

DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **237 191 A1**

4(51) **D 06 N 3/14**

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP D 06 N / 242 612 2 (22) 18.08.82 (44) 02.07.86

(71) Akademie der Wissenschaften der DDR, 1080 Berlin, Otto-Nuschke-Straße 22/23, DD
(72) Behrendt, Gerhard, Dr. rer. nat.; Helbig, Dietmar, Dipl.-Chem.; Lehmann, Wolfgang; Olschewski, Max, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung weicher, atmungsaktiver Kunstleder**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung weicher, atmungsaktiver Kunstleder auf Basis von lösungsmittelfreien Polyurethan-Reaktivsystemen und textilen Flächengebilden. Erfindungsgemäß wird ein hydroxylgruppenhaltiges Prepolymer A mit einem isocyanathaltigen Prepolymer B vermischt, auf einen Trennträger aufgebracht und die noch reagierende Schicht mit einem Substrat kaschiert. Anschließend wird das System ausgehärtet. Derartige Kunstleder finden für Schuhobermaterialien, Stiefelschäfte, Bekleidungsstücke Verwendung. Sie sind auch zur Herstellung von Galanteriewaren, Taschen und Koffern geeignet.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung weicher, atmungsaktiver Kunstleder nach dem Umkehrverfahren aus einem textilen Substrat bzw. Faservlies mit einem reagierenden Zwei-Komponenten-Polyurethan-System, welches zuvor durch Spritz- oder Sprühauftrag auf ein mit Silikon oder Polypropylen beschichtetes Trennpapier aufgebracht worden war und welches ohne Druckanwendung direkt mit dem Substrat verbunden wird, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Komponente A des Polyurethan-Systems ein hydroxylgruppenhaltiges Prepolymer aus 0,01 bis 0,15 Äquivalenten des Kettenverlängerers an Polyetherpolyol der Molmasse 400 bis 4000, 0,02 bis 0,30 Äquivalenten eines organischen Diisocyanats und 0,99 bis 0,85 Äquivalenten eines kurzkettigen Diols gegebenenfalls in Gegenwart spezieller metallorganischer Katalysatoren und als Komponente B ein isocyanathaltiges Prepolymeres aus a) einem langkettigen Blockcopolyetherdiol der Molmasse 600 bis 4000, b) einem langkettigen Blockcopolyethertriol der Molmasse 900 bis 6000 und c) einem organischen Diisocyanat im Verhältnis a:b wie 0,40 bis 0,95 zu 0,60 bis 0,05 und (a + b) : c wie 1 zu 2,4 bis 1 zu 15 verwendet werden, diese Komponenten bei 10 bis 50°C intensiv vermischt, auf ein Trennpapier aufgetragen, zu einer noch reagierenden Schicht von 10 bis 1000 µm Stärke ausgestrichen und mit dem textilen Substrat bzw. Faservlies bei einer solchen Viskosität kaschiert werden, welche ausreichend ist, damit das Reaktionsgemisch einen Teil des Substratquerschnittes benetzt, ohne das Substrat vollständig zu durchdringen, und schließlich das System innerhalb 0,5 bis 15 Minuten bei einer Temperatur von 50 bis 200°C ausgehärtet wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Komponente A aus 94 Äquivalenten Butandiol-1,4 (4235,7 g), 12 Äquivalenten Toluyldiisocyanat (1044 g), 6 Äquivalenten eines Blockcopolyetherdiols aus 70 Teilen Propylenoxid und 30 Teilen Ethylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 56 (6000 g) und 0,6 Gew.-% Dioctylzinnbis-(thioglykolsäure-2-ethylester) (677 g) derart hergestellt wird, daß zunächst der Polyether mit dem Diisocyanat bei Zimmertemperatur im ggf. offenen Gefäß umgesetzt, nach 10 bis 60 Minuten die zinnorganische Verbindung zugesetzt und dieses Gemisch bei 60°C in das Butandiol gegeben wird.
3. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Komponente B aus 0,4 bis 0,9 Äquivalenten eines linearen Blockcopolyetheralkohols aus Propylen- und Ethylenoxid mit 15 bis 40% Ethylenoxid (Hydroxyläquivalent 800–1300), 0,7 bis 0,1 Äquivalenten eines trifunktionellen Polyetheralkohols aus Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit 8 bis 20% Ethylenoxid (Hydroxyläquivalent 800–1600) und 3,0 bis 9,0 Äquivalenten eines Diisocyanats ohne Katalysatoren hergestellt wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Komponenten A und B mit einem üblichen Polyurethanmischer bei 10 bis 50°C inclusiv im Verhältnis A:B wie 1:3 bis 1:6 vermischt und auf ein Trennpapier aufgetragen, verstrichen und mit einem Raket oder Ziehmesser derart gezogen werden, daß vor der Ziehvorrichtung eine Viskosität nahe der Ausgangsviskosität und nach Passieren der Ziehvorrichtung eine schnell ansteigende Viskosität erreicht wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als textiles Substrat Vlies-Nähgewirke eingesetzt werden, die 0,5 bis 10 Sekunden nach Passieren der Ziehvorrichtung aufgebracht werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung weicher, atmungsaktiver Kunstleder auf der Basis von lösungsmittelfreien Polyurethan-Reaktivsystemen und textilen Flächegebilden. Derartige Kunstleder finden Verwendung für Schuhobermaterialien, Stiefelschäfte, Bekleidungsstücke und sind auch zur Herstellung von Galanteriewaren, Taschen und Koffern geeignet.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Kunstledern aus textilen Trägern und einem Polyurethansystem ist bekannt. Dabei kann das Polyurethan als Lösung, als Dispersion in Wasser oder in einem Lösungsmittel und als Reaktivsystem aus einer oder mehreren Komponenten aufgetragen werden. Je nach der Konsistenz des Polyurethans bzw. des textilen Trägers wird das Polymere im Direkt- oder Umkehrverfahren angewandt. Das Polyurethan kann kompakt durch Abdampfen des Lösungsmittels einer Lösung oder poromer durch Koagulation einer Lösung, Verfestigen einer Dispersion, durch Schäumen eines Reaktivsystems durch eine Reaktion des Isocyanats oder ein chemisches Treibmittel oder durch Verpressen eines Weichschaumes erhalten werden. Der textile Träger kann aufgeklebt oder durch eine Reaktion des Systems mit in den Verbund einbezogen werden.

