

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 541 751 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
15.06.2005 Patentblatt 2005/24

(51) Int Cl.7: **D06N 7/00, D06M 17/04**

(21) Anmeldenummer: **03028481.4**

(22) Anmeldetag: **12.12.2003**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR
HU IE IT LI LU MC NL PT RO SE SI SK TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK

(71) Anmelder: **Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH
& Co.**
82538 Geretsried (DE)

(72) Erfinder:
• **Schönmann, Gertrud, Dr.**
82538 Gräfelfing (DE)

• **Weiler, Peter, Dr.**
82538 Geretsried (DE)

(74) Vertreter: **Störle, Christian, Dr. et al**
Geyer, Fehners & Partner,
Perhamerstrasse 31
80687 München (DE)

Bemerkungen:

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86 (2)
EPÜ.

(54) **Verwendung schutzkolloidstabilisierter Polymere für Beschichtungen**

(57) Beschrieben wird die Verwendung einer schutzkolloidstabilisierten Polymerdispersion, umfassend ein Schutzkolloid und ein Polymer, zur Beschichtung eines Trägermaterials. Textile Flächengebilde wer-

den rasterförmig mit dieser Polymerdispersion beschichtet (Doppelpunktbeschichtung) und verbunden mit anderen textilen Flächengebilden.

EP 1 541 751 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft die Verwendung eines schutzkolloidstabilisierten Polymers zur Beschichtung eines Trägermaterials.

[0002] Zur Verklebung von textilen Materialien kann beispielsweise ein solches Material mit einem Schmelzklebepulver beschichtet und dann mit einem zweiten, darauf gelegten Material verklebt werden. Eine mögliche Beschichtung ist die sogenannte Doppelpunktbeschichtung (double dot coating). Dabei wird auf das zu beschichtende Material zunächst ein Unterpunkt aufgedruckt. Dieses Bedrucken kann durch Rotationssiebdruck erfolgen. Bei dem Unterpunkt handelt es sich um eine Paste, die eine wäßrige Dispersion eines emulgatorstabilisierten Polymers, Verdicker und gegebenenfalls Druckhilfsmittel umfaßt. Auf den noch nassen Unterpunkt wird dann Schmelzklebepulver aufgestreut. Überschüssiges Pulver wird abgesaugt. Danach wird der Unterpunkt mit dem Schmelzklebepulver zunächst getrocknet und angesintert, oder das Schmelzklebepulver wird aufgeschmolzen.

[0003] Ein Beispiel einer Doppelpunktbeschichtung wird in der EP 0 547 261 B1 beschrieben. Dort wird ein beschichtetes Flächengebilde offenbart, das einen Beschichtungsträger (vorliegend auch als Trägermaterial bezeichnet), eine darauf aufgebrachte Grund- bzw. Basisschicht aus einer Kunststoffmasse (vorliegend auch als Unterpunkt bezeichnet) und eine darauf vorgesehene zweite Schicht (vorliegend auch als Schmelzkleber bezeichnet) umfaßt. Die Grundsicht ist aus einer vernetzbaren, wäßrigen Polymerdispersion, -emulsion und/oder -lösung hergestellt. Als Polymerdispersionen wurden selbstvernetzende Acrylpolymer, selbstvernetzende Polyvinylester oder selbstvernetzende Styrol-Acryl- oder Acryl-Vinylester-Copolymere verwendet. Die verwendeten Polymere haben vorzugsweise eine Filmbildungstemperatur von mindestens 5°C und sind in Dispersions- oder Emulsionsform meist sauer eingestellt.

[0004] Nachteilig an dieser Doppelpunktbeschichtung sind die Haftwerte für die Verklebungen nach Wäsche und chemischer Reinigung. Das rheologische Verhalten und das Antrocknen der Paste auf der Schablone beim Rotationssiebdruck ergeben ein schlechtes Verarbeitungsverhalten.

[0005] Der vorliegenden Erfindung liegt somit die Aufgabe zugrunde, diese Nachteile auszuräumen.

[0006] Erfindungsgemäß wird dies durch die Verwendung eines schutzkolloidstabilisierten Polymers, umfassend ein Schutzkolloid und ein Polymer, zur Beschichtung eines Trägermaterials gelöst.

[0007] Daß sich ein schutzkolloidstabilisiertes Polymer überhaupt zur Beschichtung eines Trägermaterials, z.B. textilen Materials, eignet, um es dann zu verkleben, war für den Fachmann vollkommen überraschend. Voraussetzung zum Verkleben von textilen Materialien ist, daß die Verklebung beim Waschen bzw. beim Reinigen nicht gelöst wird. Der Fachmann erwartet aber, daß schutzkolloidstabilisierte Polymere löslich sind und somit die daraus hergestellten Verklebungen mit Textilien beim Waschen aufgelöst werden. Überraschenderweise wurde dies aber nicht beobachtet. Es wurde vielmehr sogar gefunden, daß die unter Verwendung von schutzkolloidstabilisierten Polymeren erhältlichen Verklebungen sehr wasch- und reinigungsbeständig sind.

