

⑫ **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

②① Anmeldenummer: **78100588.9**

⑤① Int. Cl.²: **C 09 J 3/00, D 06 M 17/00**
C 08 L 10/100

②② Anmeldetag: **03.08.78**

③① Priorität: **11.08.77 DE 2736147**

④③ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
21.02.79 Patentblatt 79/4

⑥④ Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB NL SE

⑦① Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
KALLE, Patentabteilung Postfach 3540
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑦② Erfinder: **Schermann, Walter, Dr.**
Blumenthalstrasse 20
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑦② Erfinder: **Holst, Arno, Dr.**
Am Hohen Stein 32
D-6200 Wiesbaden 1(DE)

⑦② Erfinder: **Fischer, Wilhelm, Dr.**
Hans-Sachs-Strasse 2
D-6780 Pirmasens(DE)

⑥⑤ **Wasserdampfaufnahmefähiger und wasserdampfdurchlässiger Klebstoff, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.**

⑥⑦ Die Erfindung betrifft einen in der Wasserdampfaufnahmefähigkeit und -durchlässigkeit verbesserten Klebstoff auf der Basis mindestens eines organischen, wasserunlöslichen Bindemittels und gegebenenfalls eines organischen Lösemittels und/oder Wasser. Diese Klebstoffe enthalten einen Zusatz aus mindestens einem kleinteiligen, hydrophilen, quellfähigen, modifizierten Polymeren. Diese quellfähigen, modifizierten Polymeren sind insbesondere zu mindestens etwa 50 Gew.-% wasserunlöslich; zu ihnen zählen bevorzugt quellfähige, modifizierte Kohlenhydratderivate, wie mit Hilfe von Wärmeenergie, Strahlung oder durch eine zusätzliche chemische Verbindung vernetzte Stärkoder Celluloseether.

Bei einem Verfahren zur Herstellung solcher Klebstoffe werden der Klebstoffgrundmasse die Teilchen aus mindestens einem quellfähigen, modifizierten Polymeren vor deren Verarbeitung zugesetzt und darin gleichmäßig verteilt, und das Gemisch wird dann verstrichen oder anderweitig verformt.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe sind insbesondere zur Verklebung von flächigen Materialien bei der Herstellung und Verarbeitung von beschichteten Textilien und natürlichen und synthetischen Ledern geeignet.

EP 0 000 776 A1

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

Hoe 77/K 055 (K 2569)

- 1 -

.1. August 1978
WLK-Dr.I.-db

Wasserdampfaufnahmefähiger und wasserdampfdurchlässiger Klebstoff,
ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung

- 5 Die Erfindung betrifft einen in der Wasserdampfaufnahmefähigkeit und -durchlässigkeit verbesserten Klebstoff mit einem Zusatz aus einem hydrophilen Polymeren, ein Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung.
- 10 Beim Aufbringen eines Klebstoffes auf ein Substrat und dem anschließenden Verkleben mit einem zweiten gleichartigen oder davon verschiedenen Substrat tritt in den meisten Fällen zwischen den beiden Substraten eine wasserdampfundurchlässige Sperre, verursacht durch den Klebstoff-Film, auf. Insbesondere beim Herstellen und Verarbeiten von beschichteten
- 15 Textilien (z. B. für Allwetterkleidung oder Zeltplanen) und natürlichen und synthetischen Ledern (z. B. für Schuhobermaterial, Schuhfutter, Polsterbezüge und Oberbekleidung) ist aber eine der entscheidenden Forderungen an das Material, daß es wasserdampfaufnahmefähig und -durchlässig ist, um beispielsweise auf dem Körper eine gute Trage-
- 20 bequemlichkeit und ein gutes Trageklima zu erzeugen. Der notwendige Einsatz von Klebstoffen beim Herstellen und Verarbeiten dieser Materialien führt damit zwangsläufig auch zu gewissen Nachteilen bezüglich der genannten Eigenschaften. Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, diesen Nachteil zu beseitigen.
- 25 Es sind im wesentlichen vier Verfahren bekannt geworden, mit deren Hilfe es gelingen soll, die geforderten Eigenschaften zu erzielen:

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

1. Perforierung der Klebstoffschicht durch Einbringen
winziger Löcher in die Schicht. Die Durchlässigkeit
der Klebstoffschicht für Wasserdampf ist dann jedoch
auf die perforierten Teile der Schicht beschränkt und
5 die übrigen Teile der Schicht bleiben undurchlässig,
außerdem beeinflußt dieses Verfahren die Aufnahme-
fähigkeit der Schicht für Wasserdampf nicht oder nur
in geringem Maß.
- 10 2. Aufbringen des Klebstoffes auf ein Substrat in der
Art, daß dieser das Substrat nur unvollständig, z. B.
in einzelnen Flecken, Strichen oder Punkten, bedeckt.
Dieses Verfahren beeinflußt aber die Klebefestigkeit
zwischen zwei Substraten in großem Maße, so daß der
15 Einsatz dieses Verfahrens auf wenige Spezialgebiete
beschränkt bleibt. Außerdem verbleiben die weiter
oben geschilderten Nachteile an den mit Klebstoff
bedeckten Stellen.
- 20 3. Bei der Anwendung lösemittelhaltiger Klebstoffe kann
das Lösemittel so aus der Klebstoffschicht entfernt
werden, daß diese mit einer gewissen Porosität
zurückbleibt. Dieses Verfahren liefert zwar in gewissem
Umfang wasserdampfdurchlässige Klebeschichten, es
25 verläuft jedoch nur bei exakter Verfahrensführung in
befriedigender Weise und ergibt oftmals unregelmäßig
aufgebaute Schichten, so daß die Klebefestigkeit
zwischen zwei Substraten ungleichförmig sein kann.
Außerdem ist die Wasserdampfaufnahmefähigkeit auch
30 dieser Schichten sehr beschränkt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 3 -

4. Dem Klebstoff wird ein hydrophiles Polymeres beige-
mischt, das die geforderten Eigenschaften im Kleb-
stoff bewirken soll. Dieses Verfahren ist aber auf
bestimmte Klebstofftypen beschränkt und liefert zwar
5 brauchbare Werte in der Wasserdampfdurchlässigkeit,
nicht jedoch in der Wasserdampfaufnahmefähigkeit.

In der DT-PS 1 006 558 wird ein Klebstoff aus einem Buta-
dienmischpolymerisat (Butadien-Methyl-isopropenylketon-
10 Mischpolymerisat) und einem Cellulosederivat beschrieben.
Als geeignete Cellulosederivate sind Celluloseester, wie
Cellulosenitrat oder -acetat, und Celluloseäther, wie
Benzylcellulose, genannt. Die Menge der genannten,
üblicherweise filmbildenden Cellulosederivate soll 25 bis
15 75 Gew.-% des Mischpolymerisats betragen, die derart
erzeugten Klebstoffe sollen eine große Bindekraft
aufweisen.