Aufgrund der vielen Vorteile von lösungsmittelfreien Systemen gewinnen die Ein- oder Mehrkomponenten-Reaktivsysteme immer mehr an Bedeutung. Von besonderem Vorteil sind Verbunde aus einer Polyurethan-Deckschicht und einer dünnen Polyurethan-Schaumschicht, die direkt miteinander verbunden sind und auf die ein textiler Träger direkt aufgebracht oder aufgeklebt werden kann. Solche Systeme sind z. B. in der DDR-Patentanmeldung WP B 32 B/231 213/8 beschrieben. Von besonderem Vorteil ist die Verwendung nichtgewebter natürlicher oder künstlicher Fasern, da mehrere Arbeitsgänge zur Herstellung eines Gewebes oder eines gewebeähnlichen Textils eingespart werden. Folglich ist die Verwendung von ungeordneten, nicht behandelten Vliesstoffen am vorteilhaftesten.

Geeignete Reaktivsysteme zur Beschichtung von Geweben werden z. B. in der DE-OS 21 23962 beschrieben. Danach werden aromatische Verbindungen als Lösungsmittel mit verwendet, wobei die Herstellung von Flächegebilden durch Abdampfen von Lösungsmittel erfolgt.

Ein kontinuierliches Verfahren zur Teppichrückenbeschichtung mit einem Polyurethan-Reaktivsystem, das Füllstoffe, ggf. Treibmittel, Katalysatoren aus der Gruppe der Metallacetylacetonate, Farbpigmente, Thixotropiermittel enthält, ist aus der DE-OS 22 08 995 bekannt. Als Reaktivsystem werden ein Diisocyanat, das vorzugsweise 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat ist, und Polyhydroxylverbindungen mit mindestens 2 OH-Gruppen und einer OH-Zahl zwischen 30 und 150 verwendet. Als Polyhydroxylverbindungen werden Polyethertriole bzw. Polyestertriole eingesetzt. Durch dieses Verfahren werden direkt angeschäumte Produkte erhalten, die nachträglich geprägt werden können.