[0008] Bei den bisher nach dem Stand der Technik für Beschichtungen, insbesondere Doppelpunktbeschichtungen, eingesetzten Polymeren handelt es sich u.a. um emulgatorstabilisierte Polymere. Emulgatoren sind Verbindungen, die unter dem Begriff "Tenside" subsummiert werden können. Auch Schutzkolloide sind grenzflächenaktive Substanzen, allerdings weisen sie ganz charakteristische Unterschiede zu Tensiden auf. Eine charakteristische Eigenschaft von Tensiden und ihren Lösungen ist die Mizellenbildung. Mit zunehmender Tensidkonzentration steigt an der Grenzfläche die Zahl der Moleküle so lange, bis es keinen Platz für weitere gibt. Dann ist der Zeitpunkt für die Bildung von Mizellen gegeben. Man bezeichnet abgelöste Aggregate einer größeren Anzahl von Tensidmolekülen oder Ionen als Mizellen. Sie sind dynamische Gebilde, die mit der sie umgebenden Lösung im Gleichgewicht stehen. Die Bildung von Mizellen setzt in einem eng begrenzten, für jedes Tensid charakteristischen Konzentrationsbereich ein und ist vom Molekülaufbau abhängig. Sie tritt bei der Konzentration ein, bei der die Oberfläche vollständig bzw. weitgehend vollständig belegt ist und daher die Oberflächenspannung unabhängig von der Erhöhung der Konzentration wird. Durch die Messung der Oberflächenspannung in Abhängigkeit von der Konzentration läßt sich in einfacher Weise die Konzentration ermitteln, bei der die Mizellenbildung beginnt. Sie wird die kritische Mizellbildungskonzentration (CMC) genannt. Des weiteren wurde zur Charakterisierung von Tensiden der Begriff "HLB-Wert" (hydrophilic-lipophilic balance) eingeführt. Dabei werden die Tenside nach den hydrophilen und hydrophoben Gruppen unter Berücksichtigung der Struktur charakterisiert. Die Bestimmung des HLB-Wertes beruht auf empirischer Basis:

$$\text{HLB} = 20 (1 - M_0/M),$$

wobei M_0 das Gewicht des hydrophoben Molekülteils und M das gesamte Molekulargewicht bezeichnet.

[0009] Sowohl die kritische Mizellbildungskonzentration als auch der HLB-Wert sind charakteristische Eigenschaften von Tensiden und ihren Lösungen. Beide Eigenschaften haben die Schutzkolloide nicht.

[0010] Schutzkolloidstabilisierte Polymere sind dem Fachmann bekannt. Sie sind kommerziell erhältlich oder können durch radikalisch initiierte Polymerisation untenstehender Monomere und ggf. Hilfsmonomere hergestellt werden. Die

radikalisch initiierte Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann durch Suspensions- oder Emulsionspolymerisation erfolgen. Bei der Suspensions- und Emulsionspolymerisation wird in Gegenwart von oberflächenaktiven Substanzen der Zusammensetzung von 100-51 % Schutzkolloiden und 0-49 % Emulgatoren polymerisiert. Geeignete Emulgatoren sind sowohl anionische, kationische als auch nichtionische Emulgatoren, beispielsweise anionische Tenside, wie Alkylsulfate mit einer Kettenlänge von 8 bis 18 C-Atomen, Alkyl- oder Alkylarylethersulfate mit 8 bis 18 C-Atomen im hydrophoben Rest und bis zu 60 Ethylen- oder Propylenoxideinheiten, Alkyl- oder Alkylarylsulfonate mit 8 bis 18 C-Atomen, Ester und Halbester der Sulfobernsteinsäure mit einwertigen Alkoholen oder Alkylphenolen, oder nichtionische Tenside wie Alkylpolyglykolether oder Alkylarylpolyglykolether mit bis zu 60 Ethylenoxid- bzw. Propylenoxid-Einheiten.