Bei dem Verfahren zur Herstellung von Klebstoffen auf
20 Basis von wasserlöslichen, hochpolymeren, Hydroxylgruppen
enthaltenden Substanzen gemäß der DT-AS 10 75 773 wird
diese Substanz in feinverteilter Form mit einem vernetz-
enden Aldehyd oder Keton umgesetzt, bis sie in Wasser
unlöslich wird oder sich in Wasser langsamer löst, jedoch
25 mit Wasser noch quellbar ist, und anschließend wird ein
kleinerer Teil der so behandelten Substanz mit einem
größeren Teil des Klebstoffes auf der Basis von wasser-
löslichen Cellulosederivaten vermischt. Für dieses Ver-
fahren sollen Cellulosederivate, insbesondere Cellulose-
30 äther, modifizierte Stärke, Pflanzengummi oder Polyvinyl-

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 4 -

alkohol geeignet sein. Als anwendungstechnisch günstige Eigenschaften werden die Verbesserungen in der Streichfähigkeit und der Gleiteigenschaften genannt.

- 5 Aus der DT-OS 18 09 124 ist eine Klebmasse bekannt, die ein wasserlösliches oder wasserquellfähiges Hydrokolloid oder eine Mischung solcher Hydrokolloide und ein wasserunlösliches, viskoses, natürliches oder synthetisches, kautschukartiges Bindemittel enthält. Als geeignete
- 10 Hydrokolloide sind Polyvinylalkohol, Pektin, Gummi arabicum, Gelatine, Alginate, Carboxymethylcellulose, Polyäthylenglykole, Carboxypolymethylene und Polyoxyäthylene aufgeführt. Die Klebmasse soll sofort auf den verschiedenartigsten nassen Flächen haften und ihre Klebeigenschaften
- 15 auch nicht verlieren, wenn mit der Klebmasse behaftete trockene Flächen feucht werden.

- In der DT-AS 23 64 125 wird ein druckempfindliches Klebstoffgemisch beschrieben, das aus 90 bis 99 Gew.-Teilen
- 20 eines klebrigen Copolymerisats aus einem Alkylacrylat, dessen Alkylgruppe 1 bis 14 Kohlenstoffatome enthält, wobei die durchschnittliche Anzahl der Kohlenstoffatome 4 bis 12 beträgt, mit einem eine Doppelbindung aufweisenden und damit copolymerisierbaren Monomeren und 10 bis 1 Gew.-
- 25 Teilen einer Hydroxyäthylcellulose besteht. Als Anwendungsgebiet wird die Verwendung dieses Klebstoffgemisches als gas- und feuchtigkeitsdurchlässige Klebstoffschicht auf einem gas- und feuchtigkeitsdurchlässigen Substrat zur Herstellung von druckempfindlichen, atmungsfähigen
- 30 Klebebändern oder klebenden blattförmigen Materialien genannt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 5 -

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen gegenüber dem Stand der Technik verbesserten wasserdampfaufnahmefähigen und -durchlässigen Klebstoff vorzuschlagen, der die verschiedenartigsten Bindemittel in unterschiedlichen Klebstoffsystemen enthalten kann.

5

Die Erfindung geht aus von einem wasserdampfaufnahmefähigen und -durchlässigen Klebstoff, enthaltend mindestens ein organisches, wasserunlösliches Bindemittel, einen Zusatz aus mindestens einem hydrophilen Polymeren und gegebenenfalls ein organisches Lösemittel und/oder Wasser.

- 10 Der erfindungsgemäße Klebstoff ist dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymere ein kleinteiliges, quellfähiges, modifiziertes Polymeres ist. Unter quellfähigen Polymeren sind solche zu verstehen, die in wäßrigen Flüssigkeiten, insbesondere mit mehr als 50 Gew.-% Wassergehalt, oder durch anderweitig mit ihnen in Kontakt tretende
- 15 Wassermoleküle (z. B. Wasserdampf) verursacht, quellen. Das Polymere ist insbesondere zu mindestens etwa 50 Gew.-% wasserunlöslich.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält der Klebstoff etwa 5 bis 30 Gew.-% an diesen Polymeren, bezogen auf die gesamte trockene Klebermasse.

20

Als kleinteilige, d. h. insbesondere pulverförmige oder fasrige quellfähige, modifizierte Polymere in einer Größe von $\leq 250 \mu\text{m}$, bevorzugt von $\leq 150 \mu\text{m}$, sind im erfindungsgemäßen Klebstoff beispielsweise die folgenden geeignet:

25

Vernetztes Polyalkylenoxid nach der DT-OS 20 48 721; beim Verfahren zur Herstellung dieses Produkts werden wasserlösliche Polyalkylenoxide mit einer genügend starken ionisierenden Strahlung behandelt, um eine Vernetzung und ein Unlöslichwerden des Polymeren zu erreichen. Die

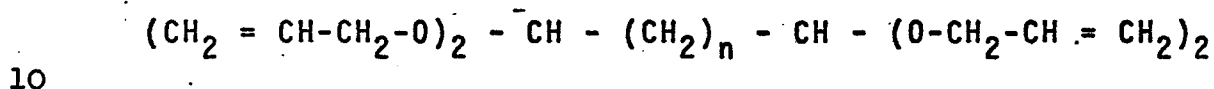
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 6 -

Bestrahlung kann dabei mit dem Polyalkylenoxid in festem Zustand oder in Lösung erfolgen.

Das absorbierende, vernetzte, carboxylgruppenhaltige
5 Mischpolymerisat nach der DT-OS 25 07 011 aus einer α , β -
ungesättigten Säure und einem Acetal der allgemeinen
Formel



wobei $n = 0, 1$ oder 2 ist. Als α , β -ungesättigte Säure
sind dabei insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure,
Itaconsäure, α -Phenylacrylsäure oder α -Benzylacrylsäure
geeignet; bei der Herstellung des Mischpolymerisats werden
15 zweckmäßig auf 85 % bis 99,9 % einer der ungesättigten
Säuren 0,1 % bis 15 % des Acetals verwendet.

Ein hydrokolloides Polymeres nach der US-PS 3.670.731
(= DT-OS 16 42 072), das durch Vernetzung wasserunlöslich
20 gemacht wurde und dazu geeignet ist, Flüssigkeiten
aufzunehmen und auch zurückzuhalten; genannt sind insbe-
sondere bestimmte Polyacrylamide, Alkalimetallsalze von
hydrolysierten Polyacrylamiden und Alkalimetallsalze von
Polystyrolsulfonaten.