Weiterhin ist aus der DE-OS 22 60 634 ein Verfahren bekannt, nach dem Kunstleder aus einer Polyurethan-Deckschicht, einer Polyurethan-Schaumschicht und einer Textillage hergestellt werden, wobei die Lagen durch Kleben, Verschmelzen oder Auftropfen miteinander verbunden sind. Die Textillage soll dabei in erster Linie eine nicht gewebte sein. Die Zusammensetzung oder die Herstellung der Polyurethan-Lagen ist nicht beschrieben.

Eine Methode zum direkten Reaktionsschäumen eines Polyurethangemisches auf ein Trennpapier nach dem Umkehrverfahren wird in der DE-OS 24 31 908 offenbart. Als Polyurethansystem wird ein Polyesterdiol und ein isocyanatgruppenhaltiges Prepolymeres in Gegenwart eines Katalysators, eines Schaumstabilisators und eines Pigments und/oder anderer Zusätze verwendet und in einer Atmosphäre von 40 bis 95°C und $\geq 60\%$ relativer Feuchte ausgehärtet. Das aufschäumende Reaktionsgemisch wird vor der Kaschierung mit einem Substrat durch Rollen geleitet, die unterschiedliche Temperaturen aufweisen. Das so gebildete Kunstleder muß nach seiner Fertigstellung lackiert werden. Das Substrat besteht im allgemeinen aus einem vorbehandelten, mit einem weiteren Polyurethan imprägnierten Faservlies.

Aus der DE-OS 25 24 351 ist die direkte Beschichtung von textilen Trägern durch ein reagierendes Polyurethan-Zwei-Komponenten-System sowie die Beschichtung eines Trennpapiers zur Bildung elastischer Polyurethan-Folien aus einem Prepolymeren als einer Reaktionskomponente und einem Polydiol-Amin-Gemisch als zweiter Reaktionskomponente bekannt. Die Durchmischung erfolgt kontinuierlich vor einem Ausbreitelement, vor dem das reagierende Gemisch lange genug verweilen muß, um eine genügend hohe Viskosität zu erlangen, damit es den Träger nicht durchdringen kann. Für dieses Verfahren sind genaue Aushärtebedingungen und Verweilzeiten zur Einstellung ganz bestimmter Viskositäten in der Zone vor und hinter dem Ausbreitelement notwendig und technisch nur durch aufwendige Einrichtungen zu realisieren.

Ein einfacheres Verfahren unter Verwendung eines mit Polyurethan imprägnierten Faservlieses durch Beschichten mit einem Polyurethan mit 30% Polyurethangehalt wird in der DE-OS 25 44 368 beschrieben. Dabei ist jedoch die Trocknung der Dispersion notwendig.

Nach der DE-AS 26 37 060 kann ein verstrecktes, einseitig thermisch behandeltes Faservlies mit einer Polyurethandeckschicht durch Koagulation und Trocknung hergestellt werden. Auch dieses Verfahren schließt Abdampf- und Trockenprozesse ein, die energieaufwendig und ökologisch belastend sind.

Mit der US-PS 3 793 414 ist die Herstellung eines Fasermatte-Polyurethanschaum-Verbundes bekannt geworden, bei der der Weichschaumstoff die Fasermatte teilweise durchdringt, so daß die Durchdringung bis zu 50% der Fasermatte und bis zu 50% des Polyurethan-Weichschaumes sein kann. Das Polyurethan kann aus nicht näher bezeichneten Polyether- oder Polyesteralkoholen hergestellt sein.

In der US-PS 3 899 623 wird die Herstellung von Kunstleder aus einem Nadelvlies und einem im wesentlichen linearen Polyurethan-Elastomeren beschrieben, das aus einem Polyesterdiol, einem Polytetrahydrofuranetherdiol und/oder einem Polycaprolactondiol, einem Diisocyanat und einem Kettenverlängerer hergestellt wird. Das Polyurethan-Elastomer wird allgemein in 5-25%iger Lösung angewendet.

