

(19)



(11)

EP 4 180 569 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.05.2023 Patentblatt 2023/20

(51) Internationale Patentklassifikation (IPC):
D06N 3/00 ^(2006.01) **D06N 3/06** ^(2006.01)
D06N 3/08 ^(2006.01)

(21) Anmeldenummer: **22191767.7**

(52) Gemeinsame Patentklassifikation (CPC):
D06N 3/0063; D06N 3/06; D06N 3/08;
D06N 2205/08; D06N 2209/145; D06N 2209/146;
D06N 2209/147; D06N 2211/28

(22) Anmeldetag: **23.08.2022**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AL AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB
GR HR HU IE IS IT LI LT LU LV MC MK MT NL NO
PL PT RO RS SE SI SK SM TR**
Benannte Erstreckungsstaaten:
BA ME
Benannte Validierungsstaaten:
KH MA MD TN

(72) Erfinder:
• **Dr. Neumann, Thorsten**
30165 Hannover (DE)
• **Heckel, Andreas**
30165 Hannover (DE)

(30) Priorität: **16.09.2021 DE 102021210253**

(74) Vertreter: **Continental Corporation**
c/o Continental AG
Intellectual Property
Postfach 169
30001 Hannover (DE)

(71) Anmelder: **Benecke-Kaliko AG**
30419 Hannover (DE)

(54) **WEICH-PVC FILME MIT GERINGER KAFFEE-ANSCHMUTZUNG**

(57) Die Erfindung betrifft einen Weich-PVC-Film oder einen Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film, wobei der Weich-PVC-Film mindestens eine Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator; ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger geträgert ist; iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei

der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt, wobei der Weich-PVC-Film ein farbgebendes Mittel enthält, welches ausgewählt ist aus der Komponente iii) und/oder einem davon verschiedenen farbgebenden Mittel.

Der Mehrschichtverbund ist bevorzugt ein Kunstleder. Der Weich-PVC-Film und der Mehrschichtverbund weisen ein verbessertes Anschmutzverhalten auf, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken.

EP 4 180 569 A1

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft einen Weich-PVC-Film oder einen Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film und Verfahren zur Herstellung des Weich-PVC-Films oder des Mehrschichtverbunds und deren Verwendung.

[0002] Weich-PVC Filme finden eine breite Anwendung im Bereich Kunstleder. Anwendungsbereiche liegen beispielsweise in der Automobil- und der Heimanwendung. Die Farbpalette dieser Produkte tendiert in den letzten Jahren zu immer helleren Varianten.

[0003] Eine Herausforderung hierbei ist das Anschmutzverhalten dieser Filme oder Multischichtverbundsysteme. Zur Bewertung des Anschmutzverhaltens solcher Systeme gibt es eine Reihe von Anschmutztests, in denen das Anschmutzverhalten gegenüber bestimmten Anschmutzmedien getestet wird.

[0004] Generell gibt es gängige Anschmutzmedien, wie beispielsweise Kaffee, welcher in einem Anschmutztest unter anderem über 24 Stunden als Fleck auf der Oberfläche verbleiben muss und danach über ein nasses Tuch entfernt wird. Ein zweites Beispiel für einen gängigen Anschmutztest beruht auf einem mit Ruß und Öl angeschmutztem textilen Träger, dem Normgewebe EMPA 128. Durch beide Prüfungen werden sowohl wasserquellbare als auch wasserdurchgängige sowie ölquellbare und öldurchgängige Schichten beansprucht und tendieren zur Farbstoffaufnahme mit entsprechender Verschmutzungserscheinung. Somit war es in der Vergangenheit nur möglich, tendenziell einen Anschmutztest zu priorisieren, wobei der zweite Test teils drastische Verschmutzungserscheinungen aufwies.

[0005] Kunstleder auf Basis von Weich-PVC besteht aus mehreren Schichten, die einen Deckstrich, welcher meist als farbgebende Schicht eingefärbt ist, einen Zwischenstrich, welcher meist als geschäumte Schicht vorliegt, um die Haptik zu verbessern, und einen Kaschierstrich, welcher die Bindung zu einem textilen Träger erlaubt, umfassen.

[0006] PVC-Filme werden meist mit Füllstoffen wie Calciumcarbonat, Stabilisatoren wie Calcium-, Barium- oder Zinkseifen und Perchloraten versehen.

[0007] Kaffee besteht aus gerösteten Kaffeebohnen. Durch den Röstprozess kommt es zur Oxidation der Kaffeebohne und zur vermehrten Bildung von Carboxylgruppen an der Oberfläche sowie Carboxylgruppen enthaltende migrationsfähige, meist braun eingefärbte Moleküle wie Kaffeeölen. Diese sind leicht in Wasser löslich, insbesondere bei erhöhten Temperaturen oberhalb von 60 °C.

[0008] Das durch Anschmutztests ermittelte Anschmutzverhalten von üblichen Weich-PVC-Filmen bzw. üblichen Mehrschichtverbundsystemen wie Kunstleder hat sich als nicht zufriedenstellend erwiesen. So haben beispielsweise nachstehend beschriebene Untersuchungen des Anschmutzverhaltens üblicher PVC-Filme gezeigt, das Kaffeeflecken optisch erkennbar sind und es unmöglich ist, diese Verfärbung wieder rückgängig zu machen

[0009] Die Aufgabe der Erfindung bestand insbesondere darin, einen Weich-PVC-Film oder einen Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film bereitzustellen, wobei der Weich-PVC-Film oder der Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, ein verbessertes Anschmutzverhalten zeigt, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken. Ferner sollte ein verbessertes Anschmutzverhalten sowohl gegenüber hydrophilen Verschmutzungen, wie z.B. Kaffee, als auch gegenüber hydrophoben Verschmutzungen, wie z.B. Ölen, möglich sein.

[0010] Die Erfinder haben festgestellt, dass eine Verbesserung des Anschmutzverhaltens auf Basis des Verständnisses der molekularen Zusammenhänge der Bildung von Verschmutzungen insbesondere im Fall Kaffee erreicht werden kann. Kaffee enthält Carboxylgruppen enthaltende, migrationsfähige, meist braun eingefärbte Moleküle wie Kaffeeöle. Insbesondere wurde festgestellt, dass die im Kaffee enthaltenen Carboxylgruppen mit zweiwertigen Kationen, die in üblichen PVC-Filmen enthalten sind, Komplexe bilden, wodurch im Kaffee enthaltene Moleküle an den Feststoffen in der Weich-PVC-Matrix angebunden werden, wodurch ein Kaffeefleck optisch erkennbar ist. Durch die Komplexbildung ist es unmöglich diese Verfärbung rückgängig zu machen. Das Anschmutzverhalten wird somit durch mehrwertige, insbesondere zweiwertige, Ionen, insbesondere Calciumionen, in der Polymermatrix ausgelöst.

