien wie Taschen oder Zelte, oder von Bekleidungsstücken aus Leder wie beispielsweise Schuhen, Stiefeln, Lederjacken, Ledermänteln, Lederhandschuhen, Nierengurten. Weiterhin lassen sich erfindungsgemäß behandelte flexible Substrate verwenden zur Herstellung von Sitzmöbeln und Autositzen.

[0093] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zu Herstellung von Bekleidungsstücken unter Verwendung von erfindungsgemäßen behandelten flexiblen Substraten. Beispielhaft seien textile Bekleidungsstücke wie Mäntel, Jacken, Hosen, Mützen, Overalls genannt, Nutztexilien wie Taschen oder Zelte, und Bekleidungsstücke aus Leder wie beispielsweise Schuhe, Stiefel, Lederjacken, Ledermäntel, Lederhandschuhe, Nierengurte, Sitzmöbel und Autositze.

[0094] Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Bekleidungsstücke, hergestellt unter Verwendung von erfindungsgemäßen behandelten flexiblen Substraten. Beispielhaft seien textile Bekleidungsstücke wie Mäntel, Jacken, Hosen, Mützen, Overalls und Nutztexilien wie Taschen oder Zelte genannt, und Bekleidungsstücke aus Leder wie beispielsweise Schuhe, Stiefel, Lederjacken, Ledermäntel, Lederhandschuhe, Nierengurte, Sitzmöbel und Autositze. Erfindungsgemäße Bekleidungsstücke zeichnen sich durch gute Wasserdampfdurchlässigkeit, gute Winddichtheit und Wasserfestigkeit, einen angenehmen Griff und hohen Tragekomfort aus.

Ausführungsbeispiel

[0095] Die Erfindung wird durch Beispiele erläutert.

Vorbemerkungen: Angaben in % sind Gewichtsprozent, wenn nicht ausdrücklich anders angegeben.

Hydroxyl-Zahlen sind bestimmt nach DIN 53240.

Säurezahlen sind bestimmt nach DIN 53402.

DP-Wert: Degree of Polymerization, Polymerisationsgrad (Zahlenmittel).

I. Ausgangsmaterialien

I.1 Organische Polymere (A)

I.1.1 Organisches Polymer A.1

Polyurethan, hergestellt aus

einem Äquivalent Polyesterdiol mit einer Hydroxyl-Zahl von 52 mg/g Polyesterdiol und einer Säurezahl von 1,2 mg KOH/g Polyesterdiol, das hergestellt ist aus Adipinsäure, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und 1,6-Hexandiol (Molverhältnis 2 : 1 : 1), und einem Äquivalent Diisocyanatgemisch von Isophoronein Äquivalent Isocyanat und 1,1'-Methylenbis-(4-isocyanatocyclohexan) im Molverhältnis 1 : 1.

Organisches Polymer A.1 wurde eingesetzt als wässrige Dispersion D(A.1) mit einem Feststoffgehalt von 40%.

I.1.2 Organisches Polymer A.2

Poly-n-butylacrylat mit einem Molekulargewicht M_n von 1.500.000 g/mol.

Organisches Polymer A.2 wurde eingesetzt als wässrige Dispersion D(A.2) mit einem Feststoffgehalt von 48%.

I.1.3 Organisches Polymer A.3

Polyurethan, hergestellt aus

53,7 Gew.-% Polyesterdiol mit einer Hydroxyl-Zahl von 55 mg KOH/g Polyesterdiol und einer Säurezahl von 1,0 mg KOH/g Polyesterdiol, das hergestellt ist aus Adipinsäure, 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol und 1,6-Hexandiol (Molverhältnis 2 : 0,4 : 0,7), und

17,5 Gew.-% Isophorondiisocyanat und

14,8 Gew.-% 1,1'-Methylenbis-(4-isocyanatocyclohexan) im Molverhältnis

Organisches Polymer A.3 wurde eingesetzt als wässrige Dispersion D(A.3) mit einem Feststoffgehalt von 40%.

I.1.4 Organisches Polymer A.4

Wässrige Dispersion einer Mischung von zwei hydrophilen Polyurethanen, hergestellt nach EP 1 426 391, Beispiel 3.

