

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

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
6. Dezember 2012 (06.12.2012)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2012/163678 A2

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 9/12 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/059096

(22) Internationales Anmeldedatum:
16. Mai 2012 (16.05.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 076 862.9 1. Juni 2011 (01.06.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **HENKEL AG & CO. KGAA** [DE/DE];
Henkelstr. 67, 40589 Düsseldorf (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **SCHMITT, Achim**
[DE/DE]; Bechlenberg 49, 42799 Leichlingen (DE).
WESEMANN, Daniel [DE/DE]; Siedling Mühlenbach 37,
32457 Porta Westfalica (DE). **CLASSEN, Thorsten**
[DE/DE]; Rilkestr. 7, 52445 Titz (DE). **ECKERS, Mario**
[DE/DE]; Tüschbroicher Str. 48, 41844 Wegberg (DE).
HENDRICKS, Lothar [DE/DE]; Xantener Str. 17, 46286
Dorsten (DE). **BÜSCHING, Hartmut** [DE/DE];
Faulensiek 30a, 32457 Porta Westfalica (DE).

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

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

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu
veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz
2 Buchstabe g)

(54) Title: PROCESS FOR PRODUCING FOAMED WALLPAPERS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG GESCHÄUMTER TAPETEN

(57) Abstract: The invention relates to a process for producing a foamed coating on a substrate in the form of a web, where the substrate is entirely or to some extent coated with a coating composition, the applied layer is dried at a temperature above 70°C, and the coating composition is applied in the form of foam, where an aqueous coating composition is used, comprising polymers selected from poly(meth)acrylates, maleate polymers or ethylene-vinyl acetate polymers, and the coating composition is foamed by an inert gas that has been introduced.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Herstellen einer geschäumten Beschichtung auf einem bahnförmigen Substrat, wobei das Substrat ganz oder teilweise mit einem Beschichtungsmittel beschichtet wird, die aufgetragene Schicht bei einer Temperatur oberhalb von 70 °C getrocknet wird und das Beschichtungsmittel als Schaum aufgetragen wird, wobei ein wässriges Beschichtungsmittel enthaltend Polymere ausgewählt aus Poly(meth)acrylaten, Maleinatpolymeren oder Ethylenvinylacetatpolymeren eingesetzt wird, und das Beschichtungsmittel durch ein zugeführtes inertes Gas geschäumt wird.



WO 2012/163678 A2

Verfahren zur Herstellung geschäumter Tapeten

Die Erfindung betrifft ein Verfahren auf flexiblen bahnenförmigen Substraten Beschichtungen aufzutragen, die im getrockneten Zustand eine geschäumte Schicht ergeben. Weiterhin wird ein wässriges Beschichtungsmittel beschrieben, das als Schaum aufgetragen werden kann.

Geschäumte beschichtete Tapeten sind allgemein bekannt. Bei einem Herstellungsverfahren werden PVC-Schichten auf einem Trägersubstrat erzeugt, danach wird die Schicht durch Treibmittel geschäumt. Die Schaumbildung findet also nach der Schichtbildung statt. Die JP 56028933 beschreibt eine PVC Paste, die als Schäumungsmittel Azodicarbonamid enthält. Solche Zusammensetzungen können nach dem Auftragen in der Wärme eine geschäumte Schicht ergeben.

Die NL7215102 beschreibt Mehrschichtsubstrate, die als äußere Schichten eine Gelschicht sowie eine Acrylat/PVC Schicht aufweist. Die Basisschicht wird als geschäumte Schicht aus vernetzenden Methylolacrylamid/PVC –Mischungen als Polymer und Pigmenten aufgetragen.

Weiterhin sind Beschichtungen bekannt, die zur Feuerschutz geeignet sind. Dabei sind Pigmente enthalten, die nicht brennbar sind und unter Hitze aufschäumen. Die JP 2006131779 beschreibt eine Tapete, die aus einem Träger und einem aufgetragenen Schaum als Schicht besteht. Die Schicht wird aus einer wässrigen EVA-Dispersion mit 20 % EVA, 0,5 % Additive und 33% Al(OH)₃ sowie 5% TiO₂ als Pigmente hergestellt.

Die EP 079723 beschreibt eine geschäumt aufgetragene Schicht, wobei diese aus Latexdispersionen besteht. Als Latex werden SBR-Polymere sowie natürliche Latices beschrieben. Diese Dispersionen werden geschäumt und ein Gel hergestellt, das dann aufgetragen wird. Für das Verfahren werden ausgewählte Substrate eingesetzt. Latex-Polymere aus natürlichen Rohstoffen enthalten auch niedermolekulare Bestandteile, die Allergieauslösenden Stoffen darstellen. Deswegen sind bei der Verarbeitung solche Bindemittel und auch bei einer späteren Verwendung zusätzliche Vorsicht zu beachten. Die Zusammensetzung solcher Latices ist nicht weiter beschrieben.

Es sind Beschichtungen für Tapeten bekannt, die auf Acrylatpolymeren beruhen. Dabei werden dann häufig Mikrohohlkugeln (microspheres) eingesetzt, um eine Struktur mit Hohlräumen zu erhalten. Andere Zusammensetzungen arbeiten mit expandierbaren Hohlkugeln, die in einer Schicht enthalten sind und aufgetragen werden, diese Schicht dann unter Einwirken von Hitze expandiert und verschäumt.