[0011] Dementsprechend wurde ein Weich-PVC-Film oder einen Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film konzipiert, in dem die Aufnahme frei verfügbarer zweiwertiger Metallkationen vermieden oder zumindest verringert werden kann.

[0012] Die Erfindung betrifft somit einen Weich-PVC-Film oder einen Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film, wobei der Weich-PVC-Film PVC und mindestens einen Weichmacher enthält und ferner mindestens eine Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus:

- i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator;
- ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält; iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält,

wobei der Weich-PVC-Film ein farbgebendes Mittel enthält, welches ausgewählt ist aus der Komponente iii) und/oder

einem davon verschiedenen farbgebenden Mittel.

[0013] Durch gezieltes Einsetzen von monovalenten Ionen, wie Kalium und Natrium, beispielsweise durch Einsatz eines entsprechenden Fettsäuresalzes und/oder Perchloratsalzes, konnte das Anschmutzverhalten des PVC-Films oder des in einem Mehrschichtverbund enthaltenen PVC-Films, z.B. als Deckfilm, verbessert werden. Alternativ oder zusätzlich wurde der Träger, insbesondere Pulver-Träger, des Perchloratstabilisators auf eine Polymerbasis, wie PVC, oder ein anorganisches Material, das keine zweiwertigen Metallkationen enthält, umgestellt. Bei Einsatz von Pigmenten kann außerdem je nach Pigment eine Verkapselung des Pigments in Form von Kern-Schale-Teilchen eine Verbesserung des Anschmutzverhaltens ermöglichen. Im Ergebnis wurde ein Weich-PVC-Film bzw. ein diesen Film enthaltender Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, erhalten, welche ein deutlich besseres Anschmutzverhalten zeigten.

[0014] Im Rahmen der Erfindung wurde außerdem gefunden, dass durch die geringe Tendenz des Anschmutzverhaltens des erfindungsgemäßen Weich-PVC-Films, z.B. als Deckfilm in einem Mehrschichtverbund wie Kunstleder, mit wässrigen Systemen wie Kaffee, ein ölabweisender wässriger Lack in Kombination mit dem PVC Film verwendet werden konnte. Diese Kombination erwies sich als sehr hilfreich, da sowohl bei Kaffee- als auch bei Ruß-Öl-Anschmutz- und Reinigungsprüfungen eine Verbesserung des Anschmutzverhaltens erreicht werden konnte.

[0015] Das Anschmutzverhalten der erfindungsgemäßen Weich-PVC-Filme und diesen Film enthaltende Mehrschichtverbundsysteme, insbesondere Kunstleder, wurde auch in Langzeitversuchen evaluiert, wobei sich über die Zeit keine Verschlechterung eingestellt hat.

[0016] Nachfolgend wird die Erfindung ausführlich erläutert.

[0017] Die Erfindung betrifft einen erfindungsgemäßen Weich-PVC-Film und einen Mehrschichtverbund, der mindestens eine Schicht aus dem erfindungsgemäßen Weich-PVC-Film enthält. Die folgenden Angaben zum erfindungsgemäßen Weich-PVC-Film beziehen sich naturgemäß in gleicher Weise auf den mindestens einen Weich-PVC-Film, der in dem erfindungsgemäßen Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, enthalten ist.

[0018] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film enthält Polyvinylchlorid, hier wie üblich mit der Abkürzung PVC bezeichnet. Es können ein oder mehrere Typen an PVC enthalten sein. Es können die handelsüblichen PVC-Typen oder Mischungen davon verwendet werden. Das PVC kann z.B. mindestens einen Emulsions-PVC (E-PVC), z.B. mit einem K-Wert von 65 bis 90, bevorzugt 70 bis 80, mindestens einen Suspensions-PVC (S-PVC), einschließlich Mikrosuspensions-PVCs, oder Mischungen der vorgenannten PVC-Typen sein. Das PVC ist oder umfasst bevorzugt E-PVC.

[0019] Der Anteil an PVC im Weich-PVC-Film kann in weiten Bereichen variieren und z.B. im Bereich von 20 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Weich-PVC-Films, liegen.

[0020] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film enthält ferner mindestens einen Weichmacher. Es kann ein Weichmacher oder eine Mischung von zwei oder mehr Weichmachern enthalten sein. Es können die auf dem Gebiet üblichen Weichmacher eingesetzt werden, die dem Fachmann bekannt sind.

[0021] Beispiele für geeignete Weichmacher sind Phthalsäureester, wie z.B. Dioctylterephthalat, lineares Undecylphthalat, Diisodecylphthalat (DIUP) und Diethylhexylphthalat (DEHP), Ester von aliphatischen Dicarbonsäuren oder höherwertigen Carbonsäuren, wie z.B. Adipate, Sebacate, Citrate und 1,2-Cyclohexandicarbonsäurediisononylester (DINCH), epoxidierte Öle, z.B. epoxidiertes Sojabohnenöl, Trimellitate, Polyester, Phosphorsäureester, Fettsäureester, Terephthalsäureester, Weichmacher auf Basis von Glykol, Oligoglykol oder Polyethylenglykol, Rizinusöl-basierte Weichmacher, chlorierte oder bromierte Weichmacher, Weichmacher auf Sulfatbasis, polymere Weichmacher, ionische Flüssigkeiten und Mischungen von zwei oder mehr dieser Weichmacher.

[0022] Der Gesamtgehalt an Weichmacher in dem Weich-PVC-Film kann z.B. im Bereich von 40 bis 150 Gew.-Teilen, bevorzugt 60 bis 120 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen PVC liegen.

[0023] Es konnte gezeigt werden, dass die Art des Weichmachers, wie Phthalate, Trimellitate oder polymere Weichmacher, sowie die eingesetzten Typen an PVC, wie E-PVC-Typen, nur einen geringen Einfluss auf das Anschmutzverhalten hatten. Es konnte dennoch folgende Abhängigkeit festgestellt werden: Bei Einsatz von einem Trimellitat als Weichmacher wurde ein verbessertes Anschmutzverhalten im Vergleich zum Einsatz von einem Phthalat als Weichmacher beobachtet.

[0024] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film umfasst ferner mindestens eine Komponente, die ausgewählt ist aus:

- i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator;
- ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält; iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält.

[0025] Die optionale Komponente i) ist ein Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations, das als Stabilisator in dem Weich-PVC-Film dienen kann. Als Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations können ein oder mehrere Fettsäuresalze eines einwertigen Metallkations eingesetzt werden.