[0011] Besonderes bevorzugte Vertreter für Schutzkolloide sind modifizierte natürliche Polymere, wie O-Methylcellulose, O-(2-Hydroxy-ethyl)-cellulose, O-(2-Hydroxy-propyl)-cellulose, O-(2-Hydroxy-propyl)-O-methyl-cellulose, O-(2-Hydroxy-butyl)-O-methyl-cellulose, Carboxymethylcellulose (Na-Salz), Stärkeether, O-(2-Hydroxy-propyl)-stärke und Ligninsulfonsäure, synthetische Homo- und Copolymerisate, wie Poly(vinylalkohol) [teilverseiftes Poly(vinylacetat)], Poly(vinylalkohol-co-ethylen), Poly(methacrylsäure-Natrium-Salze), Poly[methacrylsäure-Natrium-Salz-co-(methacrylsäure-methylester)], Poly[acrylsäure-co-acrylsäure-(2-ethyl-hexylester)], Poly[methacrylsäure-(hydroxyl-alkylester)], Poly(styrol-co-maleinsäure-Natrium-Salz), Poly(styrol-4-sulfonsäure-Natrium-Salz-co-maleinsäure-halbester), Poly(ethylene-co-maleinsäure-partial-ester)Poly(oxiran), Poly(alkyl)-vinyl-ether), Poly(acrylsäure-Natrium-Salz), Poly(alkyl-vinylether-co-maleinsäure-anhydrid), Poly(vinylacetat-co-maleinsäure-anhydrid), Poly(1-vinyl-2-pyrrolidon), Poly[(1-vinyl-2-pyrrolidon)-co-methacrylsäure-alkylester], Poly[(1-vinyl-2-pyrrolidon)-co-methacrylamid], Poly(vinyl-pyridin) und Poly(diallyl-dimethyl-ammoniumchlorid), Pfpf-Polymerisate, wie Poly(vinylchlorid-g-vinylalkohol), Poly(styrol-g-vinylalkohol), Poly(styrol-g-acrylsäure), Poly[styrol-g-(1-vinyl-2-pyrrolidon)] und Poly[acrylsäure-tert.-butylester-g-(1-vinyl-2-pyrrolidon)], sowie Kondensationsprodukte, wie Harnstoff-Formaldehyd-Kondensate, Phenol-Formaldehyd-Kondensate und Alkydharze.

[0012] Die Polymere des schutzkolloidstabilisierten Polymers werden nachfolgend anhand der Monomeren näher erläutert. Unter Polymeren im Sinn der vorliegenden Erfindung sind sowohl Homo- als auch Copolymere zu verstehen. Bei den Monomeren kann es sich um ethylenisch ungesättigte Monomere handeln. Diese können ausgewählt sein unter Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, C2-C20-Mono- oder Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide oder Nitrile, C2-C20-Sulfonsäuren, 3-20-gliedrige heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Bor oder Aluminium als Heteroatom, Diene mit mindestens 4 C-Atomen, Olefine mit mindestens 2 C-Atomen, Vinylaromaten insbesondere mit Benzol oder Naphthalen als Aromat, und C2-C20 Vinylhalogeniden.

[0013] Bevorzugte Vinylester sind solche mit 1 bis 12-C-Atomen, insbesondere Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen.

[0014] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist der Acrylsäure- oder Methacrylsäureester ein Ester von unverzweigten oder verzweigten Alkoholen mit 1 bis 15 C-Atomen, insbesondere Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat und 2-Ethylhexylacrylat, ganz besonders Methacrylat, Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylacrylat und 2-Ethylhexylacrylat.

[0015] Bevorzugte Mono- und Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide und Nitrile sind ausgewählt unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und Acrylnitril.

[0016] Die Sulfonsäure ist günstigerweise unter Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure ausgewählt. Die bevorzugten heterocyclischen Verbindungen sind Vinylpyrrolidon und Vinylpyridin.

[0017] Vorzugsweise ist der Vinylaromat Styrol, Methylstyrol oder Vinyltoluol.

[0018] Vorzugsweise ist das Vinylhalogenid Vinylchlorid.

[0019] In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verwendung wird das Olefin ausgewählt unter Ethylen und Propylen.

[0020] Bevorzugte Diene werden unter 1,3-Butadien und Isopren ausgewählt.

[0021] Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können mehrere, voneinander verschiedene schutzkolloidstabilisierte Polymere eingesetzt werden.

[0022] Gegebenenfalls können noch 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Monomergemisches, Hilfsmonomere copolymerisiert werden. Bevorzugt werden 0,5 bis 15 Gew.-% Hilfsmonomere eingesetzt. Beispiele für Hilfsmonomere sind ethylenisch ungesättigte C2-C20-Mono- und Dicarbonsäuren, vorzugsweise Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure und Maleinsäure; ethylenisch ungesättigte C2-C20-Carbonsäureamide und -nitrile, vorzugsweise Acrylamid und Acrylnitril; Mono- und Diester der Fumarsäure und Maleinsäure wie die Diethyl- und Diisopropylester, sowie Maleinsäureanhydrid, ethylenisch ungesättigte C2-C20-Sulfonsäuren bzw. deren Salze (Alkali, Erdalkali).