25 Ein in Wasser quellbares, vernetztes, unlösliches, physio-
logisch unschädliches Polymerisat nach der US-PS 3.669.103
(= DT-OS 16 17 998) aus der Gruppe der Poly-N-vinylpyrro-
lidone, Polyacrylamide, Polyacrylsäure und Polyglykole.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 7 -

- Nach dem Verfahren der DT-OS 25 41 035 hergestellte mindestens zum größten Teil wasserunlösliche, mit Wasser quellbare saugfähige Polymere, die derart hergestellt werden, daß man in homogener Phase Polyhydroxymethylen in
- 5 wäbrig-alkalischer Lösung mit einer α -Halogencarbonsäure veräthert und vor, während oder nach dem Veräthern mit einem gegenüber Polyhydroxymethylen in alkalischem Medium polyfunktionellen Vernetzungsmittel umsetzt.
- 10 Insbesondere sind die folgenden quellfähigen, modifizierten Kohlenhydratderivate im Rahmen der Erfindung verwendbar: Alkalimetallsalze der Carboxymethylcellulose, die wärmebehandelt werden und in Wasser quellfähig sind nach der US-PS 2.639.239; beim Verfahren zur Herstellung
- 15 dieses Produkts wird die Löslichkeit eines wasserlöslichen Alkalimetallsalzes der Carboxymethylcellulose, die einen D.S. (= Substitutionsgrad, d. h. Anzahl der substituierten Hydroxylgruppen an einer Anhydro-D-glucose-Einheit) von 0,5 bis etwa 1 aufweist, dadurch reduziert, daß man dieses
- 20 trockene Salz in feinverteilter Form einer Temperatur von etwa 130° bis etwa 210° C aussetzt, wobei hochquellbare Gelteilchen erhalten werden.

- Wasserunlösliche, Flüssigkeiten aufsaugende und zurück-
- 25 haltende, wärmebehandelte Carboxyalkylcellulosen nach der US-PS 3.723.413 (= DT-OS 2 314 689); bei dem Verfahren zur Herstellung dieser Produkte geht man so vor, daß man

- a) Cellulosematerialien mit carboxyalkylierenden
- 30 Reaktionsteilnehmern behandelt und hierdurch

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 8 -

5 wasserlösliche Carboxyalkylcellulose mit einem
mittleren Substitutionsgrad von mehr als 0,35
Carboxyalkylresten pro Anhydroglucoseeinheit in der
Cellulose, aber mit schlechten Eigenschaften in Bezug
auf Aufsaugung und Zurückhaltung von Flüssigkeiten
bildet,

10 b) einen solchen Teil der carboxyalkylierenden
Reaktionsteilnehmer und während der Reaktion
gebildeten Nebenprodukte entfernt, daß, bezogen auf
das Gewicht der wasserlöslichen Carboxyalkylcellu-
lose, wenigstens etwa 3 Gew.-% davon zurückbleiben,
und

15 c) die Carboxyalkylcellulose in Gegenwart der verblie-
benen carboxyalkylierenden Reaktionsteilnehmer und
Nebenprodukte der Reaktion einer Wärmebehandlung
unterwirft und sie hierdurch wasserunlöslich macht
und ihr ausgezeichnete Eigenschaften in Bezug auf
20 Aufsaugung und Zurückhaltung von Flüssigkeiten
verleiht.

25 Saugfähige Carboxymethylcellulosefasern, die zur Verwendung
in Fasermaterialien für die Absorption und Retention
wäßriger Lösungen geeignet und im wesentlichen wasser-
unlöslich sind nach der US-PS 3.589.364 (= DT-OS 1 912 740);
derartige Fasern bestehen aus naßvernetzten Fasern von
wasserlöslichen Salzen der Carboxymethylcellulose mit
einem D.S. von etwa 0,4 bis 1,6 und weisen die ursprüng-
30 liche Faserstruktur auf. Als Vernetzungsmittel werden
bevorzugt etwa 3 - 10 Gew.-% Epichlorhydrin eingesetzt.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 9 -

Chemisch vernetzte, quellfähige Celluloseäther nach der
US-PS 3.936.441 (= DT-OS 2 357 079); diese vernetzten
Celluloseäther, insbesondere aus Carboxymethylcellulose,
Carboxymethyl-hydroxyäthylcellulose, Hydroxyäthylcellulose
5 oder Methyl-hydroxyäthylcellulose werden so hergestellt,
daß die an sich wasserlöslichen Äther in alkalischem
Reaktionsmedium mit einem Vernetzungsmittel umgesetzt
werden, dessen funktionelle Gruppen

10 die Acrylamidogruppe $\text{CH}_2=\text{CH}-\underset{\text{IOI}}{\underset{\text{N}}{\text{C}}}-\text{N}-$
die Chlor-azomethingruppe $-\text{N}=\underset{\text{ICl}}{\text{C}}-$ oder

15 die Allyloxy-azomethingruppe $-\text{N}=\underset{\text{O}}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

sind oder das Dichloressigsäure oder Phosphoroxychlorid
ist.

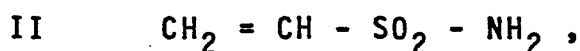
20

Chemisch modifizierte, quellfähige Celluloseäther nach der
US-PS 3 965 091 (= DT-OS 2 358 150); diese nicht durch
Vernetzung modifizierten Celluloseäther werden so
hergestellt, daß die an sich wasserlöslichen Äther
25 in alkalischem Reaktionsmedium mit einer monofunktionell
reagierenden Verbindung umgesetzt werden, die durch eine
der beiden folgenden allgemeinen Formeln beschrieben wird:

30 I $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CO} - \text{NH} - \underset{\text{R}_2}{\underset{\text{I}}{\text{CH}}} - \text{R}_1$ oder

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 10 -



wobei in Formel I: R_1 = die Hydroxyl-, eine Acylamino-oder
5 eine veresterte Carbaminogruppe und R_2 = Wasserstoff oder
die Carboxylgruppe bedeuten.

Chemisch vernetzte, quellfähige Celluloseäther nach der
DT-OS 2 519 927; diese vernetzten Celluloseäther werden so
10 hergestellt, daß die an sich wasserlöslichen Äther in
alkalischem Reaktionsmedium mit Bisacrylamidoessigsäure
als Vernetzer umgesetzt werden.