[0026] In herkömmlichen Weich-PVC-Filmen werden als Stabilisator üblicherweise Metallseifen, also Fettsäuresalze

von mehrwertigen, insbesondere zweiwertigen, Metallkationen, insbesondere von Calcium- oder Zinkionen, eingesetzt. Das erfindungsgemäß eingesetzte Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations enthält keine mehrwertigen Kationen. Der Weich-PVC-Film enthält daher bevorzugt keine Fettsäuresalze, die mehrwertige, insbesondere zweiwertige, Metallkationen umfassen (Metallseifen).

[0027] Das einwertige Metallkation des Fettsäuresalzes eines einwertigen Metallkations ist bevorzugt Natrium und/oder Kalium.

[0028] Die Fettsäure des Fettsäuresalzes kann z.B. mindestens 6 Kohlenstoffatome enthalten, vorzugsweise 6 bis 21 Kohlenstoffatome, besonders bevorzugt 12 bis 18 Kohlenstoffatome. Beispiele für geeignete Fettsäuresalze sind Laurate und Stearate, z.B. Natriumlaurat, Kaliumlaurat, Natriumstearat, Kaliumstearat oder Kombinationen davon.

[0029] Der Anteil an Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations in dem Weich-PVC-Film, sofern vorhanden, kann z.B. im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,2 bis 6 Gew.-Teilen, bevorzugter 0,4 bis 4 Gew.-Teilen, pro 100 Gew.-Teilen PVC liegen. Der Anteil bezieht sich dabei auf den Gesamtgehalt an Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations in dem Weich-PVC-Film.

[0030] Die optionale Komponente ii) ist ein Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält.

[0031] Entgegen den Erwartungen erwiesen sich geträgerte und ungeträgerte Perchloratbasierte Stabilisatoren als kein geeignetes Bleichmittel für die Kaffee-Anschmutzungen im Allgemeinen und hatten somit keinen Effekt auf eine Reduktion der Verfärbung durch das Perchlorat an sich als Oxidationsmittel. Allerdings hat sich gezeigt, dass geträgerte perchloratbasierte Stabilisatoren einwertiger Metallkationen, sofern der Träger keine zweiwertige Metallkationen enthält, die schon vorliegende Verfärbung reduzieren kann. Ungeträgerte Perchlorate sind meist in Polyethylenoxiden oder Polyethylenglykolen (PEG) mit einem Anteil von bis zu 15% gelöst. PEGs reduzieren meist die thermischen Eigenschaften von PVC und neigen zu Migration an die Oberfläche und werden aus diesen Gründen zweckmäßigerweise nicht in der Rezeptur verwendet.

[0032] Als optionales Perchloratsystem wurde erfindungsgemäß ein auf einem Träger geträgertes Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations verwendet. Das einwertige Metallkation des Perchloratsalzes ist bevorzugt Natrium und/oder Kalium. Somit ist das eingesetzte Perchloratsalz bevorzugt Natriumperchlorat und/oder Kaliumperchlorat.

[0033] Das Perchloratsalz ist auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält. Als Kunststoff für den Träger eignet sich bevorzugt PVC. Beispiele für geeignete anorganische Materialien als Träger sind ein Siliciumdioxid oder ein Zeolith. Wie gesagt enthält der Träger kein zweiwertiges Metallkation.

[0034] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform ist die optionale Komponente ii) ein Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus PVC geträgert ist. Dieses PVC kann identisch oder unterschiedlich zu dem PVC des Filmes sein. In Versuchen haben sich insbesondere Mikrosuspensions- und Suspensionstypen als vorteilhaft erwiesen, da diese keine offenporige Struktur wie E-PVC Typen zeigen und somit eine besser stabilisierende Wirkung wie auch einen blasenfreien Film ermöglichen. Ein auf einem PVC-Träger geträgerter Perchlorat-Stabilisator erwies sich als ideal. Auch nach durchgeführten Anschmutzttests, insbesondere mit Kaffeeflecken z.B. in Anlehnung der Normanschmutzung DIN EN 15973:2011-05 war fast keine Verfärbung erkennbar, wobei Delta E-Werte unterhalb von 1 ermittelt wurden. Das PVC des PVC-Trägers kann z.B. ein E-PVC sein, ist aber bevorzugt ein Suspensions-PVC oder ein Mikrosuspensions-PVC.

[0035] Der Kaffeetest in Anlehnung der Normanschmutzung DIN EN 15973:2011-05 wird wie folgt ausgeführt: ein löslicher Kaffee (Instant) wird mit einem Anteil von 2,5 g in eine Wassermenge (entmineralisiert) von 240 g gegeben. Das Wasser hat eine Temperatur vor dem Mischen von 60-80°C. Die Lösung wird auf den Weich-PVC-Film bzw. den Mehrschichtverbund (z.B. Substrat, Film oder Kunstleder) via Pipette (2ml) aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur (ca. 23°C) wird die Hälfte der angeschmutzten Fläche mittels Baumwolltuch und einer Seifenlösung (0,05% Texapon N70) gereinigt. Anschließend wird durch Messung mit einem Farbmessgerät der Delta E-Wert (Farbabstand, gemessen im Lab-Farbraum) der behandelten Fläche im Vergleich zu einer nicht der Verschmutzung unterworfenen Fläche des Films bestimmt.

[0036] Der Anteil an Perchloratsalz (aufgrund rechtlicher Gefährdungsklassen ist die maximale verfügbare Konzentration 20 Gew.-% in festem Medium) eines einwertigen Metallkations in dem Träger wie vorstehend beschrieben kann z.B. 0,2 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen Träger betragen, wobei der Träger beispielsweise PVC, wie Emulsions-PVC, Suspensions-PVC, Mikrosuspensions-PVC, oder Siliciumdioxid ist. Es versteht sich, dass sich das Gewicht des Trägers auf den Träger ohne das Perchloratsalz bezieht. Der mit dem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations geträgerte Träger wie vorstehend beschrieben kann dann z.B. in einer Menge von 0,1 bis 20 Gew.-Teilen pro 100 Gew.-Teilen PVC zu der Mischung zugesetzt werden, aus der der Weich-PVC-Film gebildet wird.

[0037] Der Anteil an Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations (ohne Berücksichtigung des Trägers), sofern vorhanden, in dem Weich-PVC-Film, kann z.B. 0,001 bis 5 Gew.-Teile Perchloratsalz (ohne entsprechenden Träger),

bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen PVC betragen.

[0038] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform enthält der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält (Komponente ii).