Bei einem nachträglichen Schäumen von Schichten ist es schwierig, immer einen gleichen Schäumungsgrad einzustellen. Dadurch wird eine ungleichmäßige Schichtdicke erhalten. Werden PVC-

Polymere eingesetzt ergeben sich weitere Probleme. Erstens sind diese Chlor-haltigen Polymere kritisch für die Umwelt, zweitens ist es häufig nötig, dass diese beschichteten Flächen nach dem Schäumen in der Wärme geprägt werden müssen. Sonst ist nur eine schwache Prägeausbildung möglich. Ein Nachteil der Microsphere-haltigen Zusammensetzungen ist der erhebliche Preis, um eine ausreichende Menge als Schaum erscheinende Bereiche in der Schicht zu erhalten. Bei schweren oder sehr leichten Pigmenten ergibt sich auch das Problem, in wie weit solche Beschichtungsmittel vor der Applikation ohne Phasentrennung gelagert werden können.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es deswegen, ein Beschichtungsmittel bereitzustellen, dass als wässriges Beschichtungsmittel in Form eines Schaums aufgetragen werden kann, wobei die aufgetragene Beschichtung nach dem Trocknen weiterhin eine Schaumstruktur aufweist. Weiterhin ist es die Aufgabe ein Verfahren zum Beschichten von flexiblen bahnenförmigen Substraten bereitzustellen, wobei auf diese Substrate ein wässriges geschäumtes Überzugsmittel aufgetragen wird und die Beschichtung unter erhalten der Schaumstruktur getrocknet und vernetzt wird. Dabei sollen solche Polymere vermieden werden, die bei Herstellung und Verwendung zu gesundheitlichen Bedenken Anlass geben können.

Die Erfindung wird gelöst durch ein Verfahren zum Herstellen einer geschäumten Beschichtung auf einem bahnförmigen Substrat, wobei das Substrat ganz oder teilweise mit einem Beschichtungsmittel beschichtet wird, die aufgetragene Schicht bei einer Temperatur oberhalb von 70 °C getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel als Schaum aufgetragen wird, wobei ein wässriges Beschichtungsmittel eingesetzt wird enthaltend Polymere ausgewählt aus Poly(meth)acrylaten, Maleinatpolymeren oder Ethylenvinylacetatcopolymer, und das Beschichtungsmittel durch ein zugeführtes inertes Gas geschäumt wird.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Beschichtungsmittel, dass als wässrige Dispersion bereitgestellt wird, die frei von Cl-haltigen Polymeren ist, wobei das Beschichtungsmittel mit Gasen schäumbar ist, wie Kohlendioxid, Stickstoff oder Luft, und unter Erhalt der Schaumstruktur getrocknet werden kann.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auf ein flaches, flexibles Substrat in einem kontinuierlichen Prozess ein Beschichtungsmittel als Schaum aufgetragen und danach als Schaum verfestigt. Als Substrat können die bekannten bahnförmigen Substrate eingesetzt werden, die beispielsweise zum Verkleben auf anderen Gegenständen eingesetzt werden können. Es kann sich dabei um beispielsweise Folien handeln, oder um andere Substrate, die als Tapete geeignet sind. Insbesondere handelt es sich dabei um flexible, dünne im Allgemeinen aufrollbare Substrate aus unterschiedlichen Materialien. Besonders geeignet sind Papier, Vliessubstrate oder auch Folien. Es ist möglich, dass es sich um Ein- oder Mehrschichtsubstrate handelt. Diese dienen als Träger der anschließend beschichteten Bahnen und geben den beschichteten Gegenständen die notwendige mechanische Stabilität bei der Herstellung und bei der Verwendung, beispielsweise als Tapete. Insbesondere geeignet sind Substrate, die durchlässig

für Feuchtigkeit sind. Es kann sich beispielsweise um Fasern aus hydrophilen Polymeren handeln, wie Polyesterfaser oder solche aus natürlichen Rohstoffen, wie Cellulose. Solche Ein- oder Mehrschichtsubstrate auf Basis von Vliesen oder Papier sind bekannt.

Die geeigneten Beschichtungsmittel für das Verfahren sind wässrig. Es handelt sich dabei um Dispersionen, Emulsionen oder Lösungen mit Wasser als Hauptlösemittel, wobei die im Folgenden der Begriff Dispersionen alle verschiedenen Formen umfassen soll. Diese enthalten als Festkörper Polymere, Emulgatoren und/oder Tenside, Pigmente, Füllstoffe und/oder Farbstoffe sowie ggf. weitere Additive. Es können auch geringe Anteile an organischen Lösemitteln enthalten sein. Dabei können die Polymere nicht reaktiv sein, es kann sich aber auch um vernetzende Systeme handeln.

Die Polymere sollen frei von Halogen-haltigen Bestandteilen sein, wie beispielsweise PVC als Polymer. Insbesondere sind Polymere auf Basis von Poly(meth)acrylaten, Maleinsäurecopolymeren, wie Maleinatöle, Polybutadienöle, Polyvinylacetatcopolymeren, wie EVA, geeignet. Es kann sich um Homopolymere, Copolymere oder um Gemische unterschiedlicher Polymere handeln.