Frei fließende, durch Strahlung vernetzte, in Wasser
15 quellbare hydrophile Kohlenhydrate nach der DT-AS 2 264
027; diese Produkte werden so hergestellt, daß man (mit
den folgenden Reaktionsstufen können auch bei bestimmten
anderen Polymeren, wie Polyäthylenoxid oder Polyvinyl-
alkohol, gleichartige Produkte erhalten werden):

20

a) mindestens ein wasserlösliches pulvriges
polymeres Kohlenhydrat mit einer solchen Menge
mindestens eines pulvrigen inerten Füllmittels,
dessen Teilchen kleiner als die des Kohlenhydrates
25 sind, so vermischt, daß ein wesentlicher Teil der
Oberfläche des pulvrigen Kohlenhydrats bedeckt ist,

b) unter Fortsetzen des Mischens das Gemisch unter
gründlichem Rühren mit einem feinverteilten Wasser-
30 spray in einer solchen Menge in Berührung bringt, bei

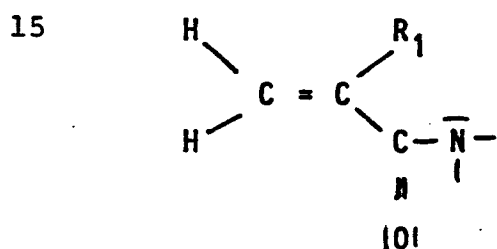
HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 11 -

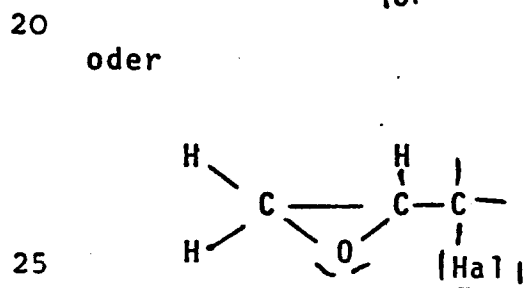
der das Gemisch in einer frei fließenden Teilchenform erhalten bleibt, und

- 5 c) dann das erhaltene Gemisch bis zur Vernetzung des polymeren Kohlenhydrats einer ionisierenden Strahlung aussetzt.

Chemisch vernetzte oder anderweitig modifizierte, quellfähige Stärkeäther nach der DT-Anm. P 26 34 539.1; diese
10 speziellen Stärkeäther werden so hergestellt, daß z. B. als Modifizierung eine Vernetzung mit einem Vernetzungsmittel durchgeführt wird, das folgende gegenüber Hydroxylgruppen reaktionsfähige funktionelle Gruppe trägt:

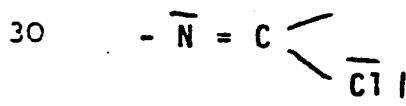


die Acrylamidogruppe, wobei
 $\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3 ist,



eine α -Halogen-epoxygruppe,
wobei $\text{Hal} = \text{Cl}$ oder Br ist

oder

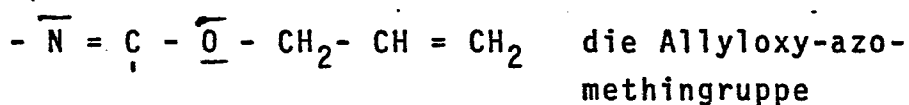


die Chlor-azomethingruppe

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 12 -

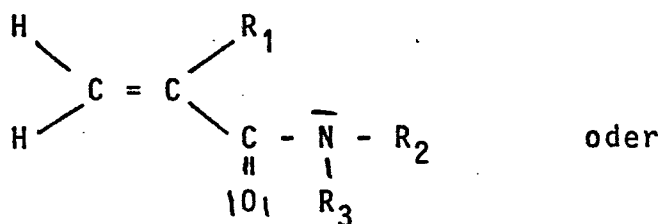
oder



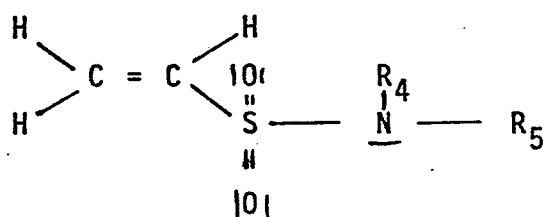
5

oder das Phosphoroxychlorid ist. Eine andere Art der Herstellung verläuft derart, daß die Modifizierung mit einer unter den genannten Bedingungen gegenüber den Hydroxylgruppen der Stärke oder des Stärkeäthers monofunktionell reaktionsfähigen Verbindung durchgeführt wird, die durch eine der folgenden allgemeinen Formeln beschrieben wird:

15



20



25

wobei $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ oder H und $\text{R}_2 = \text{H}$ und $\text{R}_3 = \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{-OH}$, eine N-Methylen-acylamidogruppe mit 1 bis 3 C-Atomen,

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 13 -

eine veresterte N-Methylen-carbamido- oder N-Carboxy-methylen-carbamidogruppe mit 2 bis 7 C-Atomen ist, oder R_2 und $R_3 = CH_3$ oder CH_2-OH sind und wobei R_4 und $R_5 = H$ oder $R_4 = H$ und $R_5 = CH_3$ oder R_4 und $R_5 = CH_3$ sind.

5

Alkalimetallsalze von Carboxymethylcellulose mit erhöhter Absorptions- und Retentionsfähigkeit nach der US-PS 3.678.031 (= DT-OS 21 51 973). Dabei werden zwar carboxylgruppenhaltige Verätherungsmittel eingesetzt, die
10 einen normalerweise löslichen Celluloseäther zur Folge hätten, jedoch die Bedingungen der Reaktion so gewählt, daß Alkalimetallsalze von Carboxymethylcellulose mit einem D. S. von 0,4 - 1,2, einem wasserlöslichen Anteil von ≤ 35 %, einem Wasserretentionswert (WRV) von etwa 1.000 bis
15 7.000 und einem Salzwasserretentionswert von etwa 400 bis etwa 2.500 entstehen.

Wasserunlösliche Carboxymethylcellulosen wie sie in den DT-PS 10 79 796 und DT-AS 11 51 474 verwendet werden, d.
20 h. solche eines D. S. von 0,05 bis 0,3 und solche die im wesentlichen wasserunlöslich sind und ebenfalls einen niedrigen D. S. aufweisen.

Wasserunlösliche, höher polymerisierte Carboxymethyl- oder
25 Carboxyäthylcellulose mit einem wesentlichen Gehalt an freien Carboxylgruppen nach der GB-PS 725 887 (= DT-PS 10 37 076) die durch Erhitzen der wasserlöslichen, sauren Verbindungen auf $80^\circ C$ bis $177^\circ C$ wasserunlöslich gemacht werden.

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 14 -

Phosphorylierte Cellulosefasern nach der DT-OS 24 47 282, wie sie durch Umsetzung von Cellulose-Pulpe mit Harnstoff und Phosphorsäure unter Wärmeeinwirkung, einer anschließenden sauren Hydrolyse und einer abschließenden Überführung in die Salzform erzeugt werden können.

Trockene, feste, mit Wasser quellbare, wasserunlösliche Absorptionsmittel nach der DT-OS 26 09 144, die aus einem ionischen Komplex von einem wasserunlöslichen anionischen Polyelektrolyten und einem Kation eines mindestens 3-wertigen Metalls bestehen; als Polyelektrolyte sind Polyacrylsäure, Stärke- oder Cellulosederivate geeignet.

