



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes
zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

206 761

Int.Cl.³

3(51)

B 32 B 27/06

D 06 N 3/14

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP B 32 B/ 2353 523

(22) 03.12.81

(44) 08.02.84

(71) siehe (72)

(72) REICH, GUENTER, PROF. DR. HABIL. DIPL.-CHEM.; HARZER, DIETER, DR. DIPL.-CHEM.;
HIRTH, STEPHAN, DR. DIPL.-CHEM.; KOLINKE, MARLEN, DIPL.-CHEM.; DD;
HERMANN, MARIE; STEINHARDT, ROLF, DR. DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) DR. STEINHARDT, ROLF FI LEDER- U. KUNST-LEDERTECHNOLOGIE 9200 FREIBERG
THAELMANNRING 1

(54) **VERFAHREN ZUR BESCHICHTUNG FLAECHENHAFTER MATERIALIEN**

(57) Verfahren zur Beschichtung flächenhafter Materialien im Umkehrverfahren für die Herstellung von Kunstleder, beschichteten Textilien, Tapeten und ähnlichen Materialien, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung mit einem Gemisch Deckschichtpolyurethan und Haftklebstoff von hydroxylfunktionellen Prepolymeren auf Basis von isocyanatmodifizierten Polyesteralkoholen, welches in Lösung vorliegt, erfolgt, wobei beim Trocknen eine partielle Entmischung stattfindet wodurch der Haftklebstoff auf der Oberfläche angereichert wird.

Verfahren zur Beschichtung flächenhafter Materialien

Anwendungsgebiet der Erfindung

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Beschichtung flächenhafter Materialien, insbesondere Trägermaterialien, welche als Grundlage für die Herstellung von Kunstledern dienen. Dabei geht es um die Beschichtung im Umkehrverfahren. Die Beschichtung von flächenhaften Trägermaterialien im Umkehrverfahren ist nicht neu, doch ergeben
10 sich immer neue Probleme. Von der Problemlösung wird die Anwendung der Umkehrbeschichtung in voller Breite erfaßt, besonders die Textilbeschichtung und die Kunstlederherstellung aber auch die Herstellung qualitativ hochwertiger
15 Tapeten und anderer flächenhafter Werkstoffe.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Das Umkehrverfahren beruht im wesentlichen auf folgendem Prinzip:

- 20 Es wird eine Folie mit Hilfe einer Haftschrift auf ein Trägermaterial gebracht. Im Falle des Umkehrverfahrens wird die Folie im Arbeitsgang mit erzeugt und zwar aus verschiedenen Gründen auf einem Hilfs- oder Zwischenträger. Mit Hilfe des Umkehrverfahrens kann man der Deckfolie eine
25 besondere Narbung verleihen, die die Lederoberfläche besser nachzuahmen in der Lage ist als eine nachträgliche Prägung des herzustellenden Verbundes. Der Verbund wird hergestellt, in dem man den Schichtträger der Deckschicht aufkaschiert (Umkehrung der sonstigen Folienkaschierung). In diesem Falle
30 lassen sich auch Schichten aufbringen, die eine eigene Trag-

fähigkeit nicht oder noch nicht haben. Diese Folien werden vom Zwischenträger, z. B. Papier oder Stahlband gestützt. Wesentlich ist bei diesem Verfahren, daß sich die Deckschicht vom Zwischenträger zum gewünschten Zeitpunkt lösen läßt und nicht haften bleibt.

Für solche Beschichtungen werden in großem Umfang Polyurethane zum Einsatz gebracht. Die ältere Form des Polyurethans für einen solchen Einsatz ist das Zweikomponentenpolyurethan, während in jüngerer Zeit das sogenannte Einkomponentenpolyurethan bevorzugt zum Einsatz gebracht wird. Es handelt sich bei letzterem um ausreagierte Polyurethane, die als Schmelze oder in Lösung aufgetragen werden. Nachdem die Polyurethan-deckschicht zum Auftrag gebracht wurde, das heißt auf dem Zwischenträger aufgetragen wurde und die erforderlichen Maßnahmen getroffen worden sind, um diese Schicht erneut beschichtungsfähig zu machen, was entweder durch Abkühlen bei einer vorausgehenden Schmelzbeschichtung oder durch einen Trocknungsvorgang bei einer vorherigen Beschichtung mit lösungsmittelhaltiger Zubereitung erzielt wird, bringt man auf den Polymerfilm oder auf den Schichtträger oder auf beide einen bzw. je einen oder auch mehrere Haftstriche auf und bringt die beiden Schichten dann im allgemeinen so zusammen, daß man das Trägermaterial der entsprechend vorbereiteten Deckschicht zuführt und die Schichten zu einem Verbund vereinigt (DE 2402799).