Ein Beispiel für erfindungsgemäß geeignete Polymere sind (Co)polymerisate aus olefinisch ungesättigten Monomeren. Insbesondere sind dabei eigenständig wasserunlösliche (Co)polymere geeignet, die durch radikalische Polymerisation von ungesättigten Monomeren erhältlich sind, wie z.B. Vinylester-Polymere als Homopolymere oder Copolymere, Polyacrylsäureester oder Polymethacrylsäureester oder Copolymere mit weiteren polymerisierbare Doppelbindungen enthaltenden Monomeren.

Beispiele für Polyacrylate sind solche, die durch Copolymerisation von mindestens einem (Meth)acrylatmonomer entstehen. Es können polare oder unpolare Monomere ausgewählt werden, die Monomere können auch noch weitere funktionelle Gruppen aufweisen. Es können auch weitere copolymerisierbare Monomere zugesetzt werden. Über die Auswahl der Monomere können Molekulargewicht, Glasübergangstemperatur, Vernetzungsgrad, Hydrophobie oder die Löslichkeit beeinflusst werden.

Geeignete Monomere sind (Meth)acrylatester, wie beispielsweise Alkyl(meth)acrylate von gradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Alkoholen mit 1 bis 40 C-Atomen, wie zum Beispiel Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Stearyl(meth)acrylat, Lauryl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, Aryl(meth)acrylate wie zum Beispiel Benzyl(meth)acrylat oder Phenyl(meth)acrylat, Mono(meth)acrylate von Ethern, Polyethylenglycolen, Polypropylenglycolen oder deren Mischungen mit 5-80 C-Atomen, wie beispielsweise Furfurylmethacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, Poly(ethylenglycol)methylether-(meth)acrylat und Poly(propylenglycol)methylether(meth)acrylat. Es können auch hydroxyfunktionalisierte (Meth)acrylate enthalten sein, beispielsweise Hydroxyalkyl(meth)acrylate von gradkettigen, verzweigten oder cycloaliphatischen Diolen mit 2-36 C-Atomen, wie beispielsweise 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutylmono(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 4-Hydroxybutyl(meth)acrylat.

Neben den zuvor dargelegten (Meth)acrylaten können die zu polymerisierenden Zusammensetzungen auch weitere ungesättigte Monomere aufweisen, die mit den zuvor genannten (Meth)acrylaten copolymerisierbar sind. Hierzu gehören unter anderem Acrylnitril, Vinylester wie z.B. Vinylacetat, Styrol, substituierte Styrole, wie α -Methylstyrol, Vinyltoluol und p-Methylstyrol, heterocyclische Verbindungen wie 2-Vinylpyridin, 3-Vinylpyridin, Vinloxolan, Vinylfuran, Maleinsäurederivate, wie beispielsweise Maleinsäureanhydrid, Maleinimid, Methylmaleinimid und Diene wie Divinylbenzol, Olefine wie Ethylen, Butadien, Chlorbutadien und Isopren und vergleichbare Olefine ohne weitere Funktionalität, 1-Alkene, wie 1-Hexen, verzweigte Alkene, wie beispielsweise Vinylcyclohexan, Itaconsäure, Crotonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure oder deren Halbester (Meth)Acrylsäure, Acrylamid, Methacrylamid, Epoxyacrylate oder solche mit anderen funktionellen Gruppen.

Eine weitere Gruppe von geeigneten Bindemitteln sind Polyvinylester. Diese können beispielsweise direkt als Dispersion oder Emulsion hergestellt werden. Erfindungsgemäß sollen als Monomere überwiegend Vinylester enthalten sein, sowie gegebenenfalls Anteile an polymerisierbaren Monomeren, die in anionische Gruppen überführbare funktionelle Gruppen tragen, beispielsweise Carboxylgruppen, Anteile an unpolaren copolymerisierbaren Monomeren, wie aromatische Monomere oder ungesättigten Carbonsäureester, oder Anteile an polare Gruppen tragenden Monomeren.

Das Copolymere ist aus verschiedenen copolymerisierbaren Monomeren aufgebaut. Als Komponente sind insbesondere Ester aus Vinylalkohol und C2 bis C6 - Monocarbonsäuren enthalten, beispielsweise Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinyl-n-butytrat.

Solche Polymere können zusätzlich auch copolymerisierbare Monomere enthalten sein die als weitere funktionelle Gruppe Säuregruppen enthalten. Es kann sich dabei anorganische Säuregruppen handeln, wie Sulfonsäure-, Phosphorsäure- oder Phosphonsäuregruppen, oder bevorzugt um Carbonsäuregruppen. Solche Monomere unterstützen die Dispergierung in Wasser.

Eine andere Klasse von geeigneten Polymeren sind Maleinatpolymere. Es handelt sich dabei um Umsetzungsprodukte von trocknenden Ölen und olefinisch ungesättigten Carbonsäuren, besonders Dicarbonsäuren, wie Fumarsäure, Maleinsäure und ihren Anhydriden. Als Öle werden bevorzugt trocknende und halbtrocknende Öle wie Leinöl, Tallöl, Rapsöl, Sonnenblumenöl und Baumwollsaatöl eingesetzt. Die ungesättigten Carbonsäuren werden so ausgewählt, dass sie unter den üblichen Bedingungen radikalisch nach Zusatz von Initiatoren und/oder nach Erwärmen auf die Öle mit einer hohen Ausbeute pflöpfen. Besonders geeignete Verbindungen sind Maleinsäure, Tetrahydrophthalsäure, Acryl- und Methacrylsäure, sowie Citracon-, Mesacon- und Itaconsäure, als Säure oder in Form ihres Anhydrids.