Cellulosepfropfpolymerisate nach der DT-OS 25 16 380, die dadurch hergestellt werden, daß der Cellulose Seitenketten aus solchen Polymerisatresten aufgepfropft werden, die aus den ionischen und nichtionischen Polymerisatresten ausgewählt sind. Geeignet dazu sind beispielsweise: Polyacrylsäure, Natriumpolyacrylat, Polymethacrylsäure, Kaliumpolymethacrylat, Polyvinylalkoholsulfat, Polyphosphorsäure, Polyvinylamin, Poly-(4-vinylpyridin), hydrolysiertes Polyacrylnitril, Polymethylmethacrylat, Polyvinylacetat, Polystyrol oder Polybutadien.

Granulierte, wasserunlösliche Alkalimetall-Carboxylat-Salze von Stärke-Acrylnitril-Pfropf-Copolymeren nach der US-PS 3.661.815, die durch Verseifung von Stärke-Acrylnitril-Pfropf-Copolymeren mit einer Base in einem wäßrig-alkalischen Medium hergestellt werden.

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 15 -

Modifiziertes Cellulosematerial mit verbessertem Rück-
haltevermögen für sowohl Wasser als auch physiologische
Flüssigkeiten nach der DT-OS 25 28 555, das durch
Anpfropfen eines olefinisch ungesättigten, polymerisier-
5 baren Monomeren mit hydrolysierbaren funktionellen Gruppen
oder eines funktionelle Carboxylgruppen tragenden
Monomeren auf ein faserförmiges Cellulosematerial und
Hydrolysieren oder anderweitiges Behandeln des gepfropften
Produktes mit Alkali hergestellt wird. Dabei wird das
10 Produkt zunächst in den Zustand maximaler Quellung
überführt, dann auf einen pH-Wert angesäuert, bei dem es
den Zustand minimaler Quellung besitzt, anschließend unter
keine Quellung bewirkenden Bedingungen in die Salzform
überführt und abschließend getrocknet.

15

Modifiziertes Polysaccharid nach der DT-OS 26 47 420,
hergestellt aus Polysaccharid, Acrylamid, einem anderen
Vinylmonomeren und einem Divinylmonomeren unter radika-
lischen Reaktionsbedingungen.

20

Die Klebstoffgrundmassen selbst, Verfahren zu ihrer
Herstellung und verschiedenste Klebemethoden sind bekannt.
Zu den Klebstoffen im Rahmen dieser Erfindung zählen
insbesondere:

25

- Lösemittelklebstoffe, sie enthalten den Grundstoff
gelöst in organischen Lösemitteln; sie binden physi-
kalisch durch Verdunsten der in ihnen enthaltenen
Lösemittel ab,

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 16 -

- Dispersionsklebstoffe, sie enthalten den Grundstoff dispergiert in Wasser und/oder einer anderen zusammenhängenden flüssigen Phase; sie binden physikalisch durch Verdunsten des Wassers und/oder der
5 anderen Phase ab,
- Zweikomponentenklebstoffe, sie bestehen aus zwei Klebstoffkomponenten, die, unmittelbar vor Gebrauch gemischt, auf die Klebflächen aufgetragen werden;
10 eine der beiden Klebstoffkomponenten kann z. B. ein Kunststoff- oder Kautschuk-Klebstoff, die andere der "Härter" oder "Vernetzer" z. B. ein Polyisocyanat sein; beide Komponenten gehen nach ihrem Mischen eine chemische Umsetzung z. B. eine Vernetzung ein,
15
- Schmelzklebstoffe, sie sind nichthärtende, schmelzbare Harze und enthalten in der Regel kein Lösemittel; der Klebfilm wird durch Schmelzen und Erstarren erhalten.
20

Die Grundstoffe für die erfindungsgemäßen Klebstoffe sind organische, wasserunlösliche Bindemittel, insbesondere auf der Basis von natürlichem oder synthetischem Kautschuk oder einem halbsynthetischen oder synthetischen Polymeren.
25 Beispielsweise zählen dazu: Celluloseester wie Nitrocellulose oder Acetylcellulose, Kautschuk in Latexform oder in fester, zerkleinerter Form, Kautschukkomponenten und Polyisocyanatkomponenten, Butadien-Styrol und -Acrylnitril-Mischpolymerisate, Polychlorbutadien (= Polychloropren),
30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 17 -

Polyester, Polyisocyanate, Polyisocyanatkomponenten und Hydroxy-polyesterkomponenten, Polyurethane, Polyvinylchlorid, Polyisobutylen, Polyvinylacetale, Polyvinylacetat, Polyvinyläther und Polyacryl- und Polymethacrylsäureester.

5

Als organische Lösemittel werden beispielsweise die folgenden eingesetzt:

- Alkohole wie Methanol oder Athanol; Ketone wie Aceton,
10 Methyl-äthylketon, Cyclohexanon oder Methyl-cyclohexanon;
Ester wie Essigsäure-methylester, -äthylester, -cyclohexylester oder -methylglykolester; Kohlenwasserstoffe wie Benzine, Benzol oder Toluol; Chlorkohlenwasserstoffe wie Methylenchlorid, Tetrachlorkohlenstoff, Di- oder
15 Trichloräthan; Tetrahydrofuran oder Schwefelkohlenstoff einzeln oder im Gemisch von zwei oder mehreren von ihnen.

- Die Klebstoffe können u. a. auch Weichmacher, Mittel zur Steigerung des Klebevermögens, Reaktionsbeschleuniger oder
20 -verlangsamer, Verflüssiger, Füllstoffe, Streckmittel oder Farbstoffe enthalten.

Unter den Klebmethoden sind vor allem die folgenden gebräuchlich:

25

- Naßkleben, dabei werden die Substrate mit dem in nassem Zustand befindlichen Klebstoff zusammengefügt, d. h. eine oder beide Klebstoffschichten enthalten noch wesentliche Anteile an Löse- oder
30 Dispergiermittel,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 18 -

- Kontakt-Kleben, dabei wird der Klebstoff auf die
 beiden zu verklebenden Flächen von zwei Substraten
 aufgetragen; nach einer gewissen Zeitspanne ("Trocken-
 zeit") bilden die aufgetragenen Klebstoffschichten,
5 beim Berühren scheinbar trocken, innerhalb einer
 u. a. von Temperatur und Luftfeuchte abhängigen
 Zeitspanne ("offene Zeit" oder "Kontaktklebezeit")
 beim Zusammenlegen unter geringem Druck Klebungen
 sofort meßbarer Festigkeit,
10 - Wärmeaktivier-Kleben, dabei bildet der auf ein Sub-
 strat aufgetragene Klebstoff nach dem Trocknen
 klebfreie ("nichtblockende") Klebschichten, die bei
 ausreichendem Erwärmen klebfähig werden und sich
15 unter Druck mit einem anderen Klebstoffgemisch oder
 einem zweiten Subtrat verbinden und nach dem Abkühlen
 eine feste, dauerhafte Klebung bilden,
- Lösungsmittelaktivier-Kleben, dabei bildet der auf
20 ein Substrat aufgetragene Klebstoff nach dem Trocknen
 klebfreie ("nichtklebende") Klebstoffschichten, die
 durch Befeuchten mit Lösemitteln wieder klebfähig
 gemacht werden und sich unter Druck mit einem anderen
 Klebstoffaufstrich oder einem zweiten Substrat ver-
25 binden und nach dem Verdunsten des Lösemittels eine
 feste, dauerhafte Klebung bilden.