[0039] Die Wärmestabilisierung des Weich-PVC-Films durch einen Perchloratstabilisator wurde als ausreichend empfunden. Eine zusätzliche Stabilisierung, z.B. durch die Stabilisatoren gemäß Komponente i), ist daher nicht zwingend erforderlich. Eine zusätzliche Stabilisierung von erfindungsgemäßen Mehrschichtverbundsystemen wie Kunstleder, kann z.B. mittels Aufnahme von Calcium- und Zinkseifen, sowie entsprechender Additive, wie z.B. Beta-Diketone, sterisch gehinderte und ungehinderte Phenole, z.B. die Irganoxytypen, oder Epoxide, in an den Weich-PVC-Film angrenzenden Schichten, wie z.B. einer Zwischenschicht, die als Schaumschicht ausgebildet ist, gewährleistet werden. Eine Kombination der Stabilisatoren gemäß Komponente i) und Komponente ii) in dem Weich-PVC-Film ist aber natürlich auch möglich.

[0040] Bei der optionalen Komponente iii) handelt es sich um Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält. Es können eine Art von Kern-Schale-Teilchen oder Mischungen von zwei oder mehr verschiedener Arten von Kern-Schale-Teilchen eingesetzt werden.

[0041] Das Pigment, das den Kern bildet, ist ein farbgebendes Mittel, und dient der Farbgebung des Weich-PVC-Films. Es kann sich um übliche Pigmente handeln, die auf dem Gebiet zur Farbgebung eingesetzt werden. Das Pigment ist vorzugsweise ein anorganisches Pigment, das bevorzugt ein mehrwertiges Metallion, z.B. ein zweiwertiges und/oder dreiwertiges Metallion, enthält. Beispiele für geeignete Pigmente sind Eisenoxid, z.B. Fe_2O_3 , $\text{FeO}(\text{OH})$, BaCrO_4 und/oder BiVO_4 . Es kann sich allgemein um Standardpigmente handeln, welche mit einem Schalensystem geschützt sind.

[0042] Das Kern-Schale-Teilchen enthält ferner eine Schale, die kein zweiwertiges Metallkation enthält. Bevorzugt sind auch keine dreiwertigen Metallkationen enthalten. Die Schale umhüllt den Kern bzw. das Pigment, wodurch das Pigment verkapselt wird. Eine Verkapselung bedeutet dabei, dass die Schale den Austritt von in dem Pigment enthaltenen Metallionen und deren Migration in die Weich-PVC-Matrix verhindert. Die Schale ist bevorzugt transparent oder zumindest transluzent.

[0043] Die Schale der Kern-Schale-Teilchen kann aus einem anorganischen Material, bevorzugt Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, oder einem organischen Polymer, bevorzugt einem Polyolefin, gebildet sein.

[0044] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film kann nur eine der drei Komponenten i), ii) oder iii) enthalten, oder eine Kombination von zwei oder allen drei Komponenten enthalten:

Komponente i) und Komponente ii);
 Komponente i) und Komponente iii);
 Komponente ii) und Komponente iii); oder
 Komponente i) und Komponente ii) und Komponente iii).

[0045] Wie gesagt, ist der Einsatz von Komponente i) allein oder in Kombination mit Komponente ii) und/oder Komponente iii) bevorzugt.

[0046] Der Anteil an Kern-Schale-Teilchen wie vorstehend beschrieben kann, sofern vorhanden, z.B. 0,01 bis 25 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen PVC betragen.

[0047] Der Weich-PVC-Film enthält ein farbgebendes Mittel. Dabei kann es sich um die optionalen Kern-Schale-Teilchen gemäß Komponente iii) und/oder mindestens ein davon verschiedenes farbgebendes Mittel handeln.

[0048] Es ist bevorzugt, dass alle Pigmentpartikel in dem Weich-PVC-Film, gecoated sind und somit als Kern-Schale-Partikel vorliegen.

[0049] Beispiele für farbgebende Mittel, die von den Kern-Schale-Teilchen gemäß Komponente iii) verschieden sind, können z.B. anorganische Pigmente, die keine mehrwertigen Metallkationen enthalten, wie z.B. Ruß, anorganische Farbstoffe, die keine freien unkomplexierten mehrwertigen Metallkationen enthalten, wie z.B. Kupferphthalocyanin, organische Farbstoffe, wie z.B. Chinacridon oder Diketopyrrolopyrrol, und organische Pigmente, wie z.B. β -Naphthol-Pigmente oder Azopigmente.

[0050] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film kann gegebenenfalls ferner ein oder mehrere weitere Additive enthalten, die auf dem Gebiet üblich sind. Beispiele für geeignete weitere Additive sind Mattierungsmittel, Quantumdots, Füllstoffe, Verlaufshilfsmittel, Entschäumer, Gleitmittel, Rheologiehilfsmittel, Verdicker, Vernetzer, Lichtschutzmittel, Oberflächenmodifikatoren, Stabilisatoren, Verstärkungsmittel, wie z.B. Fasern, Flammenschutzmittel, Treibmittel, chemisch wie auch physikalisch, grenzflächenaktive Substanzen und/oder Biozide. Der Fachmann kann geeignete weitere Additive je nach Einsatzzweck auswählen.

[0051] Es ist bevorzugt, dass die eingesetzten Additive Additive sind, die keine zweiwertigen Metallkationen enthalten. Gegebenenfalls können auch Additive eingesetzt werden, die zweiwertige Metallionen enthalten, wenn sie durch ein

Hüllmaterial verkapselt sind, z.B. in Form von Kern-Schale-Teilchen, wobei das betreffende Additiv den Kern bildet und die Schale das Hüllmaterial.

[0052] Beispielsweise enthält der Weich-PVC-Filmen bevorzugt keine Füllstoffe, die ein zweiwertiges Metallkation, insbesondere Ca^{2+} oder Zn^{2+} , wie z.B. Calciumcarbonat oder Zinkoxid, enthalten. Als Füllstoffe sind z.B. Cellulose oder Siliziumdioxid geeignet. Der Weich-PVC-Film kann aber auch frei von Füllstoffen sein.

[0053] Geeignete Flammenschutzmittel sind z.B. verschiedene Phosphate, wie Ammoniumphosphat, oder Blähgraphite. Geeignete Stabilisatoren, die sich von den Stabilisatoren gemäß der Komponente i) und der Komponente ii) unterscheiden, sind z.B. sterisch gehinderte und ungehinderte Phenole (z.B. Irganox-Typen), UV-Stabilisatoren, insbesondere HALS, β -Diketone, Epoxidbasierte Stabilisatoren und/oder Amin-basierte Stabilisatoren.

[0054] Es ist besonders bevorzugt, dass der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film nur geringe Konzentrationen an frei verfügbaren zweiwertigen Metallkationen oder keine frei verfügbaren zweiwertigen Metallkationen enthält, insbesondere nur geringe Konzentrationen an frei verfügbaren Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen oder insbesondere keine frei verfügbaren Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen.