Ebenfalls geeignete Polymere sind mit den genannten ungesättigten Säuren gepflöpfte Fettsäuren oder Fettsäuregemische. Die geeigneten Fettsäuren weisen mindestens eine olefinische Doppelbindung im

Molekül auf, beispielsweise können Ölsäure, Linol- und Linolensäure, Ricinolsäure und Elaidinsäure sowie die entsprechenden technische Gemische solcher Säuren eingesetzt werden.

Ebenfalls geeignet sind Polydienöle. Es handelt sich um dem Fachmann geläufige handelsübliche Produkte. Es können auch Mischungen solcher Polybutadienöle mit verschiedener Molmasse oder unterschiedlicher Konfiguration, z. B. auch Polypentadienöle, verwendet werden.

Die Polymere können nicht reaktiv sein, es ist aber auch möglich, nachträglich vernetzende Polymere einzusetzen, beispielsweise über eine oxidative Vernetzung. Die verschiedenen Polymere, wie Polyacrylate, Maleinatöle, Polybutadienöle, Vinylacetatcopolymere sind im Prinzip in verschiedenen Formen kommerziell erhältlich. Sie können nach Molekulargewicht, vernetzenden Gruppen, Polarität, hydrophoben Eigenschaften oder der Dispergierfähigkeit ausgewählt werden.

Die Menge der Polymeren soll zwischen 15 bis 60 Gew-% bezogen auf das Beschichtungsmittel betragen. Das Beschichtungsmittel kann zusätzlich zu den Polymeren und Wasser weitere Zusatzstoffe enthalten. Die Menge kann bis 100 % bezogen auf die Menge der Polymere betragen. Zu den Zusatzstoffen zählen beispielsweise Stabilisatoren, Antioxidantien, Photostabilisatoren, Benetzungsmittel, pH-Regler, Weichmacher, Pigmente, Füllstoffe, Farbstoffe, Katalysatoren und dergleichen. Es können auch noch Hilfsstoffe zugesetzt werden, um spezielle Anforderungen zu erfüllen, z.B. Geruchsstoffe oder Biozide.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel soll mindestens einen grenzflächenaktiven Stoff enthalten. Darunter werden Stoffe verstanden, die die Grenzflächenspannung beeinflussen, wie Schaumstabilisatoren, Tenside oder Benetzungsmittel. Solche Stoffe weisen in der Regel hydrophile und hydrophobe Gruppen auf. Ein Teil der grenzflächenaktiven Stoffe kann bereits bei der Herstellung der Polymerdispersion zugesetzt werden oder sie werden erst in das Beschichtungsmittel eingearbeitet. Diese dienen zur Kontrolle des Schaums, zur Verbesserung der Benetzung, sowie zur Stabilisierung der allein nicht wasserlöslichen Anteile an Monomeren, Polymeren oder Additiven, ggf. auch von Pigmenten oder Füllstoffen. Es können anionische, nichtionische, ampholytische Tenside oder deren Gemische enthalten sein.

Beispiele für geeignete anionische Tenside sind Alkylsulfate, Alkyl-, Alkylarylether sulfate, wie Alkylphenoether-Sulfate; Sulfonate, insbesondere Fettalkoholsulfonate, Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate; Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure, die gegebenenfalls ethoxyliert sein können; Alkali- und Ammoniumsalze von Carbonsäuren, beispielsweise von Fettsäuren; Phosphorsäurepartialester und deren Alkali- und Ammoniumsalze.

Beispiele für ampholytische Tenside sind langkettig substituierte Aminosäuren wie N-Alkyl-di(aminoethyl)glycin oder N-Alkyl-2-aminopropionsäuresalze, Betaine, wie N-(3-acylamidopropyl)-N,N-dimethylammoniumsalze oder Alkylimidazoliumbetaine.

Beispiele für nichtionische Tenside sind Alkyl-, Alkylaryl-, Fettalkoholpolyglykoether; Ethylenoxid/Propylenoxid (EO/PO)-Blockcopolymere, -Fettalkohole, und -Alkylphenol-Addukte, vorzugsweise solche mit etwa 8 bis etwa 50 EO/PO-Einheiten; Additionsprodukte von Alkylaminen, Fett- und Harzsäuren, Alkylpolyglykoside mit linearen oder verzweigten, gesättigten oder ungesättigten Alkylresten mit 8 bis etwa 24 C-Atomen und einem Oligoglykosidrest; Naturstoffe und deren Derivate wie Lecithin, Lanolin oder Sarkosin; insbesondere solche mit Alkoxygruppen mit bis zu 10 C-Atomen und bis zu etwa 30 EO- oder PO-Gruppen.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung enthält das Beschichtungsmittel mindestens eine grenzenflächenaktive Substanz. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel kann beispielsweise anionisches oder ein nichtionisches Tenside enthalten in einer Menge von 0,01 bis zu etwa 5,0 Gew.-%, beispielsweise von 0,1 bis 2,5 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Dispersion.