Wie man in jüngster Zeit festgestellt hat, wird eine beschichtete Textilie, wird ein Kunstleder hinsichtlich des äußeren Erscheinungsbildes um so edler und hochwertiger, je ausgeprägter und feiner die Deckschicht ist. Unterhalb einer gewissen Dicke der Deckschicht geht der allgemein kaschier-ten Verbundmaterialien anhaftende äußerliche Foliencharakter zunehmend verloren und das Erscheinungsbild, wie auch das Trageverhalten, ist dem Naturprodukt Leder so ähnlich, daß auch der anspruchsvolle Verbraucher höchst befriedigt ist, insbesondere auch deshalb, weil solche Verbunde im Gewicht geringer zu sein pflegen als die entsprechenden Naturleder.

Beim Direktbeschichtungsverfahren kann man sehr dünne Deckschichten aufbringen. Aber je dünner die Deckschichten werden, desto stärker tritt der Charakter des Trägermaterials, der Vliesoberfläche, des Gewebes oder sonstigen textilen Substrates zum Vorschein. Werden die Beschichtungen aber dicker gehalten, so dick, daß der Untergrund im Erscheinungsbild zurücktritt, dann gewinnt die Natur des Polymeren überwiegenden Einfluß auf das Aussehen des beschichteten Materials und das Produkt wird einer Kunststoff-Folie ähnlicher. Das ist beim Umkehrverfahren nicht in dem Maße der Fall, weshalb das jüngere Umkehrverfahren für hochwertiges Material zur Anwendung kommt.

Dem Verringern der Dicke sind Grenzen gesetzt. Die auf dem Zwischenträger aufgebrachte Deckschicht kann nicht beliebig dünn gemacht werden. Sie muß am Ende des Prozesses ein Ablösen vom Zwischenschichtträger gestatten, sie muß einen geschlossenen Film bilden und darf nicht Lücken vorweisen und sie muß sich ohne Beschädigung mit einem Klebstoffauftrag beschichten lassen, denn das Zusammenfügen von Trägermaterial und der auf dem Zwischenträger aufgebrachten Deckschicht erfolgt grundsätzlich über einen Haftstrich.

Weil es sich bei einem solchen Klebstoffauftrag gewöhnlich um einen lösungsmittelhaltigen Klebstoff handelt, muß die Deckschicht eine solche Dicke aufweisen, daß das Lösungsmittel des Klebstoffes, welches zur Deckschicht einen Bezug haben muß, diese Deckschicht nicht durchdringt, so daß deren Oberfläche, das heißt der dem Zwischenträger zugewandten Seite hinsichtlich der erzielten Eleganz nicht nachteilig beeinflusst wird. Zum anderen muß der Haftstrich aber in einem solchen Maße aufgebracht werden, daß es zu einer ausreichend festen Verbindung zwischen Trägermaterial und Deckschicht kommt.

Mit der Dicke der Deckschicht und des zusätzlichen Haftstriches nimmt auch die Masse an Polymeren pro Flächeneinheit zu. Das Fertigmaterial wird dadurch schwerer. Nicht für jeden Einsatz ist eine höhere Masse von Vorteil. Für die Bekleidung ist im allgemeinen Leichtigkeit gefragt, weil daraus ein angenehmeres Trageverhalten resultiert. Deshalb ist es zweckmäßig, wie bereits erörtert, die Auf-
lagemasse möglichst gering zu halten. Aus solchem Grunde wendet sich z. B. DD-PS 103 681 gegen einen hohen Klebstoffeinsatz. Es wird in diesem Patent wörtlich geschrieben: "Die Produkte werden unnötigerweise durch ein erhebliches Klebstoffgewicht beschwert".