und Ammonium-Salze), vorzugsweise Vinylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure. Weitere Beispiele sind vorvernetzende C2-C20-Comonomere, wie mehrfach ethylenisch ungesättigte Comonomere, beispielsweise Divinyladipat, Diallylmaleat, Diallylphthalat, Allylmethacrylat oder Triallylcyanurat, oder nachvernetzende Comonomere, beispielsweise Acrylamidoglykolsäure (AGA), Methacrylamidoglykolsäuremethylester (MAGME), N-Methylolacrylamid (NMA), N-Methylolmethacrylamid, N-Methylolallylcarbamate, C2-C20-Alkylether, wie der Isobutoxyether oder Ester des N-Methylolacrylamids, des N-Methylolmethacrylamids und des N-Methylolallylcarbamats. Geeignet sind auch epoxidfunktionelle C2-C20-Comonomere wie Glycidylmethacrylat und Glycidylacrylat. Weitere Beispiele sind siliciumfunktionelle C2-C20-Comonomere wie Acryloxypropyltri(alkoxy)- und Methacryloxypropyltri(alkoxy)-Silane, Vinyltrialkoxysilane und Vinylmethyldialkoxysilane, wobei als Alkoxygruppen beispielsweise Ethoxy- und Ethoxypropylenglykolether-Reste enthalten sein können. Genannt seien auch C2-C20-Monomere mit Hydroxy- oder CO-Gruppen, beispielsweise Methacrylsäure- und Acrylsäurehydroxyalkylester, wie Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- oder Hydroxybutylacrylat oder -methacrylat sowie Verbindungen wie Diacetoneacrylamid und Acetylacetoxyethylacrylat oder -methacrylat.

[0023] Durch die Copolymerisation der vorstehend beschriebenen Monomeren mit den Hilfsmonomeren können die Eigenschaften der Beschichtungen, wie Haftung, Vernetzung und Stabilisierung, in günstiger Weise beeinflusst werden.

[0024] Besonders bevorzugt werden die Polymere aus Monomeren oder Gemischen hergestellt, welche ein oder mehrere Monomere aus der Gruppe Vinylacetat, Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen, Vinylchlorid, Ethylen, Methacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder Styrol enthalten. Am meisten bevorzugt werden Gemische von Vinylacetat mit Ethylen; von Vinylacetat, Ethylen und einem Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen; von n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und/oder Methylmethacrylat; von Styrol mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat; von Vinylacetat mit einem oder mehreren Monomeren aus der Gruppe Methacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat und gegebenenfalls Ethylen; wobei die genannten Gemische gegebenenfalls noch ein oder mehrere der obengenannten Hilfsmonomere enthalten können. Diese Gemische haben sich als besonders günstig erwiesen, da sie bei niedrigen Kosten hervorragende Eigenschaften in Beschichtungen zeigen.

[0025] Die Monomerauswahl bzw. die Auswahl der Gewichtsanteile der Comonomere kann so erfolgen, daß im allgemeinen eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis $+120^\circ\text{C}$, vorzugsweise -30°C bis $+95^\circ\text{C}$ resultiert. Die Glasübergangstemperatur T_g der Polymeren kann in bekannter Weise mittels Differential Scanning Calorimetry (DSC) ermittelt werden. Die T_g kann auch mittels der Fox-Gleichung näherungsweise vorausberechnet werden. Nach Fox T. G., Bull. Am. Physics Soc. 1, 3, S. 123 (1956) gilt: $1/T_g = x_1/T_{g1} + x_2/T_{g2} + \dots + x_n/T_{gn}$, wobei x_n für den Massebruch (Gew.-%/100) des Monomeren n steht, und T_{gn} die Glasübergangstemperatur in Kelvin des Homopolymeren des Monomeren n ist. T_g -Werte für Homopolymerisate sind in Polymer Handbook 2nd Auflage, J. Wiley & Sons, New York (1975) aufgeführt.

[0026] Die Polymerisation vorstehender Monomere und ggf. Hilfsmonomere zum Polymer kann radikalisch initiiert werden. Die radikalisch initiierte Polymerisation der ethylenisch ungesättigten Monomeren kann durch Suspensionspolymerisation und Emulsionspolymerisation erfolgen.

[0027] Die Polymerisationstemperatur kann 40°C bis 100°C , vorzugsweise 60°C bis 90°C , betragen. Bei der Copolymerisation von gasförmigen Comonomeren, wie Ethylen, 1,3-Butadien oder Vinylchlorid, kann auch unter Druck, im allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet werden. Die Initiierung der Polymerisation kann mit den gebräuchlichen wasserlöslichen bzw. monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen erfolgen. Beispiele für wasserlösliche Initiatoren sind die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze der Peroxodischwefelsäure, Wasserstoffperoxid, t-Butylperoxid, Kaliumperoxodiphosphat, t-Butylperoxopivalat, Cumolhydroperoxid, Isopropylbenzolmonohydroperoxid, Azobisisobutyronitril. Beispiele für monomerlösliche Initiatoren sind Dicytylperoxydicarbonat, Dicyclohexylperoxydicarbonat, Dibenzoylperoxid, tert.-Butylperoxyneodecanoat, tert.-Butylperoxy-2-ethylhexanoat und tert.-Butylperoxypivalat. Die genannten Initiatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, eingesetzt. Als Redox-Initiatoren können Kombinationen aus den genannten Initiatoren mit Reduktionsmitteln verwendet werden. Geeignete Reduktionsmittel sind die Sulfite und Bisulfite der Alkalimetalle und von Ammonium, beispielsweise Natriumsulfit, die Derivate der Sulfoxyssäure, wie Zink- oder Alkaliformaldehydsulfoxylate, beispielsweise Natriumhydroxymethansulfonat, und Ascorbinsäure. Die Reduktionsmittelmenge beträgt im allgemeinen 0,01 bis 10,0 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 0,5 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomeren.