In einer bevorzugten Ausführungsform ist das Beschichtungsmittel frei von Entschäumern. Darunter sind Substanzen zu verstehen, die die Stabilität von Blasen und damit eine Schaumbildung stören. Sie führen im Allgemeinen zu einer Absenkung der Oberflächenspannung, wenn sie einer wässrigen Dispersion zugesetzt werden. Solche Substanzen beruhen auf Basis von Silikon-haltigen oder Fluor-basierten Verbindungen oder auf flüssigen und/oder viskosen Kohlenwasserstoffen. Diese Substanzklassen sind dem Fachmann bekannt und als Entschäumer kommerziell erhältlich. Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel soll frei von solchen Substanzen sein.

Als Konservierungsmittel kann man vorteilhaft Benzoate, Fluoride wie Natriumfluorid, amidische Substanzen und Hydroxybenzoesäureester in Mengen von 0,1 bis 2 Gew.-% zufügen. Als weitere Zusatzstoffe kann die erfindungsgemäße Klebstoffdispersion bis zu 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% an Licht-Stabilisatoren enthalten. Als UV-Stabilisatoren besonders geeignet sind die sogenannten HALS-Verbindungen.

Eine weitere Komponenten des erfindungsgemäßen Beschichtungsmittels sind Weichmacher. Diese Weichmacher werden vorzugsweise zum Einstellen der Viskosität oder der Flexibilität verwendet und sind im allgemeinen in einer Konzentration von 0 – 20 Gew.-%, vorzugsweise bis zu 10 Gew.-% enthalten, insbesondere unter 2 Gew.-%. Geeignete Weichmacher sind beispielsweise medizinische Weißöle, naphthenische Mineralöle, Polypropylen-, Polybuten-, Polyisopren-Oligomere, hydrierte Polyisopren- und/oder Polybutadien-Oligomere, Benzoatester, Phthalate, Adipate, pflanzliche oder tierische Öle und deren Derivate. Hydrierte Weichmacher werden beispielsweise ausgewählt aus der Gruppe der paraffinischen Kohlenwasserstofföle. Auch Polypropylenglykol und Polybutylenglykol, sowie Polymethylenglykol sind geeignet. Es können auch Ester als Weichmacher eingesetzt werden, beispielsweise flüssige Polyester und Glycerinester oder Weichmacher auf Basis aromatischer Dicarbonsäureester. Organische Lösemittel sollen bevorzugt nicht enthalten sein.

Es ist auch möglich, dass Anteile an Pigmenten und/oder Füllstoffen, beispielsweise auch als Farbpaste, enthalten sind. Die Menge solcher Bestandteile soll unter 30 Gew.-% betragen, bevorzugt von 5 bis 20 Gew.-%. Eine andere Ausführungsform enthält nur weniger als 5 Gew.-% solcher Füllstoffe und Pigmente. Unter Pigmenten und Füllstoffen sind anorganische pulverförmige Stoffe zu verstehen. Es handelt sich dabei beispielsweise um Oxide, Phosphate, Sulfate oder Carbonate des Aluminums, Siliciums, Zirkoniums, Titans, Zinks, Eisens, Mangan oder der (Erd)Alkali-metalle. Beispiel dafür sind Calciumcarbonat, Titandioxid, Zinkoxid, Eisenoxid, Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Bariumsulfat, Siliciumdioxid. Es sind auch schichtförmige Pigmente oder plättchenförmige Metalleffektpigmente geeignet, beispielsweise Aluminiumoxide, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat und Mischsilikate; Graphit, Metallpigmente, beschichteter Glimmer. Diese sind kommerziell erhältlich. Sie können einzeln oder als Gemisch eingesetzt werden, oder sie werden mit Anteilen an organischen Farbstoffen eingesetzt. Diese Bestandteile können die getrocknete Schicht färben, sie können optische Effekte hervorrufen oder sie können auch Viskosität und Thixotropieverhalten des wässrigen Beschichtungsmittels beeinflussen. Werden keine Pigmente eingesetzt können auch transparente Beschichtungen entstehen.

Weiterhin können gegebenenfalls Harze enthalten sein. Dabei kann es sich um natürliche Harze handeln oder um synthetische Harze. Es können auch OH-Gruppen-haltige Harze eingesetzt werden.

Das erfindungsgemäße Beschichtungsmittel soll durch zugeführte mit dem Polymeren inerte Gase aufschäumbar sein. Deswegen kann es insbesondere im Wesentlichen frei von expandierten oder expandierbaren Microhohlkugeln sein und soll auch keine Gas –entwickelnden Schaumbildner enthalten, beispielsweise Stickstoff-bildende Azo-Verbindungen oder Isocyanate. Ebenso sollen flüchtige organische Lösemittel nur in geringen Mengen enthalten sein, insbesondere soll das Beschichtungsmittel im wesentlichen frei von bis zu 100°C verdampfenden organischen Lösemitteln sein.