Zur ausführlichen Darstellung der Technologie der Klebstoffe
und des Klebens wird z. B. auf Ullmanns Encyklopädie der
30 technischen Chemie, Verlag Urban & Schwarzenberg - München,

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 19 -

1957, Band 9, 3. Auflage, Stichwort "Klebstoffe",
Seiten 578 ff verwiesen.

Bei einigen Klebverfahren, beispielsweise dem Aufbringen
5 einer Klebstoff-Schicht auf ein flächenhaftes Gebilde aus
Vliesstoff, ist neben der Erzielung eines Klebstoff-Films
auch eine Verklebung der Vliesstoff-Teilchen untereinander
mit beabsichtigt. Auch in diesen Anwendungen liefert der er-
findungsgemäße Klebstoff gute Ergebnisse.

10

Bei der Durchführung der Beispiele wurde insbesondere mit
den folgenden Klebstoffen vorgegangen (Teile sind Gew.-
Teile, %-Angaben sind in Gew.-% angegeben):

15 1 Polychloroprenklebstoff, hergestellt aus

19,1 % Polychloropren

8,0 " Phenolharz

24,9 " Toluol

24,0 " Benzin

20

24,0 " Essigsäure-äthylester

2 Polyurethanklebstoff, hergestellt aus

20,0 % Polyurethan (®) Desmocoll 400, Handelsname der
Bayer AG, Deutschland)

25

40,0 " Essigsäure-äthylester

40,0 " Methyl-äthylketon

3 Kunstharz-Dispersionsklebstoff, hergestellt aus

100 Teilen 60%iger wäßriger Polyvinylacetat-Dispersion

30

50 " Wasser

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 20 -

4 Naturkautschuk-Latexklebstoff, hergestellt aus
167 Teilen 60%igem Naturlatex
10 " Phenolharz

- 5 Um die erfindungsgemäßen Klebstoffe herzustellen, werden
den zu verarbeitenden Grund-Klebstoffmassen vor ihrer
Verarbeitung die Teilchen aus mindestens einem quell-
fähigen, modifizierten Polymeren, bevorzugt in einem
Anteil von 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die gesamte
10 trockene Klebemasse, zugesetzt und darin gleichmäßig
verteilt; das Gemisch wird dann verstrichen oder ander-
weitig verformt. Unter dem Begriff "gleichmäßig verteilt"
ist dabei eine statistische Verteilung zu verstehen.
- 15 Bei dem Einsatz von Wärme zur Trocknungsbeschleunigung
oder zur Klebstoff-Aktivierung sollte eine bestimmte obere
Temperaturgrenze möglichst nicht überschritten werden. d. h.
der erfindungsgemäße Klebstoff sollte nicht länger als etwa
10 min auf etwa maximal 150° C und über einen längeren Zeit-
20 raum nicht über etwa 120° C bis 130° C erwärmt werden.
Liegt der Klebstoff als wäßrige oder wasserhaltige Dispersion
vor, so empfiehlt es sich, den Wassergehalt des Klebstoffs
vor oder mit der Zugabe der kleinteiligen, quellfähigen,
modifizierten Polymeren zu erhöhen, um den Klebstoff in
25 einer gut-verarbeitbaren Form zu erhalten.

Die erfindungsgemäßen Klebstoffe weisen eine gute Fähig-
keit zur Wasserdampfaufnahme und zur -durchlässigkeit auf,
die über einen reinen Transporteffekt der eingearbeiteten
30 Teilchen weit hinausgeht. Darüberhinaus sind die Klebstoffe

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 21 -

auch dazu in der Lage, den aufgenommenen Wasserdampf unter bestimmten Bedingungen, beispielsweise Aufenthalt in einem andersartigen Klima, wieder abzugeben.

- 5 Da die genannten Eigenschaften der erfindungsgemäßen Klebstoffe nicht allein auf dem signifikant nachweisbaren Effekt durch den Zusatz der Teilchen aus mindestens einem quellfähigen, modifizierten Polymeren beruhen, sondern
10 u. a. auch von der Stärke des Klebstoff-Films bzw. Beschichtung abhängig sind, werden diese zweckmäßigerweise in einer Stärke von etwa 0,01 bis zu etwa 0,5 mm hergestellt, insbesondere dann, wenn neben einer guten Wasserdampfaufnahmefähigkeit auch eine gute Wasserdampfdurchlässigkeit erzielt werden soll.

15

- Die erfindungsgemäßen Klebstoffe mit den genannten Eigenschaften werden bevorzugt zur Verklebung von flächigen Materialien bei der Herstellung und Verarbeitung von beschichteten Textilien und natürlichen und synthetischen
20 Ledern verwendet, also von Materialien, die für solche Anwendungsgebiete geeignet sind, bei denen unter physiologischen Bedingungen Körperflüssigkeiten, wie z. B. Schweiß, auftreten können; dazu zählen beispielsweise Oberbekleidung (Allwetter- oder Lederkleidung), Schuhobermaterialien, Schuh-
25 futter oder Schuh-Einlegesohlen.