[0028] Die Monomere können insgesamt vorgelegt werden, insgesamt zudosiert werden oder in Anteilen vorgelegt werden und der Rest nach der Initiierung der Polymerisation zudosiert werden. Die Dosierungen können separat (räumlich und zeitlich) durchgeführt werden oder die zu dosierenden Komponenten können alle oder teilweise voremulgiert zugegeben werden.

[0029] Bei den als bevorzugt genannten Verfahren der Suspensions- und Emulsionspolymerisation kann in Gegenwart der vorgenannten Schutzkolloiden polymerisiert werden, um die schutzkolloidstabilisierten Polymere herzustellen.

[0030] Die vorliegende Erfindung, insbesondere in den vorstehend geschilderten bevorzugten Ausführungsformen, weist eine Vielzahl von Vorteilen auf: Zunächst ist gefunden worden, daß im Vergleich zu anderen Beschichtungsverfahren nach dem Stand der Technik sehr geringe Beschichtungsmengen für eine ausreichend gute Verklebung genügen. Dadurch ist eine deutliche Reduktion der Kosten zu erreichen, und die verklebten textilen Materialien weisen einen angenehmen weichen Griff auf. Mit den erfindungsgemäß verwendeten schutzkolloidstabilisierten Polymeren ist eine sehr hohe Haftfestigkeit der verklebten Textilien festzustellen. Die Anbindung des Streupulvers an den Unterpunkt ist sehr gut. Die Verklebungen, die mit der Beschichtung, die ein schutzkolloidstabilisiertes Polymer verwendet, erhalten wurden, sind sehr gut wasch- und reinigungsbeständig. Darüber hinaus dringt der mit dem schutzkolloidstabilisierten Polymer erhaltene Unterpunkt bei der Doppelpunktbeschichtung nicht in das textile Substrat ein, d.h. es wird eine sehr wirkungsvolle Rückschlagsperre erreicht. Des weiteren weisen Pasten, die das schutzkolloidstabilisierte Polymer enthalten und zur Herstellung des Unterpunkts bei Doppelpunktbeschichtungen verwendet werden, eine sehr gute Rheologie auf und trocknen an der Schablone nicht an.

[0031] Zur Herstellung von Beschichtungen auf Trägermaterialien können die schutzkolloidstabilisierten Polymere in Form einer Paste verwendet werden. Zur Herstellung einer solchen Paste wird von einer Dispersion des schutzkolloidstabilisierten Polymers in Wasser ausgegangen. Die Menge des Wassers kann dabei beispielsweise etwa 70 Gew.-%, bezogen auf die Dispersion, und die des schutzkolloidstabilisierten Polymers etwa 30 Gew.-%, ebenfalls bezogen auf die Dispersion, betragen. Diesen Polymerdispersionen kann dann Verdicker und gegebenenfalls Druckhilfsmittel zugegeben werden, wodurch dann Pasten zur Beschichtung erhalten werden.

[0032] Diese Pasten können beispielsweise im Rotationssiebdruck auf das zu beschichtende Trägermaterial aufgebracht werden. Auf diese Weise kann ein Unterpunkt für die Doppelpunktbeschichtung hergestellt werden. Auf den Unterpunkt kann dann Schmelzkleberpulver aufgestreut werden. Überschüssiges Pulver kann nachfolgend abgesaugt werden. Der Unterpunkt kann dann getrocknet und angesintert, oder das Streupulver aufgeschmolzen werden.

[0033] Vorstehend erwähnte Polymerdispersionen haben den Vorteil, daß sie durch Zugabe von Verbindungen mit 2 oder mehr Epoxid-, Organe-, Halogen-, Hydroxy-, Aziridin-, Carbodiimid-, Oxazolin-, Alkohol-, Amin-, Aminosilan-, Aminoformaldehyd-, Isocyanat- oder N-2-Hydroxyalkylamid-Resten vernetzt werden können. Neben der intramolekularen Vernetzung des Polymeren tritt auch eine Vernetzung des Polymeren mit der Schutzkolloidhülle und mit den zugegebenen Additiven ein. Dadurch werden besonders hohe Haftfestigkeiten erreicht.

[0034] In der Endformulierung der Dispersion bzw. der Paste können noch Vernetzer vorlegen, beispielsweise Verbindungen mit zwei oder mehr Epoxy-, Organe-, Halogen-, Hydroxy-, Aziridin-, Carbodiimid-, Oxazolin-, Alkohol-, Amin-, Aminosilan-, Aminoformaldehyd-, Isocyanat oder N-2-Hydroxyalkylamid-Resten.