Organisches Polymer A.4 wurde eingesetzt als wässrige Dispersion D(A.4) mit einem Feststoffgehalt von 40%.

I.2 Nano- bzw. mikropartikuläre Materialien

I.2.1 Mikropartikuläres Material B.1

B.1: CaCO_3 , Gehalt an $\text{CaCO}_3 > 98 \%$, Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$, Härte (Mohs) 3, Siebrückstand $45 \mu\text{m}$ (ISO 787/7 $\leq 0,1 \%$, Oberer Schnitt (D98%) $12 \mu\text{m}$, Mittlerer Teilchendurchmesser (D50%) $2,5 \mu\text{m}$, Teilchenanteil $< 2 \mu\text{m}$ 40%, Stampfdichte (ISO 787/11) $1,1 \text{ g/cm}^3$

I.2.2 Mikropartikuläres Material B.2

B.2: CaCO_3 , Gehalt an $\text{CaCO}_3 > 98,8 \%$, Dichte $2,7 \text{ g/cm}^3$, Härte (Mohs) 3, Siebrückstand $45 \mu\text{m}$ (ISO 787/7 $\leq 0,01 \%$, Oberer Schnitt (D98%) $5 \mu\text{m}$, Mittlerer Teilchendurchmesser (D50%) $0,9 \mu\text{m}$, Teilchenanteil $< 2 \mu\text{m}$ 90%, Stampfdichte (ISO 787/11) $0,54 \text{ g/cm}^3$

I.3 Zuschlagstoffe

C.1 Entschäumer: $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3-(\text{CH}_2)_3-\text{Si}[\text{OSi}(\text{CH}_3)_3]_2$

C.2 Dispergiermittel: mit Ammoniak neutralisierte Polyacrylsäure, M_n 5.000 g/mol, als wässrige Lösung, Feststoffgehalt 30%, pH-Wert 8,5

C.3 Verdicker: Wasser-in-Öl-Emulsion, enthaltend

49 Gew.-% Wasser, 20 Gew.-% Erdöldestillat, 27 Gew.-% Copolymer von 87 Gewichtsteilen Ammoniumacrylat, 10 Gew.-% Acrylamid und 1 Gew.-% Methylenbisacrylamid, Molekulargewicht M_w von ca. 150.000g/mol.

II. Herstellung von Mischungen

Allgemeine Vorschrift:

[0096] In einem 150-ml Rührgefäß wurden jeweils organisches Polymer (A), mikropartikuläres Material (B), (C.1) und (C.2) gemäß Tabelle 1 vorgelegt und mit einem DissolVERRührer bei 1200 U/min gleichmäßig verrührt. Danach wurde jeweils (C.3) gemäß Tabelle 1 zugegeben und über einen Zeitraum von 30 Minuten bei 1200 U/min weiter gerührt. Man erhielt Mischungen als wässrige Pasten (P.1) bis (P.8) gemäß Tabelle 1.

Tabelle 1: In Schritt (a) eingesetzte wässrige Pasten

Nr.	(A) [Nr., g]	(B) [Nr., g]	(C.1) [g]	(C.2) [g]	(C.3) [g]	η [dPa·s]
P.1	D(A.1), 25, D(A.4), 25	B.1, 20	1	0,04	0,86	165,0
P.2	D(A.2), 40	B.1, 20	1	0,03	1,07	62,5
P.3	D(A.3), 50	B.1, 20	1	0,04	0,50	157,5
P.4	D(A.3), 50	B.1, 8,6	1	0,02	0,48	70,0
P.5	D(A.1), 50	B.1, 20	1	0,04	0,35	60,0
P.6	D(A.1), 50	B.1, 8,6	1	0,04	0,37	82,5
P.7	D(A.3), 50	B.2, 20	1	0,03	0,42	105,0
P.8	D(A.3), 50	B.1, 8,6	1	0,01	0,51	80,0

Angaben in g beziehen sich jeweils auf die gegebenenfalls wässrigen Formulierungen der Zutaten. Die Bestimmung der Dynamischen Viskosität (η) erfolgte nach Brookfield mit Spindel 6 bei 20 Umdrehungen pro Minute. Anmerkung: Wässrige Paste P.6 wurde 16 Stunden bei Zimmertemperatur gelagert und erst danach die Viskosität bestimmt.