Ziel der Erfindung

5 Ziel der Erfindung ist die Verbesserung von flächenhaftem Schichtmaterial durch Verringerung des Auflagengewichtes.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Erfindung hat die Aufgabe, die bisher gegebene minimale
0 Schichtdicke, bestehend aus Deckstrich und Haftstrich entscheidend zu unterschreiten, ohne daß dadurch das Trägermaterial durchscheint oder sich durchdrückt wie bei der Direktbeschichtung.

5 Erfindungsgemäß wurde diese Aufgabe überraschend dadurch gelöst, daß die Umkehrbeschichtung im Einstrichverfahren mit einem Gemisch von Deckstrichpolyurethan mit einer haftgebenden Komponente in einem lösungsmittelhaltigen System erfolgt und die Trocknung in der Weise durchgeführt wird,
0 daß sich das Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch in Richtung der späteren Klebseite verflüchtigt.

Die minimale Menge, die für den Schichtauftrag aufzubringen ist, um zu gewährleisten, daß ein zusammenhängender löcherfreier Film entsteht, ist von mehreren Faktoren abhängig.

15 Dazu ist zu bedenken, daß gerade das Umkehrverfahren dazu dient von einer Oberflächengestaltung ein Umkehrbild zu erhalten oder anders, von einem Negativbild des "release paper"

- einen Positivabdruck zu erlangen. Dabei kommt es hinsichtlich der zur Abbildung benötigten Polymermenge auf die Bildtiefe, entsprechend der Unebenheit der Oberfläche, an. Die Mindestbeschichtungsmenge ist demnach abhängig von den Höhenunterschieden der Abbildung des Negativbildes des "release paper". Ist die Tiefe der Oberflächenabbildung relativ groß, dann entsteht zwangsläufig eine entsprechend große Schichtdicke.
- 145 Und umgekehrt wird die Schichtdicke umso kleiner, je geringer die Abbildungstiefe ist. Am geringsten kann die Schichtdicke bei glatter Oberfläche gehalten werden. Das ist zum Beispiel der Fall, wenn man die Umkehrbeschichtung mit einem glatten Stahlband vornimmt. Die Schichtdicke wird größer bei Einsatz
- 150 von Umkehrpapier. Erfahrungsgemäß bewegen sich die Mindestschichtdicken bei "release paper" in einer Größenordnung von 30 g/m^2 bis 80 g/m^2 .

- Die minimale aufbringbare Beschichtungsmenge ist weiter abhängig von der Viskosität der Beschichtungsmittel. Hohe Viskositäten lassen geringe Schichtdicken nicht entstehen, wobei hier unter geringer Schichtdicke eine solche im Sinne der Erfindung zu verstehen ist. Umgekehrt gestatten Viskositäten in der Größenordnung wässriger Lösungen keine ord-
- 160 nungsgemäße Beschichtung, womit gemeint ist, daß das Ausfüllen des Umkehrbildes des "release paper" in einem Strich nicht gegeben ist.

- Die minimale Beschichtungsmenge kann auch noch abhängig sein von der Gleichmäßigkeit der Beschichtungslösung. Gemeint sind hier Beschichtungsmassen mit hoher Pigmentbelastung. In diesem Falle kann die Korngröße auf die zu erzielende Minstdicke der Beschichtung Einfluß nehmen. Die Korngröße der Pigmente hat einen solchen Einfluß, daß man durch geeignete Dosierung der Pigmente, durch entsprechende Auswahl an Typen und Korn-
- 170 größen, matte Oberfläche an Stelle von glatten Oberflächen erzeugen kann, was auf einen Einfluß der Korngröße auf die Beschichtungsstärke hinweist.

Für das erfindungsgemäße Verfahren eignen sich an Beschichtungs-
5 tungspolyurethanen die Produkte gemäß der DDR-Patente DD-PS 130 713, DD-PS 139 943, DD-PS 151 312 und DD-WP CO8G/227 762 und auch Syspur T 8357 sowie Sanprene und Estane.

0 Als Haftklebstoff verwendet man zweckmäßig Typen allein oder in Mischung untereinander von hydroxylfunktionellen Prepolymeren auf der Basis von isocyanatmodifizierten Polyesteralkoholen.