[0055] Unter frei verfügbaren zweiwertigen Metallkationen werden dabei zweiwertige Metallkationen verstanden, die Bestandteil von Verbindungen, Salzen oder anderen Materialien sind, die in dem Weich-PVC-Film enthalten sind, es sei denn, die bzw. das zweiwertige Metallkationen enthaltende Verbindung, Salz oder andere Material ist durch ein Hüllmaterial verkapselt. Die Verkapselung mit dem Hüllmaterial bedeutet, dass eine Migration des zweiwertigen Metallkations aus der Verbindung, dem Salz oder dem anderen Material in die Matrix des Weich-PVC-Films durch das Hüllmaterial verhindert wird.

[0056] Ein Beispiel für ein verkapselndes Hüllmaterial ist die Schale der vorstehend beschriebenen Kern-Schale-Teilchen. Als Material für das Hüllmaterial eignen sich die Materialien, die vorstehend für diese Schale genannt wurden, so dass darauf verwiesen wird. Es versteht sich, dass das Hüllmaterial wie die Schale keine zweiwertigen Metallkationen enthält.

[0057] In einer bevorzugten Ausführungsform ist in dem Weich-PVC-Film der Anteil an zweiwertigen Metallkationen, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind, weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Weich-PVC-Films, wobei der Weich-PVC-Film bevorzugt frei von zweiwertigen Metallkationen ist, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind.

[0058] In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist in dem Weich-PVC-Film der Gesamtanteil an Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind, weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%, besonders bevorzugt weniger als 0,001 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Weich-PVC-Films, wobei der Weich-PVC-Film bevorzugt frei von Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen ist, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind.

[0059] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film kann ein kompakter oder geschäumter Weich-PVC-Film sein, wobei ein kompakter bzw. nicht geschäumter Weich-PVC-Film in der Regel bevorzugt ist.

[0060] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film kann z.B. ein Flächengewicht im Bereich von 5 bis 1200 g/m², bevorzugt 50 bis 500 g/m², aufweisen, insbesondere wenn er als Schicht bzw. Deckschicht in einem Mehrschichtverbund, wie z.B. Kunstleder, enthalten ist.

[0061] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film kann als eigenständiger Film, z.B. in Form einer Folie oder Belag, z.B. ein Bodenbelag oder ein Wandbelag, oder als Bestandteil eines Mehrschichtverbunds, z.B. als Kunstleder, in der der Film mit weiteren Schichten kombiniert ist, verwendet werden. Der Mehrschichtverbund kann einen oder mehrere erfindungsgemäße Weich-PVC-Filme enthalten.

[0062] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film und der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, eignen sich z.B. für Anwendungen im Innen- und Außenbereich, für Möbel sowie Anwendungen im Bereich von Fahrzeugen, insbesondere Automobilen, oder allgemein in der Industrie, wie z.B. bei Möbelfolien, Bodenbelägen, Wandbelägen, Automobil Dachhimmel, Automobilinnenraum und/oder Sitzmaterialien, einschließlich Automobilsitze, sowie für entsprechende Artikel im Bereich Mobility oder Contract, wie z.B. Hotelketten, Kinos, Heimanwendungen, Flugzeuge, Bus und Bahn, Kreuzfahrtschiffe (nautische Anwendung).

[0063] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Mehrschichtverbund ein Kunstleder. Der Weich-PVC-Film ist in dem Kunstleder bevorzugt als Deckschicht, insbesondere als farbgebende Deckschicht, vorgesehen. Der Weich-PVC-Film kann dabei als geschäumte Schicht oder bevorzugt als kompakte Schicht vorliegen.

[0064] Kunstleder ist ein Mehrschichtverbund, der in dieser Reihenfolge eine Deckschicht, welche meist als farbgebende Schicht eingefärbt ist, eine Zwischenschicht, die meist als geschäumte Schicht vorliegt, um die Haptik zu verbessern, eine Kaschierschicht und einen textilen Träger umfasst, wobei die Kaschierschicht zur Anbindung des textilen Trägers dient. Es können weitere Schichten enthalten sein. Deckschicht, Zwischenschicht, und Kaschierschicht werden oft auch als Deckstrich, Zwischenstrich bzw. Kaschierstrich bezeichnet. Das Kunstleder wird beim Gebrauch in der Regel mit der Seite des textilen Trägers auf ein Substrat aufgebracht, so dass die Deckschicht der Sichtseite zugewandt ist.

[0065] Das als Kunstleder eingesetzte Mehrschichtverbundmaterial wird gewöhnlich durch ein herkömmliches narbgebendes Verfahren mit einer Ledernarbung, Textilnarbung oder einer technischen Oberfläche versehen. Es können

übliche narbgebende Verfahren verwendet werden, z.B. Stahlprägen, Vakuumprägen oder Silikonprägen.

[0066] In einer bevorzugten Ausführungsform ist der Weich-PVC-Film oder der Mehrschichtverbund, insbesondere das Kunstleder, mit einer oder mehreren Lackschichten versehen, die bei dem Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, über der Deckschicht angeordnet sind. Eine Lackschicht ist bevorzugt eine ölabweisende Lackschicht. Andere Lackschichten können z.B. zur Einstellung der Haptik, Optik, z.B. Glanz, und/oder Abriebfestigkeit dienen. Allgemein eignen sich die Lackschichten auch zum Schutz des Weich-PVC-Films bzw. des Mehrschichtverbunds. Die Lackschichten können z.B. transparent, transluzent, farbig oder matt sein.

[0067] Zur Beschichtung mit einer ölabweisenden Lackschicht wird bevorzugt ein wässriger ölabweisender Lack eingesetzt. Die ölabweisende Lackschicht kann z.B. auf Acrylaten, Polyurethanen, Polyvinylidenfluorid (PVDF) und/oder Silikon basieren.

[0068] Da das Anschmutzverhalten des Mehrschichtverbunds, insbesondere Kunstleders, durch die Verwendung des erfindungsgemäßen Weich-PVC-Films, insbesondere als Deckschicht, gegenüber wässrigen Systemen, wie Kaffee, deutlich verbessert werden kann, ist es möglich eine ölabweisende Lackschicht in Kombination mit dem Weich-PVC-Film zu verwenden. Dies ermöglicht ein verbessertes Anschmutzverhalten bei Anschmutz- und Reinigungstests, wie z.B. Tests mit Kaffeeflecken in Anlehnung DIN EN 15973:2011-05 wie vorstehend beschrieben und/oder dem Normgewebe EMPA 128 in Anlehnung an ISO 26082-1, sowohl für hydrophile Verschmutzungen, z.B. Kaffee, als auch hydrophobe Verschmutzungen, z.B. Öl.