In der US-PS 4 146 667 wird die Beschichtung von Fasern durch Zusammenbringen des Gewebes mit einem reagierenden Elastomer-System während seiner Topfzeit beschrieben. Das Elastomer, welches halbfest und wärmeaktivierbar ist und eine sehr kurze Topfzeit in der Größenordnung von drei Minuten hat, wird auf eine Seite des Gewebes aufgetragen, ohne dasselbe zu sättigen. Als Gewebe werden Baumwolle, Nylon, Kevlar oder Glasfasern verwendet. Eine weitere Anwendung des Verfahrens beinhaltet das Aufsaugen des Elastomeren unter vollständiger Durchdringung des Gewebes und Aushärten als Gewebe-Polymer-Verbund zur Herstellung von Treibstoffbehältern.

Alle bisher bekannten Verfahren hatten den Nachteil einer aufwendigen Technologie und/oder eines aufwendig vorbehandelten textilen Trägermaterials oder durch aufwendige Maßnahmen einzuhaltende Reaktionsbedingungen.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, ein einfaches Verfahren zur Herstellung weicher, atmungsaktiver Kunstleder durch direktes Verbinden eines Polyurethan-Reaktivsystems mit einem textilen Substrat bzw. einem Faservlies aus natürlichen und/oder synthetischen Fasern ohne weitere Hilfsmittel und ohne Nachträglichkeit des Substrates zur Verfügung zu stellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, indem nach dem Umkehrverfahren ein textiles Substrat bzw. Faservlies mit einem reagierenden Zwei-Komponenten-Polyurethan-System, welches zuvor durch Spritz- oder Sprühauftrag auf ein mit Silikon oder Polypropylen beschichtetes Trennpapier aufgebracht worden war, ohne Drucken direkt verbunden wird, wobei erfindungsgemäß als Komponente A des Polyurethan-Systems ein hydroxylgruppenhaltiges Prepolymer aus 0,01 bis 0,15 Äquivalenten des Kettenverlängerers an Polyetherpolyol der Molmasse 400 bis 4000, 0,02 bis 0,30 Äquivalenten eines organischen Diisocyanats und 0,99 bis 0,85 Äquivalenten eines kurzkettigen Diols gegebenenfalls in Gegenwart spezieller metallorganischer Katalysatoren und als Komponente B ein isocyanathaltiges Prepolymeres aus

- a) einem langkettigen Blockpolyetherdiol der Molmasse 600 bis 4000,
- b) einem langkettigen Blockcopolyethertriol der Molmasse 900 bis 6000 und

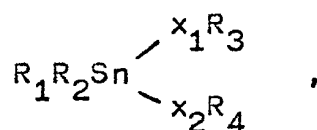
verwendet werden, diese Komponente bei 10 bis 50°C intensiv vermischt, auf ein Trennpapier aufgetragen, zu einer noch reagierenden Schicht von 10 bis 1000 µm Stärke ausgestrichen und mit dem textilen Substrat bzw. Faservlies bei einer solchen Viskosität kaschiert werden, welche ausreichend ist, damit das Reaktionsgemisch einen Teil des Substratquerschnittes benetzt, ohne das Substrat vollständig zu durchdringen, und schließlich das System innerhalb 0,5 bis 15 Minuten bei einer Temperatur von 50 bis 200°C ausgehärtet wird.

Als geeignete Diole und Triole haben sich Block-Copolymere, die von einem Diol wie Ethylenglykol, Propylenglykol, Dipropylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Butandiol oder Wasser mit einem Gemisch an Ethylenoxid und Propylenoxid gestartet und mit einem endständigen Ethylenoxidblock versehen bzw. bei den Triolen von Glycerin, Trimethylolpropan oder Glycerin-tris(2-hydroxypropylether) gestartet wurden, erwiesen. Solche Polyetheralkohole werden nach der Erfindungsanmeldung DD-WP C 08 G/240 041/0 vom 20.5.1982 hergestellt.