- Unter den in der Beschreibung und den Beispielen zur Charakterisierung der erfindungsgemäßen Klebstoffe und der in ihnen vorhandenen quellfähigen, modifizierten
30 Polymere verwendeten Parametern ist folgendes zu verstehen:

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALIE Niederlassung der Hoechst AG

- 22 -

- WRV Wasserrückhaltevermögen des quellfähigen, modifi-
zierten Polymeren in Gew.-%, gemessen gegen 2000-
fache Erdbeschleunigung, bezogen auf seinen wasser-
unlöslichen Anteil; das WRV wird nach Eintauchen der
5 Probe in Wasser bestimmt,
- WUA wasserunlöslicher Anteil im quellfähigen modifi-
zierten Polymeren,
- 10 DS Substitutionsgrad, Anzahl der substituierten Hydroxyl-
gruppen an den Anhydro-D-glucose-Einheiten, von
0,0 bis 3,0,
- SV Saugvermögen des quellfähigen modifizierten Polymeren
15 für 1%ige NaCl-Lösung in Gew.-%, bezogen auf sein
Gesamtgewicht; das SV wird bestimmt nach Aufsaugen
von 1 %iger wäßriger NaCl-Lösung durch die Probe bis
zur Sättigung,
- 20 WDD Wasserdampfdurchlässigkeit (nach W. Fischer und
W. Schmidt, "Das Leder", E. Roether-Verlag, Darm-
stadt, 27, 87 ff (1976)). Innerhalb der Apparatur
herrscht eine Temperatur von 32° C, über der
Probe ein Normklima - wenn nichts anderes ange-
25 geben ist - von 23° C / 50 % relative Feuchte,
das von einem über dem Gerät angebrachten Ventilator
durch einen leichten Luftstrom immer konstant ge-
halten wird. Die freie Prüffläche beträgt 10 cm².
Auch innerhalb der Apparatur wird mit Hilfe eines
30 Magnetrührers das Wasser von 32° C und die darüber
befindliche mit Wasserdampf gesättigte Atmosphäre
ständig in Bewegung gehalten. Die Bestimmung der WDD

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 23 -

erfolgt durch die Bestimmung der Gewichtsabnahme des Prüfgefäßes mit der Probe. Die WDD wird in $\text{mg/cm}^2 \cdot x \text{ h}$ (x meist 1, aber auch 8 oder 24) angegeben.

5

WDA Wasserdampfaufnahme (siehe auch WDD). Die Wasserdampfaufnahme wird gleichzeitig mit der WDD-Messung durchgeführt, die Bestimmung erfolgt durch Ermittlung der Gewichtszunahme der Probe; wenn nichts anderes angegeben ist, ist die Probe zum Außenklima hin durchlässig, d. h. sie wird nicht abgedeckt.

10

In allen folgenden Beispielen wurden als repräsentative modifizierte, quellfähige Polymere mit Bisacrylamido-essigsäure chemisch-vernetzte Natrium-carboxymethyl-cellulosen mit den folgenden Parametern $\text{WUA} \geq 70 \%$, $\text{WRV} = 400 \text{ bis } 700 \%$, $\text{SV} = 800 \text{ bis } 1.400 \%$, $\text{DS} = 0,8 \text{ bis } 1,1$ und einer Teilchengröße von $\leq 200 \mu\text{m}$ mit einem Anteil von 90 Gew.-% von $\leq 100 \mu\text{m}$ verwendet.

15

20

Beispiele 1 bis 4 und Vergleichsbeispiele V 1 und V 2
(siehe Tabelle)

Es werden erfindungsgemäße Klebstoff-Filme erzeugt und auf ihre Wasserdampfdurchlässigkeit und -aufnahmefähigkeit untersucht und mit gleichartigen Klebstoff-Filmen ohne Zusatz verglichen. Die Klebstoffe sind wie folgt aufgebaut:

30

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 24 -

Bsp. V 1: Polychloropren-Klebstoff ohne Zusatz

Bsp. 1 : Polychloropren-Klebstoff mit 15 Gew.-% an
Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Poly-
meren

5 Bsp. 2 : Polychloropren-Klebstoff mit 20 Gew.-% an
Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Poly-
meren

Bsp. V 2: Polyurethan-Klebstoff ohne Zusatz

10 Bsp. 3 : Polyurethan-Klebstoff mit 15 Gew.-% an Zusatz
aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren

Bsp. 4 : Polyurethan-Klebstoff mit 20 Gew.-% an Zusatz
aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren

15 In allen Fällen ergibt der erfindungsgemäße Zusatz einen
deutlichen Anstieg in den WDD- und WDA-Werten, die sich
mit steigender Menge des Zusatzes noch erhöhen.

Beispiele 5 bis 10 und Vergleichsbeispiele V 3 bis V 8

20 Nach DIN 53 273 (im Entwurf vom März 1976) wird der
Schälwiderstand L von Klebstoffen mit und ohne erfindungs-
gemäßen Zusatz bestimmt. Dabei ist der Schälwiderstand L
die Kraft, bezogen auf die Klebfuge einer Probe, die not-
wendig ist, die Probe im Schälversuch zu trennen. Die
25 jeweiligen Substratproben sind aus Gummi und/oder Leder,
die Oberflächen werden gereinigt und aufgerauht und aus
den Substraten werden Streifen von 150 mm x 30 mm ausge-
stanzt. Der Klebstoff wird bei $23^{\circ} \text{C} \pm 2^{\circ} \text{C}$ so lange
gelagert, bis er diese Temperatur angenommen hat und
30 dann seinem Typ entsprechend auf das oder die Substrate

HOECHST AKTIENGESSELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 25 -

aufgetragen und verarbeitet, so daß zwei Substratstreifen deckend in einer Länge von 100 mm verklebt sind. Die ungeklebten Enden der Proben werden nach beiden Seiten umgebogen auf 20 mm Länge in die Zugprüfmaschine eingespannt.

- 5 Die beiden Enden werden mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mm/min auseinandergezogen. Der Schälwiderstand L ist die Kraft, die sich als Wert bzw. Mittelwert bei mehreren Proben über den Trennweg ergibt, d. h.

$$10 \quad L = \frac{\text{Wert der beim Trennen abgelesenen Kraft in N}}{\text{Probenbreite in mm}}$$

Die Klebstoffe sind wie folgt aufgebaut:

- 15 Bsp. V3/V4: Polyurethan-Klebstoff ohne Zusatz
Bsp. 5/6 : Polyurethan-Klebstoff mit 15 Gew.-% an Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren
- 20 Bsp. V5/V6: Polychloropren-Klebstoff ohne Zusatz
Bsp. 7/8 : " " mit 15 Gew.-% an Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren
- 25 Bsp. V 7 : Naturkautschuk-Latexklebstoff ohne Zusatz
Bsp. 9 : " " mit 15 Gew.-% an Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren
- 30 Bsp. V8 : Polyvinylacetat-Klebstoff ohne Zusatz
Bsp. 10 : " " mit 15 Gew.-% an Zusatz aus modifiziertem, quellfähigem Polymeren

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
K A L L E N i e d e r l a s s u n g d e r H o e c h s t A G

- 26 -

Die genannten Klebstoffe liefern nach DIN 53 273 folgende
Schälwiderstände (in N/mm) bei einer Verklebung von Test-
gummi/Testgummi: 9,6 (Bsp. V3), 9,5 (Bsp. 5), 8,7 (Bsp. V5)
und 8,4 (Bsp. 7); bei einer Verklebung von Testgummi/Test-
5 leder: 8,7 (Bsp. V4), 8,9 (Bsp. 6), 8,3 (Bsp. V6) und
8,4 (Bsp. 8); bei einer Verklebung von Testleder/Testleder:
1,5 (Bsp. V7), 1,5 (Bsp. 9), 1,3 (Bsp. V8) und 1,4 (Bsp. 10).
Die Schälwiderstände ändern sich also nicht oder nur in
unwesentlichem Maße, so daß die Klebkraft der Klebstoffe
10 durch den erfindungsgemäßen Zusatz höchstens in geringem
Maße beeinflußt wird.