[0069] Insgesamt wird ein Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund mit einem verbesserten Anschmutzverhalten erhalten, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken. Durch die Messung mit einem Farbmessgerät konnte gezeigt werden, dass der Farbabstand, gemessen im Lab-Farbraum ΔE , verringert werden kann. Beispielsweise konnten mit den erfindungsgemäßen Weich-PVC-Filmen bzw. Mehrschichtverbundsystemen Werte von $\Delta E < 1$, bevorzugt $\Delta E < 0,5$ beim Kaffeetest in Anlehnung an die Normanschmutzung DIN EN 15973:2011-05 wie vorstehend beschrieben erhalten werden. Der Wert ΔE (delta E) bezieht sich dabei auf eine nicht angeschmutzte Filmfläche als Referenz, d.h. der ΔE -Wert ist die Differenz zwischen der nicht angeschmutzten Oberfläche und der gemäß dem Kaffeetest angeschmutzten und gereinigten Oberfläche.

[0070] Der erfindungsgemäße Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund wie vorstehend beschrieben ist bevorzugt gemäß dem nachstehend beschriebenen erfindungsgemäßen Verfahren erhältlich.

[0071] Die Erfindung betrifft ferner ein Verfahren zur Herstellung eines erfindungsgemäßen Weich-PVC-Films oder eines erfindungsgemäßen Mehrschichtverbunds wie vorstehend beschrieben, umfassend

a) Mischen der Komponenten des PVC-Films, umfassend PVC und mindestens einen Weichmacher und mindestens eine Komponente, die ausgewählt ist aus:

- i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator;
- ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält;
- iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält,

unter Bildung einer Mischung, wobei die Mischung ein farbgebendes Mittel als Komponente enthält, welches ausgewählt ist aus der Komponente iii) und/oder einem davon verschiedenen farbgebenden Mittel,

b) Aufbringen der gebildeten Mischung auf ein Substrat oder Formen der gebildeten Mischung und

c) gegebenenfalls Trocknen und/oder Ausgelieren der aufgetragenen oder geformten Mischung unter Bildung des Weich-PVC-Films.

[0072] Alle vorstehenden Angaben zu dem erfindungsgemäßen Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film, wie Beispiele und bevorzugte Ausführungsformen, gelten selbstredend entsprechend für das erfindungsgemäße Verfahren, insbesondere hinsichtlich der Komponenten, d.h. PVC, Weichmacher, Komponenten i), ii), iii), der optionalen zusätzlichen Additive, und die beschriebenen Ausgestaltungen des Weich-PVC-Films und des Mehrschichtverbunds. Es wird daher auf diese Angaben verwiesen.

[0073] Gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird eine Mischung durch Mischen der Komponenten des Weich-PVC-Films gebildet. Die Komponenten umfassen das mindestens PVC und mindestens einen Weichmacher und mindestens eine Komponente, die ausgewählt ist aus den Komponenten i), ii) und iii) wie vorstehend beschrieben. Die Mischung kann ferner als weitere Komponenten gegebenenfalls ein oder mehrere weitere Additive wie vorstehend beschrieben enthalten.

[0074] Die Mischung kann frei von Lösungsmitteln sein oder eine oder mehrere Lösungsmittel, z.B. Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, enthalten. Bevorzugt enthält die Mischung ein oder mehrere Lösungsmittel, bevorzugt

Wasser und gegebenenfalls ein oder mehrere Lösungsmittel, wobei die gebildete Mischung in Form einer pastösen Masse vorliegen kann.

[0075] Die Komponenten können in fachüblichen Mischvorrichtungen gemischt werden. Die Mischung kann bei Umgebungstemperatur oder unter Erwärmen erfolgen. Die Reihenfolge der Zugabe der Komponenten ist beliebig. Es ist häufig zweckmäßig, den Weichmacher in der Mischvorrichtung vorzulegen und dann die anderen Komponenten zuzumischen.

[0076] Gemäß Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird die gebildete Mischung auf ein Substrat aufgebracht oder durch ein Formverfahren in die gewünschte Form gebracht.

[0077] Für die Filmherstellung durch Formen der gebildeten Mischung kann die Mischung z.B. mittels Kalanders oder Extruder in die gewünschte Form gebracht werden, um den Weich-PVC-Film zu erhalten, wobei es sich um übliche Formgebungsverfahren für Thermoplasten handelt. Hierfür eignen sich z.B. lösemittelfreie Mischungen.

[0078] Für die Aufbringung der Mischung auf ein Substrat können gängigen Verfahren eingesetzt werden, z.B. Streichen, Rakeln, Sprühen, Drucken oder Gießen. Hierfür werden bevorzugt Mischungen eingesetzt, die Wasser und/oder mindestens ein organisches Lösungsmittel enthalten und z.B. als pastöse Masse vorliegen.

[0079] In einem optionalen Schritt c), der insbesondere beim Aufbringen der Mischung auf ein Substrat durchgeführt wird, wird die Mischung getrocknet und/oder ausgegüßt, üblicherweise getrocknet und ausgegüßt. Die Trocknung und/oder Ausgüßung der aufgetragenen Mischung erfolgt gewöhnlich bei einer erhöhten Temperatur, z.B. bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C. Ausgüßung bedeutet, dass die Mischung geliert, d.h. das PVC-Korn ist im Weichmacher gequollen, so dass die Ketten interkalieren und ein Gel entsteht. Für die Herstellung eines Mehrschichtverbunds auf Basis des erhaltenen Weich-PVC-Films auf dem Substrat kann z.B. ein Direktbeschichtungsverfahren oder Umkehrverfahren verwendet werden.

[0080] Beim Direktbeschichtungsverfahren verbleibt der gebildete Weich-PVC auf dem Substrat, wobei das Substrat den Rest des Mehrschichtverbunds darstellt. Beim Umkehrverfahren werden auf den gebildeten Weich-PVC-Film die restlichen Schichten des Mehrschichtverbunds auf übliche Weise appliziert und anschließend das Substrat vom gebildeten Verbund abgelöst. Beim Umkehrverfahren kann z.B. ein Narbband oder ein Release-Papier als Substrat verwendet werden. Sofern der Weich-PVC-Film nicht die Deckschicht, sondern eine andere Schicht bildet, wird er naturgemäß an einer anderen Stelle in den Verbund appliziert.

[0081] Der hergestellte Mehrschichtverbund kann auf der Deckschicht mit einer oder mehreren Lackschichten versehen werden. Wie angeführt ist die Beschichtung mit einem ölabweisenden Lack eine bevorzugte Ausführungsform.

[0082] Wenn der Mehrschichtverbund ein Kunstleder ist, wird das Kunstleder im Allgemeinen durch ein herkömmliches narbgebendes Verfahren mit einer Ledernarbung, Textilarbung oder einer technischen Oberfläche versehen. Es können übliche narbgebende Verfahren verwendet werden, z.B. Stahlprägen, Vakuumprägen oder Silikonprägen.