Geeignete Diisocyanate sind 4,4',-2,4'- oder 2,2'-Diphenylmethandiisocyanat, deren Isomerengemische oder hydrierte Produkte, 2,4-, 2,6-Toluylendiisocyanat, Xylylendiisocyanat, Bitoluylendiisocyanat, Hexamethylenendiisocyanat, Isophorondiisocyanat, Cyclohexandiisocyanat u. dgl.

Geeignete kurzkettige Diole als Kettenverlängerer sind Ethylenglykol, Propylenglykol, Butandiol-1,4, Hexandiol-1,6, Dipropylenglykol, Diethylenglykol oder die Homologen bis zu einer mittleren Molmasse von 500.

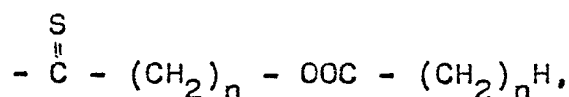
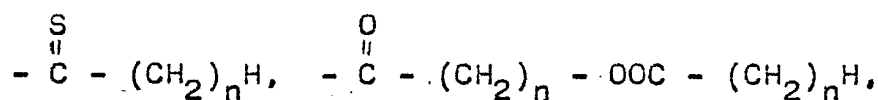
Geeignete metallorganische Katalysatoren sind schwefelhaltige und/oder sauerstoffhaltige organische Zinnverbindungen der allgemeinen Formel



wobei

$$x_1, x_2 = 0 \text{ oder } 5,$$

$$R_3, R_4 = -(CH_2)_n H \text{ mit } n = 2 \text{ bis } 18, \quad - \overset{O}{\parallel} C - (CH_2)_n H,$$



$$R_1, R_2 = -(CH_2)_n H, \quad - OOC - (CH_2)_n H, \quad O(CH_2)_n H \text{ und}$$

n jeweils eine ganze Zahl zwischen 2 und 18 sein können.

Bevorzugt sollte die Komponente A aus 94 Äquivalenten Butandiol-1,4 (4235,7 g) 12 Äquivalenten Toluylendiisocyanat (1044 g) 6 Äquivalenten eines Blockcopolyetherdiols aus 70 Teilen Polypropylen und 30 Teilen Ethylenoxid mit einer Hydroxylzahl von 56 (6000 g) und 0,6 Gew.-% Dioctylzinnbis-(thioglykolsäure-2-ethylhexylester) (677 g) hergestellt werden, wobei zunächst der Polyether mit dem Diisocyanat bei Zimmertemperatur beispielsweise in einem offenen Gefäß umgesetzt, nach etwa 10 bis 60 Minuten der Katalysator zugesetzt und dieses Gemisch dann bei 60°C in das Butandiol gegeben wird.

Die Komponente B sollte bevorzugt aus 0,4 bis 0,9 Äquivalenten eines linearen Blockcopolyetherpolyols aus Propylen- und Ethylenoxid mit 15 bis 40% Ethylenoxid (Hydroxyläquivalent 800 bis 1300), 0,1 bis 0,7 Äquivalenten eines trifunktionellen Polyetherpolyols aus Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit 8 bis 20% Ethylenoxid (Hydroxyläquivalent 800 bis 1600) und aus 3,0 bis 9,0 Äquivalenten eines Diisocyanats ohne Hinzufügen eines Katalysators hergestellt werden.