15

20

25

30

Beispiel	Stärke der Probe (mm)	Größe der Probe (mm ²)	WDD		WDA	Gew.-%
			mg/cm ² · 8h	mg/cm ² · 1 h		
V 1	0,20 - 0,25	10	0,79	0,10	0,22	0,60
1	0,30 - 0,35	10	5,86	0,73	12,91	12,27
2	0,40	10	16,47	2,06	19,91	40,08
V 2	0,40	10	2,10	0,26	0,22	0,39
3	0,40	10	3,26	0,41	6,95	14,01
4	0,41	10	6,63	0,83	10,20	20,88

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 28 -

Beispiele 11 bis 13 und Vergleichsbeispiel V 9

Es werden Polyester-Stapelfasern (Polyethylenglykol-
terephthalat, 1,3 dtex, 38 mm lang) über Krempel und
5 Kreuzleger zu einem Vlies eines Flächengewichts von etwa
150 g/m² verarbeitet und in einem Vornadelstuhl leicht
mechanisch verfestigt. Das genadelte Vlies wird mit einem
wäßrigen Polyurethan-haltigen Medium gebunden (Binder-
gehalt etwa 65 bis 70 Gew.-%, bezogen auf den Faseranteil),
10 z. B. auf dem Foulard mit den folgenden Komponenten
tauchimprägniert: wäßrige Polyurethan-Dispersion, an-
ionischer und nichtionischer Emulgator, wäßrige Ca(NO₃)₂-
Lösung, Lederfarbstoff und (in den Beispielen, nicht aber
im Vergleichsbeispiel) einem Zusatz des modifizierten,
15 quellfähigen Polymeren. Das Polyurethan kann dabei sowohl
den Binder für das Vlies als auch eine Klebstoffschicht
auf dem gebundenen Vlies darstellen. Das imprägnierte
Vlies wird etwa 50 min bei etwa 110°C getrocknet.

20 Bsp. 11 : Zusatz von 5 Gew.-% des modifizierten, quell-
fähigen Polymeren, bezogen auf den Trocken-
anteil des Binders

Bsp. 12 : Zusatz von 10 Gew.-% des modifizierten, quell-
fähigen Polymeren

25 Bsp. 13 : Zusatz von 15 Gew.-% des modifizierten, quell-
fähigen Polymeren

Bsp. V 9 : ohne Zusatz des modifizierten, quellfähigen
Polymeren

Beispiel	Stärke der Probe (mm).	Größe der Probe (mm ²)	WDA (Gew.-%) nach			WDA (mg/cm ² · 8h)
			4 h	8 h	24 h	
V 9	1,05	50 · 100	3,78	4,23	4,56	5,99
11	1,10	50 · 100	4,55	5,41	6,09	8,16
12	1,10	50 · 100	5,26	6,21	7,02	9,03
13	1,15	50 · 100	5,93	7,48	9,44	12,62

52

H O E C H S T A K T I E N G E S E L L S C H A F T
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

Hoe 77/K 055 (K 2569) - 1 -

1. August 1978
WLK-Dr.I.-db

Patentansprüche

1. Wasserdampfaufnahmefähiger und -durchlässiger Klebstoff, enthaltend mindestens ein organisches, wasserunlösliches Bindemittel, einen Zusatz aus mindestens einem hydrophilen Polymeren und gegebenenfalls ein organisches Lösemittel und/oder Wasser, dadurch gekennzeichnet, daß das hydrophile Polymere ein kleinteiliges, quellfähiges, modifiziertes Polymeres ist.
5
- 10 2. Klebstoff nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige, modifizierte Polymere zu mindestens etwa 50 Gew.-% wasserunlöslich ist.
- 15 3. Klebstoff nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige, modifizierte Polymere ein Kohlenhydratderivat ist.
- 20 4. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige, modifizierte Polymere ein Stärke- oder Celluloseäther ist.
- 25 5. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das quellfähige, modifizierte Polymere ein mit Hilfe von Wärmeenergie, Strahlung oder durch eine zusätzliche chemische Verbindung vernetzter Stärke- oder Celluloseäther ist.
- 30 6. Klebstoff nach einem der Ansprüche 1 bis 5; dadurch gekennzeichnet, daß er etwa 5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT
KALLE Niederlassung der Hoechst AG

- 2 -

die gesamte trockene Klebermasse, an quellfähigem, modifiziertem Polymeren enthält.

7. Verfahren zur Herstellung eines wasserdampfaufnahme-
5 fähigen und -durchlässigen Klebstoffs nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß der Klebstoffgrundmasse die
Teilchen aus mindestens einem quellfähigen, modifizierten
Polymeren vor deren Verarbeitung zugesetzt und darin
gleichmäßig verteilt werden und das Gemisch dann ver-
10 strichen oder anderweitig verformt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet,
daß die Teilchen in einem Anteil von 5 bis 30 Gew.-%,
bezogen auf die gesamte trockene Klebermasse, zugesetzt
15 werden.

9. Verwendung des Klebstoffs nach Anspruch 1 zur Ver-
klebung von flächigen Materialien bei der Herstellung und
Verarbeitung von beschichteten Textilien und natürlichen
20 und synthetischen Ledern.

Of

25

30



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0000776

Nummer der Anmeldung

EP 78 10 0582

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl. ²)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>DE - B - 1 298 876 (ASCHAFFENBURGER ZELLSTOFFWERKE)</u> * Spalte 1, Zeilen 59 bis 60; Spalte 2, Zeilen 49 bis 56; Patentanspruch *	1-9	C 09 J 3/00 D 06 M 17/00 C 08 L 101/00
	<u>DE - B - 1 072 767 (WILLY HESSELMANN)</u> * Spalte 1, Zeilen 39 bis 46; Patentanspruch *	1	
	<u>NL - A - 77 12778 (CPC)</u> * Seite 7, Zeilen 26-27; Patentansprüche *	1	
	<u>FR - A - 1 350 900 (BAYER)</u> * Zusammenfassung *	1,9	
	<u>DE - C - 969 446 (HOECHST)</u> * Patentanspruch *	1	
	<u>DE - B - 1 196 161 (GREFRATH VELOUR)</u> * Patentanspruch *	1,9	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ²)
			D 06 M 17/00 C 09 J 3/04 C 09 J 3/12 C 09 J 3/14 C 09 J 3/00
			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE
			X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	13-11-1978	LENSSEN	