Aus den Bestandteilen kann nach an sich bekannten Verfahren das Beschichtungsmittel hergestellt werden. Dabei wird häufig das Polymer als wässrige Dispersion hergestellt. In diese Dispersion können dann die weiteren Bestandteile dispergiert werden. Dabei ist bei den Pigmenten und Füllstoffen auf eine gute Verteilung zu achten, damit das Beschichtungsmittel lagerstabil ist. Das Beschichtungsmittel soll einen Festkörper von 30 bis zu 70 Gew.-% aufweisen (DIN 53189 bei 105°C), der sich als Summe aus den einzelnen Bestandteilen ergibt. Die flüchtigen Bestandteile sind insbesondere Wasser. Der pH-Wert kann über den Zusatz von Neutralisationsmitteln eingestellt werden. Er kann beispielsweise zwischen pH 5 bis 9 betragen.

Die Dichte des Beschichtungsmittels beträgt von ca. 1,0 bis zu 1,7 g/cm³ (Dichtebestimmung mittels Pyknometer). Sie ist auch abhängig von Art und Menge der Pigmente. Das erfindungsgemäß geeignete Beschichtungsmittel soll eine Viskosität von 500 bis 10000 mPas aufweisen, bevorzugt von 1000 bis 8000, gemessen bei ca. 25°C. (Brookfield, EN ISO 2555, gemessen bei angegebener Temperatur).

Aus dem geeigneten wässrigen Beschichtungsmitteln wird ein Schaum hergestellt. Das kann durch bekannte Vorrichtungen geschehen, die ein Aufschäumen von flüssigen Zusammensetzungen ermöglichen. Dabei wird ein Gas, insbesondere Stickstoff, Luft oder CO₂, in das erfindungsgemäße wässrige Beschichtungsmittel eingebracht. Über die Menge des Gases, über die Verteilung des Gases in der Flüssigkeit sowie über die Umwälzung der Flüssigkeit kann die Ausbildung des Schaums beeinflusst werden. Der Schaum ist stabil, d.h. auch nach Verlassen der Vorrichtung zum Aufschäumen bleibt der Schaum stabil und verliert nur wenig an Volumen. Dabei werden geeignete Gase als Schaummittel in der Flüssigkeit dispergiert. Das kann durch Mischaggregate, durch eindüsen oder auch durch Lösen in einer Flüssigkeit und nachträglichem Entspannen durchgeführt werden. Vorrichtungen und Verfahren zum Herstellen von Schäumen sind bekannt.

Es ist zweckmäßig, dass der Schaum die Dichte des Beschichtungsmittels auf unter ca. 80% des Ausgangswerts vermindert, bevorzugt auf weniger als 65 %. Insbesondere kann der Schaum eine Dichte unterhalb von 0,80 g/cm³ aufweist, insbesondere unter 0,6 g/cm³, besonders bevorzugt unter 0,5 g/cm³. Die Blasen des Schaums sollen so klein sein, dass der Schaum optisch im Wesentlichen als Fläche gesehen wird. Insbesondere sollen die Schaumblasen einen Durchmesser unterhalb von 1 mm aufweisen, insbesondere unterhalb von 0,5 mm, besonders bevorzugt unterhalb von 0,2 mm.

Art und Menge des Schaums kann durch die Zusammensetzung des Beschichtungsmittels beeinflusst werden. Durch die Menge und Auswahl der Emulgatoren kann die Schaumgröße beeinflusst werden. Weiterhin kann das Schäumverfahren selbst, indem das Gas in die Flüssigkeit eingebracht wird, die Schaumeigenschaften beeinflussen. Dabei kann das Verhältnis Beschichtungsmittel/Gas eingestellt werden, beispielsweise von 0,8:0,2 bis 0,2:0,8. Dabei sind insbesondere Menge, Größe und Verteilung der Blasen entsprechend zu beeinflussen. Dabei sind kleiner Blasen und eine gleichmäßige Verteilung der Blasen im Schaum bevorzugt.

Der Schaum ist für einen Verarbeitungszeitraum stabil. Es können zwar einzelne Blasen zerfallen, wobei die Dichte und die Schaumstruktur sich im einzelnen verändert, der Schaum bleibt als Ganzes aber über den Verarbeitungszeitraum stabil. Erfindungsgemäß ist es notwendig, dass der Schaum auch beim Trocknen in seiner Struktur erhalten bleibt.

Für das erfindungsgemäße Verfahren werden die Substrate als flache Bahn bereitgestellt. Auf diese Bahn wird im kontinuierlichen Verfahren ein Schaum aufgetragen. Dabei kann das Auftragen durch Walzen, Rollen, Düsen Sieb oder Flexodruck, oder mit einer sogenannten Luftbürste geschehen. Es ist darauf zu achten, dass das Auftragsverfahren einen kontinuierlichen, flächigen Auftrag des Schaums auf das Substrat ermöglicht. Unmittelbar nach dem Auftragen wird die Schaumschicht geglättet. Damit kann sichergestellt werden, dass eine gleichmäßige und einheitlich dicke Schaumschicht auf dem Substrat erzeugt wird.