Wesentlich zur Herstellung des Kunstleders ist ein geeignetes Verhältnis an Diol:Triol in der Polyurethankomponente, durch das der spezifische Viskositätsaufbau nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und die Eigenschaften des Kunstleders bestimmt werden. Im allgemeinen sollte der Molenbruch der Hydroxyläquivalente von Diol zu Triol wie 0,4 bis 0,95 zu 0,6 bis 0,05, bevorzugt von 0,5 bis 0,9 zu 0,5 bis 0,1, liegen. Weiterhin läßt sich durch geeignete metallorganische Katalysatoren mit verzögerter Wirkung bei Zimmertemperatur durch Anwendung eines programmierten Temperaturregimes ein Zeitpunkt einstellen, bei dem die Eindringtiefe des Polyurethans in das textile Substrat bzw. Faservlies das gewünschte Maß erreicht. Durch das Aufsprühen, Aufspritzen oder Aufgießen des reagierenden Polyurethangemisches bei einer Temperatur von 10 bis 50°C kann der Reaktionsbeginn, die Reaktionsgeschwindigkeit und der Viskositätsaufbau mitbestimmt werden. Die Verwendung der speziellen metallorganischen Katalysatoren mit verzögerter Wirkung läßt ausreichend Zeit zum Verteilen und gleichmäßigen Aufstreichen des Polyurethangemisches durch eine Auftragevorrichtung, die ein Rakel oder ein Messer oder eine Walze sein kann, ohne daß die Viskosität vor der Auftragevorrichtung wesentlich verändert wird. Nach der Auftragevorrichtung erfolgt dann eine graduelle Temperaturerhöhung und damit ein rapider Viskositätsanstieg, so daß bereits nach sehr kurzer Zeit, im allgemeinen nach 1 bis 30 Sekunden, das Vlies aufgetragen wird. Danach erfolgt die Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 50 bis 200°C, bevorzugt im Bereich 70 bis 120°C. Die Härtungsdauer wird durch Katalysatormenge und Temperatur bestimmt und liegt zwischen 0,5 und 15 Minuten.

Ausführungsbeispiel

Es werden die Komponenten A und B folgendermaßen hergestellt:

A) 105g TDI werden in einem 1l-Dreihalskolben mit Rührer, Thermometer, Tropftrichter und Bodenablaßvorrichtung gegeben. Unter Rühren werden dazu innerhalb von 10 Minuten 600g eines Blockcopolyetheralkohols der OH-Zahl 56 aus 30% Ethylenoxid und 70% Propylenoxid getropft. Die Temperatur steigt dabei langsam auf 50°C an. Nach 30 Minuten werden dazu 52g Dibutylzinnbis-(thioglykolsäureoctylester) gegeben. Dadurch steigt die Temperatur schnell auf 85°C. Nach Abkühlen auf 60°C wird das Gemisch unter Rühren langsam in einen 2l-Dreihalskolben mit 424g Butandiol gegeben, so daß die Temperatur 80°C nicht übersteigt. Man erhält ein hydroxylgruppenhaltiges Prepolymere mit einer OH-Zahl von 122, einer Viskosität (20°C) von 2970 mPas, das über einen Monat bei +5°C bis +35°C lagerstabil ist.

B) In einen 2,5l-Sulfierkolben mit Tropftrichter, Thermometer, Rührer und Rückflußkühler werden 525g 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat unter Rühren auf 70°C erwärmt. Danach werden innerhalb von 20 Minuten 660g eines Polyethertriols aus Glycerin, Propylenoxid und Ethylenoxid mit 15% inneren Ethylenoxidblock und einer Hydroxylzahl von 43,5 gegeben. Nach 1 Stunde bei 70°C werden zu dem Gemisch weitere 560g eines Blockcopolyetheralkohols aus Propylenoxid und Ethylenoxid mit 20% entständigem Ethylenoxidblock (OH-Zahl 50) gegeben und weitere 2 Stunden bei 70°C gerührt. Man erhält ein isocyanatgruppenhaltiges Prepolymere mit einem NCO-Äquivalent von 536 und einer Viskosität (20°C) von 6840 mPas.

C) Im Handversuch werden 53,6g Komponente B und 12,2g Komponente A mit einem Rührer 15 Sekunden intensiv vermischt, auf ein Polypropylen-Trennpapier ausgegossen und mit einem Rakel auf 0,2mm Stärke ausgezogen. 5 Sekunden nach beendetem Ausziehen wird ein 1,6mm starkes Vlies aufgelegt.

Der Verbund wird 7 Minuten bei 80°C gehärtet und vom Trennpapier abgezogen. Man erhält ein Kunstleder mit lederähnlichem Griff, bei dem das Polyurethan 1,1mm in das Vlies eingedrungen ist, aber eine kompakte Deckschicht ergibt. Das Kunstleder hat eine Wasserdampfdurchlässigkeit von 520mg/10cm² · 24 Stunden und ist nach 100000 Bally-Knicken bei 20°C unverändert.