III. Durchführung der Schritte (a) und (b)

[0097] Man behandelte als Beispiele für flexible Substrate

Stoff 1: weißes Mischgewebe Polyester/Baumwolle 65/35, vorbehandelt, gebleicht, ohne optischen Aufheller, mercerisiert, Flächengewicht 165 g/m², Weißgrad (Berger) 75 bis 80, pH-Wert: 7 bis 8, DP-Wert ca. 2000, WDD unbehandelt: 10,12.

Stoff 2: Mischgewebe Polyester/Baumwolle 35/65 Typ Landeck, hochveredelt, Flächengewicht 240 g/m², Farbe nach RAL: Nr.5002 (ultramarinblau), WDD unbehandelt: 9,76.

[0098] Dabei steht WDD für Wasserdampfdurchlässigkeit, bestimmt nach DIN 53 333 und wird in mg/h·cm² angegeben.

Allgemeine Vorschrift:

[0099] Man arbeitete mit einem beheizbaren Rakeltisch, der die Vorrichtung besaß, an der Rakelfläche ein Vakuum anzulegen. Zunächst wurde durch Anlegen eines Vakuums eine PET-Folie angelegt, um Rakeltisch und Vakuumöffnungen vor Verschmutzung zu schützen.

[0100] Flexibles Substrat gemäß Tabelle 2 wurde in quadratische Stücke mit einem Format 31·31 cm geschnitten, auf der Linken Seite gebügelt und in den Rakeltisch eingespannt. Anschließend wurde mit Hilfe eines Spaltrakels wässrige Paste gemäß Tabelle 2 so aufgetragen, dass flexibles Substrat innerhalb eines Zeitraums von 30 Sekunden überstrichen war.

[0101] Anschließend wurde der Spaltrinkel entfernt und fixiert, indem man beschichtetes flexibles Substrat in einem Aluminiumrahmen einspannte und zwei Stunden bei 120°C in einem Umlufttrockenschrank trocknete. Man erhielt flexible Substrate pro-S.1 bis pro-S.8, die nach Schritt (a) und (b) behandelt waren.

IV. Behandeln mit saurer Substanz

[0102] Aus flexiblen Substraten, die gemäß Tabelle 2 nach Schritt (a) und (b) behandelt waren, stanzte man je drei kreisförmige Stücke (Durchmesser: 43 mm) und schnitt ein weiteres kreisförmiges Stück (Durchmesser: 160 mm) aus.

[0103] Die entsprechenden kreisförmigen Stücke wurden jeweils in eine S-1-Abklärflasche platziert, die mit 5 Gew.-% wässriger Essigsäure gefüllt war, und 96 Stunden bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wurden die kreisförmigen Stücke aus der Essigsäure entfernt, dreimal je 45 Minuten lang mit vier Liter destilliertem Wasser gespült und 12 Stunden bei 40°C in einem Umlufttrockenschrank getrocknet. Man erhielt erfindungsgemäße behandelte flexible Substrate S.1 bis S.8 gemäß Tabelle 2.

[0104] Die erfindungsgemäßen behandelten flexiblen Substrate wurden auf Wasserdampfdurchlässigkeit WDD und Wasserfestigkeit (Wassersäulenmessungen) untersucht. Als Blindprobe wurde jeweils unbehandeltes flexibles Substrat mitgemessen, weiterhin jeweils auch pro-S.1 bis pro-S.8.

[0105] Die Wasserfestigkeitsmessungen wurden durch Bestimmung der Wassersäule an den kreisförmigen Stücken mit Durchmesser 160 mm mit einem Wassersäulenbestimmungsgerät der Firma BRANCA IDEALAIR, Modell Branca Waterproof 35S, mit der maximalen Wassersäule von 9,5 m, bestimmt.