[0083] In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens umfasst die in Schritt a) hergestellte Mischung Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, in Schritt b) wird die Mischung auf ein Substrat aufgebracht und in Schritt c) wird die aufgetragene Mischung bei einer erhöhten Temperatur, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, getrocknet und/oder ausgegüßt, um den PVC-Film zu bilden.

[0084] Die Erfindung betrifft auch die Verwendung des erfindungsgemäßen Weich-PVC-Films oder Mehrschichtverbunds wie vorstehend beschrieben als Anti-Schmutz-Oberfläche, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken, wobei der Mehrschichtverbund bevorzugt ein Kunstleder ist. Dies wird durch das verbesserte Anschmutzverhalten der erfindungsgemäßen Weich-PVC-Filme und Mehrschichtverbundsysteme ermöglicht.

[0085] Die Erfindung wird nun anhand von Untersuchungsergebnissen weiter erläutert.

Beispiele

[0086] In extensiven Messungen konnte gezeigt werden, dass im Kaffee enthaltene Carboxylgruppen eine Komplexbildung mit insbesondere zweiwertigen Ionen wie beispielsweise Calcium-, Barium- oder Zinkionen, eingehen können. Dies führt zur Anbindung der farbigen Kaffee-Moleküle an den Feststoffen in der Weich-PVC Matrix, wodurch ein Kaffeefleck optisch erkennbar ist. Durch die Komplexbildung ist es unmöglich diese Verfärbung rückgängig zu machen.

[0087] Alle angegebenen Mengenangaben beziehen sich auf das Gewicht, sofern nicht anders angegeben.

Referenzbeispiel 1

[0088] Beispielsweise konnte in einer Rezeptur mit einem E-PVC, einem Weichmachergehalt von 80 Teilen eines gängigen Phthalates und einem calciumbasierten Stabilisator eine Abhängigkeit der Färbungsintensität mit dem Gehalt an zusätzlichem Calciumcarbonat-Füllstoff aufgezeigt werden:

Für den Deckfilm wurde folgende Formulierung verwendet:

100 Teile E-PVC

EP 4 180 569 A1

80 Teile Weichmacher (DIUP = Diisodecylphthalat)
4 Teile Stabilisator auf Perchlorat Basis auf calciumbasierten Träger
10 Teile Pigmentpräparation (Ruß und Titandioxid)
0-10 Teile Füllstoff (Calciumcarbonat)

[0089] Die Paste wird in einem üblichen Dissolver bei 10-24 m/s Umfangsgeschwindigkeit der Dissolver-scheibe gemischt bis diese homogen ist. Die Viskosität liegt im Bereich von 1000-10000 mPas. Anschließend wird die Masse via Messerrakel auf eine Substratoberfläche, beispielsweise Streich-Papier, in einer Dicke von 200 g/m² aufgetragen und bei einer Temperatur von 180 °C für 40 sek. geliert. Anschließend wird eine Schaumschicht aufgetragen.

[0090] Mit zunehmendem Anteil an Calciumionen in der Matrix nimmt die Verfärbung beim Kaffeetest zu.

[0091] Der Kaffeetest in Anlehnung an die Normanschmutzung DIN EN 15973:2011-05 wird wie folgt ausgeführt: ein löslicher Kaffee (Instant) wird mit einem Anteil von 2,5 g in eine Wassermenge (entmineralisiert) von 240 g gegeben. Das Wasser hat eine Temperatur vor dem Mischen von 60-80°C. Die Lösung wird auf den Weich-PVC-Film bzw. den Mehrschichtverbund (z.B. Substrat, Film oder Kunstleder) via Pipette (2ml) aufgetragen. Nach einer Einwirkzeit von 24 Stunden bei Raumtemperatur wird die Hälfte der angeschmutzten Fläche mittels Baumwolltuch und einer Seifenlösung (0,05% Texapon) gereinigt. Anschließend wird durch Messung mit einem Farbmessgerät der Delta E-Wert (Farbabstand, gemessen im Lab-Farbraum) der behandelten Fläche zu einer nicht verschmutzten Fläche als Referenz bestimmt.

Referenzbeispiel 2

[0092] Es wurde entsprechend Referenzbeispiel 1 ein Weich-PVC-Film hergestellt, wobei für den Deckfilm folgende Formulierung verwendet wurde:

100 Teile E-PVC
100 Teile Weichmacher (Jayflex L11P = lineares Undecylphthalat)
2 Teile ASM 711 (Stabilisatorsystem der Firma Baerlocher, welche auf Basis von Calciumhydroxid und Calciumoxid mit entsprechenden Mengen an Perchlorat beruht)
10 Teile Pigmentpräparation (Ruß und Titandioxid)
0-8 Teile Omya3 (Calciumcarbonat) gemäß nachstehender Tabelle

[0093] Die Formulierung wurde in einem üblichen Dissolver bei 10-24 m/s Umfangsgeschwindigkeit der Dissolver-scheibe zu einer Paste gemischt bis diese homogen ist. Anschließend wird die Masse via Messerrakel auf eine Substratoberfläche, beispielsweise Streich-Papier, in einer Dicke von 500 µm aufgetragen und bei einer Temperatur von 200 °C geliert.

[0094] Der erhaltene Weich-PVC-Film wurde einem Kaffeetest wie in Beispiel 1 unterworfen, wodurch eine Verfärbung resultiert. Die Farbwerte wurden anschließend im Delta L,A,B Farbraum bestimmt. Die Referenz war jeweils die nicht angeschmutzte Filmfläche, d.h. der delta E ist die Differenz zwischen der nicht angeschmutzten Oberfläche und der gemäß Kaffeetest angeschmutzten und gereinigten Oberfläche.

Weichmacher	Stabilisator	Füllstoff	Teile Füllstoff	DL*	Da*	Db*	DG	DE*
Jayflex L11P	ASM 711	-	0	-3,46	0	5,79	-1,1	6,74
Jayflex L11P	ASM 711	Omya3	2	-4,17	-0,06	6,89	-0,9	8,05
Jayflex L11P	ASM 711	Omya3	4	-4,53	-0,04	7,35	-1	8,63
Jayflex L11P	ASM 711	Omya3	8	-5,28	0,03	8,49	-1	9,99

[0095] In der zuvor gezeigten Untersuchung wurde ein Stabilisatorsystem auf Calciumbasis verwendet, wodurch ein Film auch ohne Füllstoff trotz aller Erwartungen eine hohe Verfärbung aufwies.

Patentansprüche

1. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund mit mindestens einer Schicht aus dem Weich-PVC-Film, wobei der Weich-PVC-Film PVC und mindestens einen Weichmacher enthält und ferner mindestens eine Komponente umfasst, die ausgewählt ist aus:

- i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator;
- ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält;
- iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält,

wobei der Weich-PVC-Film ein farbgebendes Mittel enthält, welches ausgewählt ist aus der Komponente iii) und/oder einem davon verschiedenen farbgebenden Mittel.

2. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach Anspruch 1, wobei in dem Weich-PVC-Film der Anteil an zweiwertigen Metallkationen, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind, weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%, bevorzugter weniger als 0,001 Gew.-%, beträgt, wobei der Weich-PVC-Film bevorzugter frei von zweiwertigen Metallkationen ist, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind, und/oder wobei in dem Weich-PVC-Film der Gesamtanteil an Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind, weniger als 0,1 Gew.-%, bevorzugt weniger als 0,01 Gew.-%, bevorzugter weniger als 0,001 Gew.-%, beträgt, wobei der Weich-PVC-Film bevorzugter frei von Ca^{2+} -Ionen, Mg^{2+} -Ionen und/oder Zn^{2+} -Ionen ist, die nicht durch ein Hüllmaterial verkapselt sind.
3. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
 - das einwertige Metallkation des Fettsäuresalzes Natrium und/oder Kalium ist und/oder
 - das einwertige Metallkation des Perchloratsalzes Natrium und/oder Kalium ist und/oder
 - die Schale der Kern-Schale-Teilchen aus einem anorganischen Material, bevorzugt Siliciumdioxid oder Aluminiumoxid, oder einem organischen Polymer, bevorzugt ein Polyolefin, gebildet ist.
4. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Komponente ii) in dem Weich-PVC-Film enthalten ist.
5. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Träger, auf dem das Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations geträgert ist, aus einem Kunststoff ausgewählt aus PVC oder einem anorganischen Material ausgewählt aus Siliciumdioxid oder Zeolith gebildet ist, wobei ein PVC-Träger bevorzugt ist, wobei das PVC des Trägers besonders bevorzugt ein Suspensions-PVC oder ein Mikrosuspensions-PVC ist.
6. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Anteil an Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations in dem Träger 0,2 bis 20 Gew.-Teile, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen Träger beträgt, wobei der Träger bevorzugt ein PVC-Träger ist.
7. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei
 - der Anteil an Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations, sofern vorhanden, 0,1 bis 10 Gew.-Teile, bevorzugt 0,2 bis 6 Gew.-Teile, bevorzugter 0,4 bis 4 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen PVC beträgt, und/oder
 - der Anteil an Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations, sofern vorhanden, 0,001 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 3 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen PVC beträgt, und/oder
 - der Anteil an Kern-Schale-Teilchen, sofern vorhanden, 0,01 bis 25 Gew.-Teile, bevorzugt 0,01 bis 10 Gew.-Teile, pro 100 Gew.-Teilen PVC beträgt.
8. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Mehrschichtverbund ein Kunstleder ist, wobei der Weich-PVC-Film bevorzugt als farbgebende Deckschicht vorgesehen ist.
9. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Weich-PVC-Film oder der Mehrschichtverbund, insbesondere Kunstleder, mit einer oder mehreren Lackschichten beschichtet ist, wobei eine Lackschicht bevorzugt eine ölabweisende Lackschicht ist.
10. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche mit einem verbesserten Anschmutzverhalten, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken.

11. Weich-PVC-Film oder Mehrschichtverbund nach einem der vorhergehenden Ansprüche, erhältlich nach einem Verfahren gemäß Anspruch 12 oder 13.

12. Verfahren zur Herstellung eines Weich-PVC-Films oder eines Mehrschichtverbunds nach einem der Ansprüche 1 bis 10, umfassend

a) Mischen der Komponenten des PVC-Films, umfassend PVC und mindestens einen Weichmacher und mindestens eine Komponente, die ausgewählt ist aus:

- i) einem Fettsäuresalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator;
- ii) einem Perchloratsalz eines einwertigen Metallkations als Stabilisator, wobei das Perchloratsalz auf einem Träger aus einem Kunststoff oder einem anorganischen Material geträgert ist, wobei der Träger keine zweiwertigen Metallkationen enthält;

iii) Kern-Schale-Teilchen als farbgebendem Mittel, wobei der Kern aus einem Pigment gebildet ist und die Schale das Pigment verkapselt und keine zweiwertigen Metallkationen enthält,

unter Bildung einer Mischung, wobei die Mischung ein farbgebendes Mittel als Komponente enthält, welches ausgewählt ist aus der Komponente iii) und/oder einem davon verschiedenen farbgebenden Mittel,

b) Aufbringen der gebildeten Mischung auf ein Substrat oder Formen der gebildeten Mischung und

c) gegebenenfalls Trocknen und/oder Ausgelieren der aufgetragenen oder geformten Mischung unter Bildung des Weich-PVC-Films.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei die in Schritt a) hergestellte Mischung Wasser und/oder ein organisches Lösungsmittel, bevorzugt Wasser, umfasst, in Schritt b) die Mischung auf ein Substrat aufgebracht wird und in Schritt c) die aufgetragene Mischung bei einer erhöhten Temperatur, bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 100 bis 250 °C, getrocknet und/oder ausgegallert wird, um den PVC-Film zu bilden.

14. Verwendung eines Weich-PVC-Films oder eines Mehrschichtverbunds nach einem der Ansprüche 1 bis 11 als Anti-Schmutz-Oberfläche, insbesondere gegenüber Kaffeeflecken, wobei der Mehrschichtverbund bevorzugt ein Kunstleder ist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 22 19 1767

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (IPC)
A	US 2012/258303 A1 (BUEHRING JUERGEN [DE] ET AL) 11. Oktober 2012 (2012-10-11) * Absatz [0011] * * Absätze [0015] - [0017] * * Absatz [0024] * * Absatz [0031] * * Absätze [0033] - [0034] * * Tabelle 1 * -----	1-14	INV. D06N3/00 D06N3/06 D06N3/08
A	CN 108 823 995 A (BEIJING AUTOMOTIVE RES INST CO LTD) 16. November 2018 (2018-11-16) * Absatz [0004] * * Absatz [0005] * * Absatz [0053] * * Absätze [0055] - [0067] * * Seiten 1, 8 * -----	1-14	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (IPC) D06N
2 Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort Den Haag		Abschlußdatum der Recherche 3. April 2023	Prüfer Rella, Giulia
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)

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

EP 22 19 1767

5 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.

03-04-2023

10	Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
	US 2012258303 A1	11-10-2012	CN 102822414 A	12-12-2012
			EP 2357276 A1	17-08-2011
15			JP 2013518191 A	20-05-2013
			US 2012258303 A1	11-10-2012
			WO 2011091878 A1	04-08-2011

	CN 108823995 A	16-11-2018	KEINE	

20				
25				
30				
35				
40				
45				
50				
55				

EPO FORM PO461

EPO FORM P0461

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