[0035] Bei den Trägermaterialien, die beschichtet werden können, kann es sich um Materialien jeglicher Art handeln. Es kann flexibel, wenig flexibel oder gar nicht flexibel sein. Beispiele sind textile Materialien jeglicher Art, wie Gewebe, Gewirke, Webwirkware, Raschelwaren (natürliche und synthetische Fasern), Flies aus jeglichem Material. Des weiteren können Folien beschichtet werden, insbesondere aus Kunststoffen jeglicher Art, sowie Papier, Kunstleder, Leder, Kunstleder, Schaumstoff und Holz.

[0036] Die Erfindung wird nachfolgend anhand eines Beispiels erläutert, ohne sie darauf einzuschränken.

Beispiel 1:

Herstellung einer druckfertigen Unterpunktpaste aus Polymerdispersionen ohne/mit Vernetzer

[0037] Vergleichsdispersion 0 Selbstvernetzende Acrylat-Dispersion mit einer Glasübergangstemperatur T_g (DSC) = +2°C, die emulgatorstabilisiert ist.

Dispersion 1 Vinylacetat/Ethylen-Dispersion mit einer Glasübergangstemperatur T_g (DSC) = +3°C, die polyvinylalkoholstabilisiert ist.

Dispersion 2 Styrol/Butadien-Dispersion mit einer Glasübergangstemperatur T_g (DSC) = +5°C, die polyvinylalkoholstabilisiert ist.

Dispersion 3 Acrylat-Dispersion mit einer Glasübergangstemperatur T_g (DSC) = +1°C, die polyvinylalkoholstabilisiert ist.

Tebelink® B-IC = Polysocyanat, modifiziert, Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co.

Tebelink® MFA = Partiiell verethertes, modifiziertes Melamin-Formaldehyd-Kondensat, formaldehydarm (0,3%), Dr. Th. Böhme KG Chem. Fabrik GmbH & Co.

Beispiel- Nr.	Wasser	Vergleichs- dispersion	Dispersion 1	Dispersion 2	Dispersion 3	TEBELINK B-IC	TEBELINK MFA	Acrylatverdicker
0a	61,3	34,9				-	-	3,8
1a	62,7		34,9			-	-	2,4
2a	54,7			42,0		-	-	3,3
3a	58,7				38,2	-	-	3,1
0b	59,3	34,9				2	-	3,8
1b	60,7		34,9			2	-	2,4
2b	52,7			42,0		2	-	3,3
3b	56,7				38,2	2	-	3,1
0c	60,3	34,9				-	1	3,8
1c	61,7		34,9			-	1	2,4
2c	53,7			42,0		-	1	3,3
3c	57,7				38,2	-	1	3,1

[0038] Wasser vorlegen, Acrylatverdicker einrühren, bis eine homogene, viskose Paste entstanden ist und anschließend unter Rühren die Polymerdispersion zugeben. Bei Einsatz von Vernetzern werden diese der Paste zugesetzt und homogen eingerührt.

Zur Verbesserung der Verdruckbarkeit können Druckhilfsmittel wie z.B. Alkohole und hochmolekulares Polyethylenoxid zugegeben werden. Pastenviskosität je nach Beschichtungsmaschine unterschiedlich. Typische Werte liegen zwischen 7.000-15.000 m Pas, Haake Rotovisko VT02, Spindel 2.

Druckprozeß

[0039]

Rotationssiebdruck: Schablone CP 66, Lochdurchmesser 375 µm

Geschwindigkeit: 10 m/min, 150°C im Trocknungskanal

Streupulver: Copolyamid, Schmelzbereich ca. 115-125 °C, Pulver 80-160 µm

2 Substrate: Standard-Vlies (100% PES), Gewebe (100% PES, stark hydrophobiert, elastisch)

Kaschierung

[0040] Laminierpresse Fa. Mayer

Kaschierbedingungen: 127°C Fugentemperatur, Durchlaufgeschwindigkeit 6 m/min, Fixierzeit: 10.5 s, Fixierdruck: 4 Bar

Kaschiermaterial: 55% Polyester/45% Wolle

Nr.	Auflage [g/m ²]	Unter-Punkt [g/m ²]	Ober-Punkt [g/m ²]	Original-Haftung	Chemische Reinigung (1 x)	40°C Wäsche (1 x)
0a	11	4	7	8,0	6,6	8,4
1a	11	4	7	11,0	10,3	8,5
2a	11	4	7	11,5	10,7	8,9
3a	11	4	7	9,5	9,6	7,5
0b	11	4	7	8,5	8,4	7,3
1b	11	4	7	11,9	10,7	9,1
2b	11	4	7	12,2	10,9	9,5
3b	11	4	7	10,3	10,4	8,6
0c	11	4	7	8,2	7,4	8,5
1c	11	4	7	11,8	10,8	9,1
2c	11	4	7	12,3	11,7	9,9
3c	11	4	7	10,9	10,2	8,9