5 Zweckmäßig bewegt sich der Haftklebstoffanteil zwischen 18 % und 25 % auf Festsubstanz bezogen. Höhere Klebstoffanteile führen zu einer Verhärtung des Materials. Es zeigt sich weiter, daß mit zunehmendem Klebstoffanteil eine Vergrößerung des Oberflächenbildes beim Krispeln entsteht.

10 Den Pigmenteinsatz hält man absolut in der Größenordnung von 3 % bis 5 %.

Einzusetzende Lösemittel sowohl für die Beschichtungs- als auch für die Klebstoffkomponenten sind organischer Natur
15 und müssen polare Struktur aufweisen. Besonders geeignet ist Dimethylformamid, aber auch Cyclohexanon ist verwendbar. Es lassen sich auch verschiedene Verschnittmittel mitverwenden.

0 Wichtig für den Erfolg des Verfahrens ist die Führung des Trocknungsprozesses des beschichteten "release papers".
Führt man die Trocknung so, daß die Hauptmenge des Lösemittels, welches gleichzeitig die Beschichtungskomponente als auch die Haftkleberkomponente in Lösung hält, sich in Richtung der
15 späteren Klebseite verflüchtigt, so reichert sich überraschend die Klebseite mit dem Haftklebstoff an, während die Gegenseite an Klebstoff verarmt. Dieser Effekt läßt sich auf zwei verschiedenen Wegen erzielen, entweder führt man

die Bahn nach kurzem Antrocknen, wobei eine Oberflächen-
210 verfestigung einhergeht, über Kopf zum Durchtrocknen, oder
man saugt die entweichenden Lösemitteldämpfe ab. Bei diesem
Vorgang findet offenbar eine gewisse Entmischung statt, die
für den gewünschten Effekt verantwortlich gemacht werden muß.
Durch diese Entmischungserscheinung wird durch die starke
215 Oberflächenklebrigkeit der Folie auf der Klebseite ein
höherer Haftklebstoffgehalt vorgetäuscht. Durch diesen
Effekt kann man den Gehalt der Beschichtungsmischung an
Haftklebstoff besonders niedrig halten. Und das wiederum
hat zur Folge, daß die der Klebseite entgegengesetzte Seite,
220 die nach dem Kaschieren zur Oberfläche des Materials wird,
praktisch kein Kleben mehr zeigt, zumal die Klebrigkeit sich
erst nach Erwärmen des Haftklebstoffes zeigt.

Zum Beweis des beschriebenen Effekts der teilweisen Ent-
225 mischung von Haftklebstoff und Beschichtungspolyurethan
wurde nach erfindungsgemäßer Folienherstellung diese auf
beiden Seiten mit Trägermaterial in der Wärme kaschiert und
nach dem Abkühlen Trennversuche vorgenommen.
Während sich das Trägermaterial von der Seite der Ober-
230 fläche einwandfrei abtrennen ließ, wurde das Trägermaterial
auf der für die Kaschierung vorgesehenen Seite beim Trennen
zerstört, was einerseits als Beweis für die teilweise Ent-
mischung gilt, zum anderen ein Zeichen dafür ist, daß ein
auf diese Weise hergestelltes Verbundmaterial eine genügende
235 Schichtentrennfestigkeit aufweist.

Dieses Verfahren zur Beschichtung flächenhafter Materialien,
welches im Umkehrverfahren durch Einstrichbeschichtung des
Hilfsträgers durchgeführt wird, gehört zu den Trockenkaschie-
rungen. Die Kaschierung erfolgt über eine beheizte Walze. Es
240 werden dabei aber folgende Gefahren, die zu einem ungleich-
mäßigen und unansehnlichen Fertigprodukt führen können, ver-
mieden:

- 5 - Die Gefahr einer ungleichmäßigen Benetzung des Schicht-trägers und/oder Deckstriches bei Verwendung von Disper-sionsklebstoff
- Die Gefahr ungleichmäßiger Anquellung bei Einsatz von lösungsmittelhaltigem Klebstoff
- Die Gefahr eines Durchschlagens von Klebstoff durch das Trägermaterial und Verschmierung der Rückseite des ent-0 stehenden Produktes
- Die Gefahr des Durchschlagens von Klebstoff durch den Polymerfilm auf dem Hilfsträger und damit Verderben des Oberflächenbildes des Fertigproduktes
- Die Gefahr des Entstehens einer in zunehmendem Maße ver-15 härtenden Klebstoffzwischen-schicht

Es resultieren aus dieser Arbeitsweise noch eine weitere Reihe von Vorteilen:

- Es entfällt für die Kaschierstrecke sowohl die Streich-20 einrichtung als auch die entsprechend dimensionierte Trocknungseinrichtung
- 50 - Es entfallen die Gefahren und die daraus notwendigen Schutzvorkehrungen für ein Arbeiten mit Lösungsmitteln
- Es liegt ein hochproduktives Kaschierverfahren vor.