Unmittelbar anschließend danach wird das mit dem wässrigen Schaum beschichtete Substrat durch einen Trockenofen weiterverarbeitet. In dem Trockenofen findet eine Erhitzung des beschichteten Substrates statt. Durch das Erwärmen wird das Wasser aus dem Substrat und aus der Beschichtung entfernt. Weiterhin werden auch andere flüchtige Bestandteile, die ggf. für die Herstellung der erfindungsgemäßen Beschichtungszusammensetzung notwendig sind, ausgetrieben. Dieses Trocknen kann durch Erwärmen unter Konvektion mit warmer Luft oder durch Bestrahlen mit IR-Strahlern durchgeführt werden. Eine Umwälzung der Luft zum Abführen der austretenden Feuchtigkeit beschleunigt den Trocknungsprozess. Die Temperatur bei dem Trocknungsschritt soll von 70 bis 220°C betragen. Sie wird so ausgewählt, dass eine schnelle Trocknung erhalten werden kann. Auf der anderen Seite muss sichergestellt werden, dass die Trocknungstemperatur die Beschichtungszusammensetzung oder das Substrat thermisch nicht zerstört. Bevorzugt ist es deshalb, dass die Trocknungstemperatur zwischen 80 und 180°C beträgt. Wird eine höhere Temperatur gewählt, ist die Verweilzeit kürzer. Dabei kann die Trocknungszeit von 1 sec bis 60 sec betragen, insbesondere von 2 bis 30 sec. Wird eine niedrige Temperatur gewählt, kann die Verweilzeit des beschichteten Substrats im Trockenofen länger sein. Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird ein mit einer Schaumschicht versehenes, trockenes und flexibles Substrat erhalten.

Dieses Substrat kann auf verschiedene Art weiterverarbeitet werden. Einerseits ist es möglich, dieses Substrat zu rollen und zu lagern. Eine andere Verarbeitungsform für das Substrat unmittelbar danach einer weiteren Verarbeitung zu. Dabei kann die Oberfläche bedruckt werden, es kann ein Prägevorgang stattfinden, es wird ein weiterer Beschichtungsschritt vorgenommen einzeln oder auch kombiniert. Danach wird das beschichtete Substrat konfektioniert, d.h. auf geeignete Längen geschnitten und danach in eine lagerfähige Form überführt, beispielsweise durch Aufrollen oder Stapeln von blattförmigen Substraten. Nach der erfindungsgemäßen Arbeitsweise kann der Prägevorgang der getrockneten Beschichtung nach einer Abkühlung bei einer Temperatur unter 100°C vorgenommen werden, beispielsweise durch sogenannte Kaltprägung. Dabei sind die Schichten dann trocken und nicht klebrig und können weiterverarbeitet werden.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellter Gegenstand. Es handelt sich dabei beispielsweise um bahnenförmige mit einer Schaumschicht versehene flexible Substrate. Dabei soll der Untergrund bevorzugt aus Vliesmaterialien bestehen, beispielsweise aus Cellulose-Fasern oder anderen organischen Fasern. Es sind auch andere Substrate möglich, wie beispielsweise Papierbahnen oder Kunststofffolien als in Bahnform. Das Substrat soll eine Dicke von 0,1 bis ca. 2 mm aufweisen. Auf dem Substrat ist eine Beschichtung hergestellt, aus einem wässrigen Beschichtungsmittel aufgebracht in Schaumform. Auf dieses Trägersubstrat ist eine geschäumte, elastische und feste Beschichtung aufgetragen. Diese Beschichtung soll eine Dicke von 0,1 bis 3 mm aufweisen. Die Dichte der getrockneten Beschichtung ist beispielsweise kleiner 0,80 g/cm³. Die Beschichtung ist getrocknet, sie ist nicht klebrig und bildet einen stabilen, flexiblen Schaum. Ein entsprechendes Substrat kann ohne Zerstörung der Schaumschicht gerollt werden.

Der Schaum besteht nur aus dem getrockneten oder geschäumten Beschichtungsmittel. Es ist nicht notwendig und bevorzugt, dass keine geschäumten, Gas-haltigen oder Gas entwickelnden Pigmente (microspheres) in der Beschichtung vorhanden sind.

Ein nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestelltes Substrat weist ein flexibles Trägermaterial auf. Dieses ist auf einer Seite mit einer schaumförmigen, gleichmäßigen Schicht versehen. In einer bevorzugten Ausführungsform besteht das Substrat aus Papier oder non-woven auf Basis von cellulosehaltigen Fasermaterial. Durch die Verwendung von Gasen, insbesondere Luft, als Schaummittel wird das Herstellungsverfahren insgesamt verbilligt. Es ist nicht notwendig, teure, geschäumte Füllstoffe der Beschichtung zuzusetzen.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Substrats hergestellt nach dem erfindungsgemäßen Verfahren als Tapete. Insbesondere ist das erfindungsgemäße Verfahren geeignet eine Tapetenbeschichtung herzustellen. In einer Ausführungsform kann dabei das Substrat, die Beschichtung und/oder die Oberfläche der Beschichtung gefärbt oder bedruckt sein. Besonders geeignet ist die Beschichtung ganz oder teilweise geprägt, insbesondere kann eine Kaltprägung durchgeführt werden.

Ein weiterer Vorteil der Erfindung ist es, dass durch die Auswahl des wässrigen Beschichtungsmittels bzw. durch die Vorrichtung das Einbringen der Gase in das Beschichtungsmittel die Schaumart beeinflusst werden kann. Es ist dem Anwender also möglich, verschieden strukturierte Schäume oder verschieden dicke Schaumschichten auf das Substrat aufzubringen. Durch die Verwendung von wässrigen Beschichtungsmitteln wird sichergestellt, dass eine schnelle und gute Trocknung möglich ist. Es werden keine gesundheitsschädliche Stoffe bei dem Verarbeitungsprozess frei gesetzt. Ebenso ist das beschichtete Produkt frei von bekannten umwelt- oder gesundheitsgefährdenden Substanzen.

Die erfindungsgemäß hergestellten Substrate weisen eine Schicht auf, die in weiteren Schritten schnell und vielseitig weiterverarbeitet werden können. Durch die Vermeidung von gashaltigen Pigmenten ist eine Prägung besonders leicht durchzuführen. Die mechanische Beanspruchung der Prägwerkzeuge wird vermindert.

Weiterhin weisen die erfindungsgemäßen beschichteten Substrate durch die Auswahl der Bindemittel eine gute Aufnahmefähigkeit oder Haftung für farbliche weitere Beschichtungen auf. Druckfarben können gut appliziert werden und führen zu einem festhaftenden Druckbild.

Beispiel:

Es wird eine Mischung hergestellt aus

Wasser	51,5 %
Polyvinylacetat	19,3
Polyvinylalkohol	1,5
PVOAc/PVOH Copolymer	7,5
CaCO ₃	20,0
Tensid auf PEG-Basis	0,1
Wässrige Base	0,05
Stabilisator	0,05

Dabei werden die Pigmente vermahlen und in der Dispersionsphase homogenisiert. Der pH wird auf ca. 7 eingestellt.

Viskosität ca. 3500 mPas, 25°C (EN ISO 2555, Brookfield Viskosimeter)

Die Dichte beträgt ca. 1,45 g/cm³.

Die Mischung wird mit Luft aus Gas in einem Schaumgenerator zu einem Schaum verarbeitet, Beschichtungsmittel/Luftverhältnis 55:45.

Aus diesem Schaum wird auf einem Stück Papier (10 x 10cm) eine Schicht von 2 mm Stärke mit einem Rakel hergestellt.

Die Schicht wird bei 130°C für 30 sec in einem Umluft-Ofen getrocknet.

Es wird ein Papiersubstrat mit einer getrockneten Schicht erhalten, Schichtdicke ca. 1,8 mm. Die Oberfläche ist nicht klebrig, weich und kann geprägt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Herstellen einer geschäumten Beschichtung auf einem bahnförmigen Substrat, wobei das Substrat ganz oder teilweise mit einem Beschichtungsmittel beschichtet wird, die aufgetragene Schicht bei einer Temperatur oberhalb von 70 °C getrocknet wird, dadurch gekennzeichnet dass das Beschichtungsmittel als Schaum aufgetragen wird, wobei ein wässriges Beschichtungsmittel enthaltend Polymere ausgewählt aus Poly(meth)acrylaten, Maleinatpolymeren oder Ethylenvinylacetatpolymeren eingesetzt wird, und das Beschichtungsmittel durch ein zugeführtes inertes Gas geschäumt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der Schaum durch Einbringen von Luft, Stickstoff oder CO₂ und Gemischen als Gas in das Beschichtungsmittel gebildet wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel durch das Aufschäumen eine Verringerung der Dichte auf weniger als 80% des Ausgangswertes erreicht, insbesondere die Dichte unter 0,80 g/cm³ beträgt.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung nach der Trocknung eine Schichtdicke von 0,1 bis 3 mm aufweist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Trocknen durch IR-Strahler und/oder mit erhitzter Luft durchgeführt wird bei einer Temperatur über 80 °C, für einen Zeitraum unterhalb von 1 Minute.
6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass nach dem Trocken die Beschichtung bedruckt und/oder geprägt wird, insbesondere durch Kaltprägung.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat aus hydrophile Polymeren aufgebaut ist, ausgewählt aus Polyesterfasern und/oder natürlichen Fasern, insbesondere Cellulose oder Lignin.
8. Wässriges Beschichtungsmittel zur Verwendung in einem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, enthaltend mindestens ein Polymer, ausgewählt aus Poly(meth)acrylaten, Maleinatpolymeren oder Ethylenvinylacetatpolymeren, Pigmente und/oder Füllstoffe, und weitere Additive, dadurch gekennzeichnet dass mindestens eine oberflächenaktive Substanz enthalten ist, und durch Einbringen von Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder Gemischen als Gas in das Beschichtungsmittel schäumbar ist.

9. Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel frei von entschäumenden Substanzen ist, insbesondere frei von Silikonhaltigen, Fluor-basierten oder Kohlenwasserstoff-basierten Entschäumern.
10. Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 oder 9, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel einen Festkörper von 30 bis 70 Gew-% aufweist und eine Viskosität von 500 bis 10000 mPas.
11. Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel frei von expandierten oder expandierbaren Microhohlkugeln (microsphere) ist und keine Gas-entwickelnden Schaumbildner enthält.
12. Wässriges Beschichtungsmittel nach Anspruch 8 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Beschichtungsmittel mit Gas geschäumt vorliegt, mit einer Dichte von weniger als 80% der Ausgangsdichte.