Patentansprüche

- Verwendung eines schutzkolloidstabilisierten Polymers, umfassend ein Schutzkolloid und ein Polymer, zur Beschichtung eines Trägermaterials.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Schutzkolloid ausgewählt ist unter modifizierten natürlichen Polymeren, synthetischen Homo- und Copolymeren, Pfpolymeren und Kondensationsprodukten.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer herstellbar ist, das ausgewählt ist unter Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, C2-C20-Mono- oder Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide oder Nitrile, C2-C20 Sulfonsäuren, 3-20-gliedrige heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Bor und Aluminium als Heteroatom, Diene mit mindestens 4 C-Atomen, Olefinen mit mindestens 2 C-Atomen, Vinylaromaten und C2-C20 Vinylhalogeniden.
- Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Vinylester ausgewählt ist unter Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinyl Laurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen.
- Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Acrylsäure- oder Methacrylsäureester ausgewählt ist unter Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat.
- Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Mono- und Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide und Nitrile ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und Acrylnitril.
- Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Sulfonsäure ausgewählt ist unter Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.
- Verwendung nach Anspruch 3, wobei die heterocyclische Verbindung ausgewählt ist unter Vinylpyrrolidon und Vinylpyridin.

9. Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Vinylaromat ausgewählt ist unter Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol.
10. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Vinylhalogenid Vinylchlorid ist.
- 5 11. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Olefin ausgewählt ist unter Ethylen und Propylen.
12. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Dien ausgewählt ist unter 1,3-Butadien und Isopren.
- 10 13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung des Polymers zusätzlich zum Monomer ein Hilfsmonomer in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, eingesetzt wird.
14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur Tg von -50°C bis 120°C aufweist.
- 15 15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schutzkolloidstabilisierte Polymer in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegt.
16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schutzkolloidstabilisierte Polymer in Form einer Paste vorliegt.
- 20 17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung durch Rotationssiebdruck erfolgt.
- 25 18. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung eine Doppelpunktbeschichtung ist.

Geänderte Patentansprüche gemäss Regel 86(2) EPÜ.

- 30 1. Verwendung eines schutzkolloidstabilisierten Polymers, umfassend ein Schutzkolloid und ein Polymer zur Beschichtung eines Trägermaterials, wobei die Beschichtung eine Doppelpunktbeschichtung ist.
- 35 2. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Schutzkolloid ausgewählt ist unter modifizierten natürlichen Polymeren, synthetischen Homo- und Copolymeren, Pfpolymeren und Kondensationsprodukten.
- 40 3. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer aus mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer herstellbar ist, das ausgewählt ist unter Vinylester von unverzweigten oder verzweigten Alkylcarbonsäuren mit 1 bis 18 C-Atomen, Acrylsäureester oder Methacrylsäureester von verzweigten oder unverzweigten Alkoholen oder Diolen mit 1 bis 18 C-Atomen, C2-C20-Mono- oder Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide oder Nitrile, C2-C20 Sulfonsäuren, 3-20-gliedrige heterocyclische Verbindungen mit Sauerstoff, Schwefel, Selen, Tellur, Stickstoff, Phosphor, Bor und Aluminium als Heteroatom, Diene mit mindestens 4 C-Atomen, Olefinen mit mindestens 2 C-Atomen, Vinylaromaten und C2-C20 Vinylhalogeniden.
- 45 4. Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Vinylester ausgewählt ist unter Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylaurat, 1-Methylvinylacetat, Vinylpivalat und Vinylester von α -verzweigten Monocarbonsäuren mit 9 bis 13 C-Atomen.
- 50 5. Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Acrylsäure- oder Methacrylsäureester ausgewählt ist unter Methylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylacrylat, Ethylmethacrylat, Propylacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylacrylat, t-Butylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat.
- 55 6. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Mono- und Di-Carbonsäuren, deren Amide, N-Methylolamide und Nitrile ausgewählt sind unter Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Maleinsäure, Acrylamid, N-Methylolacrylamid, N-Methylolmethacrylamid und Acrylnitril.
7. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die Sulfonsäure ausgewählt ist unter Vinylsulfonsäure und 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure.

EP 1 541 751 A1

8. Verwendung nach Anspruch 3, wobei die heterocyclische Verbindung ausgewählt ist unter Vinylpyrrolidon und Vinylpyridin.

9. Verwendung nach Anspruch 3, wobei der Vinylaromat ausgewählt ist unter Styrol, Methylstyrol und Vinyltoluol.

10. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Vinylhalogenid Vinylchlorid ist.

11. Verwendung nach Anspruch 1, wobei das Olefin ausgewählt ist unter Ethylen und Propylen.

12. Verwendung nach Anspruch 3, wobei das Dien ausgewählt ist unter 1,3-Butadien und Isopren.

13. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei zur Herstellung des Polymers zusätzlich zum Monomer ein Hilfsmonomer in einer Menge von 0,1 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Polymers, eingesetzt wird.

14. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das Polymer eine Glasübergangstemperatur T_g von -50°C bis 120°C aufweist.

15. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schutzkolloidstabilisierte Polymer in Form einer wäßrigen Dispersion vorliegt.

16. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das schutzkolloidstabilisierte Polymer in Form einer Paste vorliegt.

17. Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beschichtung durch Rotationssiebdruck erfolgt.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 8481

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DE 24 07 505 A (PLATE BONN GMBH) 9. Oktober 1975 (1975-10-09) * Seite 3, Absatz 2 - Absatz 3; Ansprüche 1,16; Beispiele * * Seite 4, letzter Absatz - Seite 6, Absatz 3 * * Seite 9, Absatz 2 - Seite 10, Absatz 1 * * Seite 10, letzter Absatz * -----	1-18	D06N7/00 D06M17/04
X	GB 1 197 570 A (COURTAULDS LIMITED) 8. Juli 1970 (1970-07-08) * Seite 1, Zeile 32 - Zeile 52; Anspruch 1; Beispiel *	1-18	
X	DE 35 10 109 A (BOEHME CHEM FAB KG) 25. September 1986 (1986-09-25) * Seite 8, Absatz 3; Ansprüche; Beispiele *	1-18	
X	US 3 632 535 A (HICKS JAMES P ET AL) 4. Januar 1972 (1972-01-04) * Spalte 3, letzter Absatz - Spalte 4, Zeile 14; Ansprüche 1-4; Beispiel III * * Spalte 8, Zeile 63 - Spalte 9, Zeile 4 * -----	1-17	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
X	EP 0 621 289 A (WACKER CHEMIE GMBH) 26. Oktober 1994 (1994-10-26) * Seite 2, Zeile 12 - Zeile 13; Ansprüche 1-6 *	1-17	D06N D06M A41D
X	EP 0 373 231 A (KUFNER TEXTILWERKE GMBH) 20. Juni 1990 (1990-06-20) * Spalte 8, Zeile 31 - Zeile 42; Ansprüche 1,17 * ----- -/--	1-18	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 2. Juni 2004	Prüfer Pamies Olle, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 03 02 8481

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	DATABASE WPI Section Ch, Week 199232 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class A14, AN 1992-263113 XP002282098 & JP 04 178476 A (CEMEDINE CO LTD) 25. Juni 1992 (1992-06-25) * Zusammenfassung *	1-17	
X	----- EP 0 965 598 A (HERCULES INC) 22. Dezember 1999 (1999-12-22) * Ansprüche 1,2,5,7,18-20,26 *	1-17	
X	----- EP 0 671 420 A (HUELS CHEMISCHE WERKE AG) 13. September 1995 (1995-09-13) * Ansprüche 1,6 *	1-17	
D,A	----- EP 0 547 261 A (KUFNER TEXTILWERKE GMBH) 23. Juni 1993 (1993-06-23) * Ansprüche 1,5,7,18,19 *	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort München		Abschlußdatum der Recherche 2. Juni 2004	Prüfer Pamies Olle, S
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

2
EPO FORM 1503 03.82 (P04C03)

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

EP 03 02 8481

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

02-06-2004

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 2407505 A	09-10-1975	DE 2407505 A1	09-10-1975
		JP 1188957 C	13-02-1984
		JP 50145446 A	21-11-1975
		JP 58021650 B	02-05-1983
GB 1197570 A	08-07-1970	BE 706838 A	01-04-1968
		FR 1545105 A	08-11-1968
		NL 6715623 A	22-05-1968
DE 3510109 A	25-09-1986	DE 3510109 A1	25-09-1986
US 3632535 A	04-01-1972	KEINE	
EP 0621289 A	26-10-1994	DE 4313206 A1	27-10-1994
		EP 0621289 A1	26-10-1994
EP 0373231 A	20-06-1990	EP 0373231 A1	20-06-1990
		JP 2289331 A	29-11-1990
JP 4178476 A	25-06-1992	KEINE	
EP 0965598 A	22-12-1999	EP 0965598 A1	22-12-1999
		AU 753757 B2	31-10-2002
		AU 4576699 A	05-01-2000
		BR 9911278 A	13-03-2001
		CA 2334796 A1	23-12-1999
		CN 1125844 B	29-10-2003
		HU 0102636 A2	28-11-2001
		ID 27075 A	22-02-2001
		JP 2002518533 T	25-06-2002
		MA 24879 A1	31-12-1999
		NO 20006432 A	14-02-2001
		PL 344748 A1	19-11-2001
		TR 200003507 T2	21-03-2001
		WO 9965971 A1	23-12-1999
EP 0671420 A	13-09-1995	DE 4407842 A1	14-09-1995
		EP 0671420 A2	13-09-1995
		ZA 9501905 A	11-12-1995
EP 0547261 A	23-06-1993	EP 0547261 A1	23-06-1993
		AT 127549 T	15-09-1995
		DE 59106435 D1	12-10-1995
		ES 2078418 T3	16-12-1995

EPO FORM P0461

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