Beispiel

265 Herstellung des Polyurethans

1000 g entwässerter linearer Polyester auf Basis von Adipinsäure und Diäthylenglykol, mit einer Hydroxylzahl von 40, werden in 1117 g Dimethylformamid gelöst und 117 g 1,4-Butandiol zugegeben. Nach Aufheizung des Gemisches auf 50 °C

270 werden 1018 g 50%ige Lösung von 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat in Dimethylformamid zugegeben und daraus unter Rühren bei 50 °C innerhalb von 80 Minuten eine isocyanathaltige Voradduktlösung hergestellt. Der Isocyanatgruppengehalt der Lösung beträgt 0,56 %.

275 Ein Teil der Lösung wird mit Dimethylformamid auf 25 % Feststoffgehalt verdünnt und unter Verwendung von Hydrazinhydrat kettenverlängert. Dazu werden jeweils 100 g der 25%igen Isocyanatvoradduktlösung mit 0,15 ml Hydrazinhydratlösung (531 mg Hydrazin/ml) vermischt.

280

Herstellung der Beschichtungslösung

75 Teile des Polyurethans in 25%iger Lösung werden mit 25 Teilen Syspur K 8008, welches bei 70 °C in Lösung gebracht wird, bei Raumtemperatur gemischt und der homogenen Mischung

285 16 Teile Pigmentbatch zugesetzt. Zur Batchherstellung legt man das Lösungsmittel vor und trägt die Pigmente unter Rühren ein, läßt 8 bis 24 Stunden stehen und rührt anschließend auf. Nach der Batchzugabe wird die Beschichtungslösung bei 300 bis 400 Torr 1/2 bis 3/4 Stunde entlüftet. Die Beurteilung der
290 entlüfteten Lösung erfolgt durch Ablaufen am Glasstab.

Beschichtung

Beschichtet wird ein handelsübliches Umkehrpapier für Polyurethane. Man streicht die Lösung in einer Dicke von

295 0,2 mm oder geringer auf das Umkehrpapier auf, heizt eine Minute auf 60 °C und anschließend 3,5 Minuten unter Absaugen auf 80 °C. Nach dem Abkühlen wickelt man für späteres Kaschieren auf oder kaschiert sofort bei 165 °C.

Als Schichtträger eignen sich vorbehandelte Gewebe,
d) Gewirke oder Vliesstoffe und auch Folien. Beim beschriebenen Beispiel wurde ein tauchkoaguliertes Gewebe von 300 g/m^2 mit $0,18 \text{ mm}$ beschichtet und eine Flächenmasse von 340 g/m^2 erzielt.

Beispiel 2

305 Wie im Beispiel 1 mit folgenden Änderungen:

Als Lösungsmittel wird Cyclohexanon eingesetzt. Die Rezeptur lautet 75 Teile Estane (5707: 5714 wie 1 : 3) in 13,3%iger Lösung.

25 Teile Syspur K 8008 in 20%iger Lösung.

310 16 Teile Pigmentbatch in 25%iger Lösung.

Das Endprodukt ist noch weicher als dasjenige des Beispiels 1, haftet aber nicht ganz so fest.

Patentanspruch

1. Verfahren zur Beschichtung flächenhafter Materialien
im Umkehrverfahren, dadurch gekennzeichnet, daß die Be-
schichtung im Einstrichverfahren mit einem Gemisch von
Deckschichtpolyurethan und Haftklebstoff in einem lö-
sungsmittelhaltigen System erfolgt und die anschließende
Trocknung der entstehenden Deckschichtfolie so durchge-
führt wird, daß sich das Lösungsmittel oder Lösungs-
mittelgemisch in Richtung der späteren Klebseite ver-
flüchtigt.