[0106] Dazu zog man je ein kreisförmigen Stück beschichtetes bzw. erfindungsgemäßes behandeltes flexibles Substrat mit der beschichteten Seite nach unten über den Rand des Wasserbeckens (Durchmesser 112,86 mm), wobei man darauf achtete, dass sich keine Luftblasen zwischen Wasseroberfläche und Probestück bildeten. Dann wurde der Deckel geschlossen und der Drehknopf zuge dreht. Danach wurde an der Anzeige der Sollwert (9500 = 9,5 m) eingestellt. Das Gerät steigerte nun automatisch langsam den Druck. Sobald auf dem Gewebe 3 Wassertropfen sichtbar waren, wurde die Messung beendet. Der abgelesene Wert entsprach der Wassersäule des beschichteten bzw. des erfindungsgemäßen behandelten flexiblen Substrats.

[0107] Durch Verwendung der Pasten P.2 bis P.8 lassen sich ebenfalls sehr gute Ergebnisse erhalten.

Tabelle 2: Erfindungsgemäße Behandlung von flexiblen Substraten und Werte für WDD und Wassersäule

Versuch Nr.	Stoff Nr.	Wässrige Paste	Schichtdicke [µm]	Nach (a) und (b)	WDD [mg/h·cm ²]	Wassersäule [m]	Erfindungsgemäßes behandeltes flexibl. Substrat	WDD [mg/h·cm ²]	Wassersäule [m]
2	1	P.1	30	pro-S.2	2,52	> 9,5	S.2	4,06	> 9,5
3	1	P.1	50	pro-S.3	1,74	> 9,5	S.3	2,83	> 9,5
5	2	P.1	30	pro-S.5	5,35	1	S.5	6,21	0,25
6	2	P.1	50	pro-S.6	2,7	7,9	S.6	4,15	3,8

Dabei steht WDD für Wasserdampfdurchlässigkeit, bestimmt nach DIN 53 333, und wird in mg/h·cm² angegeben (Mittelwert aus drei Bestimmungen).

Die Blindproben hatten jeweils Wassersäulen von 0,0 m.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Behandlung von flexiblen Substraten, umfassend die folgenden Schritte:

- (a) Beschichten von mindestens einer äußeren Oberfläche mit einer Mischung, enthaltend
 - (A) mindestens ein organisches Polymer,
 - (B) mindestens ein anorganisches oder organisches nano- oder mikropartikuläres Material,
 - (b) gegebenenfalls Fixieren,
 - (c) Behandlung des beschichteten und gegebenenfalls fixierten flexiblen Substrats mit mindestens einer sauren Substanz oder mindestens einem organischen Lösungsmittel.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei flexiblen Substraten um Leder, Lederimitate oder Textil handelt.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei anorganischem bzw. organischem nano- oder mikropartikulärem Material (B) um Material mit einem mittleren Partikeldurchmesser (Medianwert) im Bereich von 50 nm bis 50 µm handelt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei anorganischem bzw. organischem nano- oder mikropartikulärem Material (B) um Polystyrol oder CaCO₃ handelt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass saure Substanz in Schritt (c) gewählt wird aus wässriger Essigsäure, wässriger Ameisensäure, wässriger Weinsäure, wässriger Zitronensäure, Salzsäure und HCl-Dampf.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man organisches Polymer (A) wählt aus Polyurethan und Copolymeren von (Meth)acrylsäure-C₁-C₁₀-Alkylestern.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man organisches Lösungsmittel in Schritt (c) wählt aus C₅-C₁₅-Alkanen, verzweigt oder unverzweigt, und C₅-C₁₅-Cycloalkanen, unsubstituiert oder substituiert mit einer bis vier gleichen oder verschiedenen C₁-C₆-Alkylgruppen.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man das Fixieren in Schritt (b) thermisch oder durch Einwirkung von Strahlung durchführt.
9. Behandelte flexible Substrate, erhältlich nach einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8.
10. Verwendung von behandelten flexiblen Substraten nach Anspruch 9 zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Nutztexilien und Sitzmöbeln.
11. Verfahren zur Herstellung von Bekleidungsstücken, Nutztexilien oder Sitzmöbeln unter Verwendung von behandelten flexiblen Substraten nach Anspruch 9.
12. Bekleidungsstücke, Nutztexilien und Sitzmöbel, hergestellt unter Verwendung von behandelten flexiblen Substraten nach Anspruch 9.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen