


 12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG


 21 Anmeldenummer: 80102412.6


 Int. Cl.³: **C 08 F 8/28**
C 08 F 220/58, C 08 C 19/34
D 06 M 15/38


 22 Anmeldetag: 05.05.80


 30 Priorität: 19.05.79 DE 2920377


 43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 26.11.80 Patentblatt 80/24


 84 Benannte Vertragsstaaten:
 AT BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE


 71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
 Carl-Bosch-Strasse 38
 D-6700 Ludwigshafen(DE)

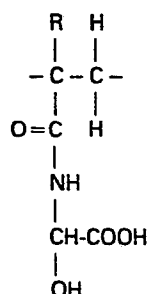

 72 Erfinder: Czauderna, Bernhard, Dr.
 Hintergasse 4
 D-6945 Hirschberg(DE)


 72 Erfinder: Einwiller, Andreas, Dr.
 Apoldaer Weg 26
 D-6800 Mannheim 42(DE)


 72 Erfinder: Bott, Kaspar, Dr.
 Rieslingweg 4
 D-6706 Wachenheim(DE)


 54 Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf der Basis einer wässrigen Dispersion eines amidgruppenhaltigen Copolymerisats und Verfahren zu ihrer Herstellung.


 57 Das amidgruppenhaltige Copolymerisat enthält wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



in der R für H und/oder CH₃ steht. Die Preparate spalten bei ihrem Gebrauch praktisch keinen Formaldehyd ab. Sie eignen sich mit Vorteil als Bindemittel für das Verfestigen von Faservliesen.

EP 0 019 169 A1

BEZEICHNUNG GEÄNDERT

BASF Aktiengesellschaft

siehe Titelseite

O.Z. 0050/033872

Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis einer wäßrigen Dispersion eines amidgruppenhaltigen Copolymerisats

5 Diese Erfindung betrifft Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis von wäßrigen Dispersionen amidgruppenhaltiger Copolymerisate, die vernetzende Filme, Imprägnierungen und Überzüge ergeben.

10 Insbesondere auf dem Gebiet der Herstellung gebundener Faservliese aus natürlichen und/oder synthetischen, organischen oder anorganischen Fasern sowie ferner von Pigmentdrucken sowie auf den Gebieten der Textilimprägnierung und -Beschichtung werden in zunehmendem Maße Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis wäßriger Dispersionen von Co-

15 polymerisaten eingesetzt, die nach dem Trocknen und gegebenenfalls einer Wärmebehandlung vernetzen und dann bei den üblichen Methoden der chemischen Reinigung und Wäsche weitgehend beständig sind. Beispielsweise dürfen bei chemischen Reinigungsprozessen und Waschprozessen verfestigte Faservliese weder ihre Bauschigkeit verlieren noch verhärten oder

20 lappig und weich werden. Verfärbungen sollen beispielsweise bei Imprägnierungen oder Beschichtungen sowie auch bei verfestigten Faservliesen nicht eintreten. Die bekannten Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis wäßriger amidgruppenhaltiger Copolymerisate enthalten als Hauptmonomere oft in Mengen von 80 und mehr Prozent, d.h. als Hauptmonomere, Gemische aus Butadien und Styrol oder Acrylnitril sowie sehr häufig Acryl- und/oder Methacrylsäureester 1 bis

25 8 C-Atome enthaltende Alkanole und/oder Vinylester, z.B. des Vinylacetats, und/oder Vinylchlorid, gegebenenfalls zusammen mit Acrylnitril und Butadien einpolymerisiert. Als Amidgruppen enthaltende Monomere enthalten solche Copolymerisate im allgemeinen die N-Methylolamide der Acryl- und/oder Methacrylsäure und/oder deren sich meist von 1 bis

30 4 C-Atomen enthaltenden Alkanolen ableitende Äther einpoly-

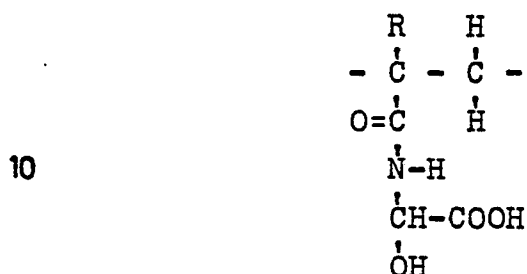
35

Wd/BL

merisiert. Die Menge an derartigen Amidgruppen enthalten-
den Monomeren liegt in der Praxis meist zwischen 3 und
6 Gew.% und zusätzlich enthalten die Copolymerisate meist
noch 3 bis 5 C-Atome aufweisende α,β -monoolefinisch unge-
sättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Amide
5 einpolymerisiert. Beispiele für derartige Bindemittel sind
aus der US-PS 3 137 589 bekannt.

Aus diesen bekannten Binde-, Imprägnier- und Überzugsmitt-
10 teln bilden sich bei ihrem Einsatz nach dem Abdampfen des
Wassers Filme, Überzüge oder Imprägnierungen sowie Bindun-
gen zwischen den Fasern von Faservliesen, die beim Tempern
bei Temperaturen von im allgemeinen 120 bis 200, meist 130
bis 160°C vernetzen und dadurch eine hervorragende Lösungs-
15 mittel- und Waschbeständigkeit erhalten. Dies trifft auch
zu, wenn derartige Bindemittel in Pigmentdruckpasten einge-
setzt sind. Beim Tempern von Faservliesen, die mit derarti-
gen Bindemitteln verfestigt sind, oder auch beim Tempern
von auf diese Weise hergestellten Überzügen und Imprägnie-
20 rungen werden jedoch im allgemeinen beachtliche Mengen
Formaldehyd abgespalten, der zu Belästigungen der mit der
Herstellung der betreffenden Güter Beschäftigten führen
kann. Auch bei Gebrauch von verfestigten Vliesen bei Raum-
temperatur kommt es häufig zur Formaldehydabspaltung, die
25 zu Hautreizungen führen können. Es besteht daher schon seit
längerer Zeit ein Bedürfnis nach entsprechenden Binde-, Im-
prägnier- und Überzugsmitteln, die zwar gleichfalls bei
ihrem Einsatz wasch- und reinigungsbeständige Produkte er-
geben, bei deren Verarbeitung und im Gebrauch jedoch kein
30 oder nur sehr viel weniger Formaldehyd abgespalten wird.

Diese Aufgabe wird durch Binde-, Imprägnier- und Überzugs-
mittel gemäß Anspruch 1 gelöst. Die Binde-, Imprägnier- und
Überzugsmittel gemäß Anspruch 1 enthalten vorzugsweise sol-
che Copolymerisate, die 3 bis 10 Gew.% Einheiten der allge-
5 meinen Formel I



aufweisen. Die Copolymerisate der Binde-, Imprägnier- und
15 Überzugsmittel enthalten zu mindestens 85 % ihres Gewichts,
d.h. als Hauptmonomere, (a) ein Gemisch aus 40 bis 60 Ge-
wichtsteilen Styrol und/oder Acrylnitril und 60 bis 40 Ge-
wichtsteilen Butadien oder (b) Acryl- und/oder Methacryl-
säureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder
20 Vinylester der Essig- oder Propionsäure und/oder Vinyl-
chlorid und gegebenenfalls bis 40 Gew.% der gesamten Mono-
meren (b), an Acrylnitril, Styrol oder Butadien sowie zu-
sätzlich zu den Monomeren (a) und (b) 0 bis 5 % ihres Ge-
wichts an α,β -monoolefinisch ungesättigten, 3 bis 5 C-Ato-
25 me aufweisenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder
deren Amide einpolymerisiert. Sie können in an sich üblicher
Weise durch Emulsionspolymerisation der Monomeren herge-
stellt sein. Sie liegen in den Binde-, Imprägnier- und Über-
zugsmitteln in Form ihrer wäßrigen Dispersionen vor, die im
30 allgemeinen einen Gehalt an derartigen Copolymerisaten von

30 bis 65, vorzugsweise von 40 bis 55 Gew.%, bezogen auf das Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel haben. Die in den Copolymerisaten enthaltenden wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I leiten sich von der N-Acrylamidoglykolsäure und/oder der N-Methacrylamidoglykolsäure ab, die bei der Herstellung der wäßrigen Copolymerisatdispersionen durch Emulsionspolymerisation eingesetzt werden kann, wobei ihre Menge bei der Emulsions-Copolymerisation im allgemeinen 3 bis 10 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.%, betragen kann. Acrylamidoglykolsäure und Methacrylamidoglykolsäure und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus der GB-PS 1 103 916 bekannt. (Aus dieser Patentschrift ist es auch bekannt, diese Monomere der Emulsionscopolymerisation zu unterwerfen und aus Copolymeren jener Monomeren Folien mit verringertem Quellvermögen in Trichloräthylen herzustellen.)

Die wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I können in den amidgruppenhaltigen Copolymerisaten auch mit Vorteil dadurch erhalten werden, daß man Emulsionscopolymerisate, die die oben angegebenen Hauptmonomeren in den dort angegebenen Mengen einpolymerisiert enthalten, und die im allgemeinen 1,5 bis 6 % ihres Gewichts an Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten, mit Glyoxylsäure umsetzt, wobei beispielsweise, bezogen auf das einpolymerisierte (Meth)acrylamid, äquivalente oder überschüssige Mengen an Glyoxylsäure eingesetzt werden können; auch mit einem Unterschub an Glyoxylsäure kann gearbeitet werden. Ferner können die amidgruppenhaltigen Copolymerisate, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, hergestellt werden, indem man die Acryl- und/oder Methacrylamid enthaltende Monomerenmischung in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Glyoxylsäure unter sonst üblichen Bedingungen polymerisiert.

- Zusätzlich zu den oben angegebenen Monomeren können die in den erfindungsgemäßen Binde-, Imprägnier- und Überzugsmitteln enthaltenen amidgruppenhaltigen Copolymerisate auch 0 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1 % ihres Gewichts an N-Methylolamiden α, β -monoolefinisch ungesättigter, 3 bis 5 C-Atome enthaltender Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren 1 bis 4 C-Atome im Alkylrest enthaltende Alkyläther einpolymerisiert enthalten, wobei dann ein Gehalt der Copolymerisate von 3 bis 6 % ihres Gewichts an Einheiten der allgemeinen Formel I zweckmäßig ist. Eine besonders vorteilhafte Vernetzung wird bei solchen Binde-, Imprägnier- und Überzugsmitteln beobachtet, deren amidgruppenhaltige Copolymerisate zusätzlich zu Einheiten der allgemeinen Formel I noch N-Methylolacrylamid-Einheiten und/oder N-Methylolmethacrylamid-Einheiten aufweisen, da hierdurch eine synergistische Wirkung erzielt wird, die beim alleinigen Einsatz der Mittel als Bindemittel für Faservliese zu besonders hohen Wasch- und Trockenreinigungsbeständigkeiten führt.
- Als Acryl- und Methyacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole kommen bei der Herstellung insbesondere Äthylacrylat und -methacrylat, n-Butylacrylat und -Methacrylat, Isobutyl-acrylat und -methacrylat und 2-Äthylhexylacrylat und -Methacrylat sowie ferner Methylacrylat und in Mengen bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren (b) Methylmethacrylat und tert.-Butylacrylat und -methacrylat in Frage. Die wäßrigen Dispersionen der amidgruppenhaltigen Copolymerisate können in an sich üblicher Weise durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung der üblichen, Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, Emulgier- und Dispergierhilfsmittel, sowie gegebenenfalls Regler hergestellt werden. Dabei liegt die Menge an meist anionischen und/oder nicht ionischen Emulgiermitteln im allgemeinen zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.% und Beispiele anionischer Emulgatoren sind 6 bis 18 C-Atome enthaltende

Fettsäuren, Harzsäuren, 4 bis 18 C-Atome enthaltende Fettalkoholsulfate, 10 bis 18 C-Atome enthaltende Alkylsulfonate, 10 bis 18 C-Atome enthaltende Alkylarylsulfonate, 4 bis 18 C-Atome enthaltende Hydroxyalkylsulfonate, Alkali- und Ammoniumsalze der Sulfobernsteinsäureester und sulfonierte Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an Fettalkohole, Fettamide und Fettsäuren sowie an Alkylphenole. Die Emulgatoren sind für die erfindungsgemäßen Mittel bzw. der Herstellung der Dispersionen nicht kritisch; es können die hierfür allgemein üblichen Emulgatoren in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Als nicht ionogene Emulgatoren seien Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristil-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol, an Fettsäuren, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, sowie an deren Amide und an Alkylphenol, wie Iso-octyl-, Iso-nonyl- und Dodecylphenol genannt. Als Beispiele seien ferner angeführt Umsetzungsprodukte des Äthylenoxids mit Iso-nonyl-, Dodecyl-, Tetradecylmercaptan und höheren Alkylmercaptanen oder höheren Alkylthiophenolen oder entsprechenden Umsetzungsprodukten verätherter oder veresterter Polyhydroxyverbindungen mit längerer Alkylkette, wie Sorbitmonostearat. Die genannten Alkoxylierungsprodukte enthalten im allgemeinen 5 bis 80 Mol Äthylenoxid angelagert und auch solche Alkoxylierungsprodukte der genannten Art kommen in Frage, die zusätzlich zu Äthylenoxid Propylenoxid angelagert enthalten.

Geeignete Initiatoren sind z.B. anorganische Peroxo-Verbindungen, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat, Peroxocarbonate und Boratperoxyhydrate, ferner organische Peroxoverbindungen, wie Acylhydroperoxide, Diacylperoxide, Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide und Ester, wie tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatormenge liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren. Die genannten

Peroxoverbindungen können auch in Kombination mit Reduktionsmitteln als Redoxkatalysatoren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Alkalidisulfite, Alkali- oder Ammoniumhydrogensulfite, Thiosulfat, Dithionit und Formaldehydsulfoxylate, ferner Eisen-(II)-sulfat, Titan-(III)-sulfat, Glukose und Ascorbinsäure. Bei der Verwendung von Redoxkatalysatoren ist die Verwendung von Promotoren oft von Vorteil. Als solche sind z.B. Spuren von Metallsalzen, insbesondere von Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Kobalt- und/oder Nickelsalzen zu nennen.

Als Regler kommen z.B. Tetrachlormethan, Trichlorbrommethan, Tetrachloräthan, Methallylchlorid, Alkohole, wie Isopropanol und Dodecanol, Alkylmercaptane und Dialkylxanthogenate, wie Diisopropylxantogenatdisulfid in Frage. Die Emulsionspolymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 95°C, vorzugsweise von 40 bis 90°C durchgeführt, wobei der pH-Wert im allgemeinen zwischen 1 bis 9 liegen kann. Man erhält dabei Dispersionen, deren Copolymerisatgehalt im allgemeinen 30 bis 60 Gew.% beträgt.

Bei dem Herstellungsverfahren für die wäßrigen Dispersionen der Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate, die Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, kann man bei der Emulsions-Copolymerisation, die z.B. nach dem Monomeren-Zulaufverfahren oder Emulsionszulaufverfahren durchgeführt werden kann, anstelle von N-Acrylamidoglykolsäure oder N-Methacrylamidoglykolsäureacrylamid, Acryl- oder -methacrylamid in ausreichender Menge, d.h. im allgemeinen in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren einsetzen und Glyoxylsäure in stöchiometrischer Menge, bezogen auf Acryl- oder Methacrylamid, in der wäßrigen Phase vorlegen oder ferner nach Maßgabe des Zulaufs der Monomeren zusammen mit den Monomeren oder getrennt für sich nach Maßgabe der Polymerisation dem

Polymerisationsgemisch nach und nach zuzuführen. In diesem Fall arbeitet man vorzugsweise unter Verwendung von Persulfaten der obengenannten Art als Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen von 60 bis 85, insbesondere 70 bis 85°C.

5

Die erfindungsgemäßen Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel können zusätzlich zu den wäßrigen Dispersionen der Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I aufweisen, auch übliche Zu-

10

satzstoffe, z.B. Pigmente, Antioxidantien, Farbstoffe, Weichmacher und Filmbildehilfsmittel in den üblichen Mengen enthalten. Sie eignen sich mit besonderem Vorteil als Bindemittel für Faservliese aus den üblichen natürlichen und synthetischen Fasern, z.B. aus Baumwolle, Wolle, Polyäthy-

15

lenglykolterephthalat, Polyamiden und/oder Polyolefinen, sowie aus Steinwolle, Asbestfasern usw. Außerdem eignen sie sich zum Imprägnieren von gewebten und ungewebten flächigen textilen Gebilden, als Bindemittel für Textildruckpasten, Papierstreichmassen und als Überzugsmittel, beispielsweise

20

für Folien, textile Flächengebilde und Gegenstände aus Metallen.

Bei der Verwendung der Mittel als Bindemittel für Faservliese können doublierte, mit Faden verstärkte, genadelte, gewalzte und/oder geschrumpfte Vliese eingesetzt werden. Das Aufbringen der Bindemittel auf die Vliese kann in an sich üblicher Weise, durch Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen, Pflatschen oder Bedrucken erfolgen. Nach dem Behan-

25

deln der Vliese mit den erfindungsgemäßen Bindemitteln und dem Abtrennen überschüssigen Bindemittels, z.B. durch Abquetschen, wird das imprägnierte Vlies im allgemeinen getrocknet und dann getempert. Das Trocknen kann beispielsweise im Verlauf von 1 bis 10 Minuten bei 100 bis 170°C erfolgen, das Tempern innerhalb von 0,5 bis 3 Minuten bei Tempe-

30

raturen von 110 bis 200°C. Man wendet dabei im allgemeinen

35

auch Bindemittel in einer solchen Menge an, daß der Gehalt des verfestigten Faservlieses an Copolymerisat 15 bis 60 Gew.%, bezogen auf die Menge des Fasermaterials beträgt.

- 5 Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

(A) Herstellungsbeispiele:

10 Beispiel 1

Zu einer Lösung von 0,3 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 389 Teilen Wasser werden bei 85°C eine Emulsion von 566 Teilen Äthylacrylat, 5,5 Teilen N-Methylolacrylamid, 27 Teilen
15 N-Methacrylamidoglykolsäure und 6 Teilen Natriumdodecylsulfat in 382 Teilen Wasser sowie 50 Teile einer 4%igen Kaliumperoxidisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden unter Rühren nach und nach zugegeben. Anschließend gibt man bei der gleichen Temperatur innerhalb von 1 Stunde 25 Teile
20 einer 4%igen Kaliumperoxidisulfatlösung zu und rührt anschließend noch 2 Stunden bei 85°C. Nach dem Abkühlen auf 40°C gibt man noch 0,4 Teile Cumolhydroperoxid und 0,4 Teile Natriumformaldehydsulfoxylat zu und rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Erhalten wird eine wäßrige Dispersion
25 eines amidgruppenhaltigen Copolymerisates mit 4,5 Gew.% wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I. Die Dispersion kann als solche als Bindemittel für Faservliese, sowie ferner als Imprägniermittel für Textilien und als Bindemittel für Pigmentdruckpasten eingesetzt werden.

30

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 8 Teilen einer 30%igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,24 Teilen Ascorbinsäure und
35 0,0012 Teilen Eisen-(III)-sulfat in 602 Teilen Wasser gibt

man bei 40°C eine Lösung von 1126 Teilen Äthylacrylat,
26 Teilen Acrylamid, sowie eine Lösung von 34 Teilen Glyoxyl-
säure-Monohydrat, 26 Teilen N-Methylolmethacrylamid, 12 Tei-
len Natriumdodecylsulfat und 200 Teilen Wasser, sowie
5 100 Teile einer Aktivatorlösung aus 2,4 Teilen Ascorbinsäure
und 0,012 Teilen Eisen-(II)-sulfat in 97,6 Teilen Wasser
innerhalb von 2 Stunden unter Rühren. Dann gibt man bei der
gleichen Temperatur innerhalb einer weiteren Stunde noch
weitere 20 Teile Aktivatorlösung der genannten Zusammenset-
10 zung zu. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Disper-
sion eines Amidgruppen enthaltenden Copolymerisats, das
4,5 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I enthält und
die sich als solche als Bindemittel für Faservliese sowie
ferner zur Herstellung von gegebenenfalls pigmentierten
15 Überzügen auf flächigen Textilbahnen eignet.

Beispiel 3

Zu einem Gemisch von 4 Teilen einer 30%igen wäßrigen Lösung
20 von Wasserstoffperoxid, 0,12 Teilen Ascorbinsäure und
0,0006 Teilen Eisen-(II)-sulfat in 425 Teilen Wasser gibt
man bei 45°C eine Emulsion von 284 Teilen Äthylacrylat,
284 Teilen n-Butylacrylat, 23 Teilen N-Methylolmethacryl-
amid (eingesetzt als 45%ige wäßrige Lösung), 13 Teilen Acryl-
25 amid und 6 Teilen Natriumdodecylsulfat in 401 Teilen Wasser
sowie 50 Teile einer wäßrigen Aktivatorlösung aus 1,2 Teilen
Ascorbinsäure und 0,0006 Teilen Eisen-(II)-sulfat in
48,8 Teilen Wasser innerhalb von 2 Stunden. Anschließend gibt
man bei der gleichen Temperatur innerhalb einer weiteren
30 Stunde 10 Teile weitere Aktivatorlösung der angegebenen Zu-
sammensetzung zu. Nach dem Abkühlen setzt man 17 Teile
Glyoxylsäure-Monohydrat zu und erhält eine wäßrige Disper-
sion eines Amidgruppen enthaltenden Copolymerisats, das
4,4 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I enthält. Die
35 Dispersion eignet sich als solche sowie auch nach Zugabe

üblicher Zusatzstoffe als Bindemittel für Faservliese, beispielsweise bei der Herstellung von Einlagevliesen.

Beispiel 4

5

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, setzt aber als Monomere lediglich 566 g Äthylacrylat und 27 g N-Acrylamidoglykolsäure ein. Man erhält unter sonst gleichen Bedingungen eine wäßrige Dispersion, die als solche als Bindemittel für Faservliese eingesetzt werden kann.

10

(B) Beispiele zur Verwendung der nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Dispersionen als Bindemittel für Faservliese:

15

Beispiel 5

Ein kreuzgelegtes Faservlies (Flächengewicht 40 g/m^2), bestehend aus 65 Teilen Polyamid-Stapelfasern (3,3 dtex / 60 mm Stapellänge) und 35 Teilen Polyester-Stapelfasern (1,7 dtex / 40 mm Stapellänge), wird im Vollbad-Imprägnierverfahren mit den Bindemitteln der Beispiele 1 - 4 getränkt. Der Feststoffgehalt der Flotten beträgt 15 %.

20

Den Ansätzen wird jeweils 1 % Maleinsäure (fest bezogen auf Kunststoff fest) als Vernetzungskatalysator zugesetzt. Getrocknet und kondensiert werden die nach dem Tränken abgequetschten Substrate 6 Minuten bei 150°C . Der Abquetschdruck des Foulards wird so gewählt, daß das Faser/Binder-Verhältnis nach dem Trocknen 2 : 1 beträgt.

25

30

Die fertigen Vliesstoffe werden einem Chemisch-Reinigungstest in Perchloräthylen unterworfen. (DIN 54 303, Teil 1). Die Auswertung der Ergebnisse führt zu folgender Beurteilung:

35

Die mit den Polymerisaten 1, 2 und 3 gebundenen Substrate überstehen den Chemisch-Reinigungsprozeß ohne erkennbare oberflächliche Schädigung. Der mit dem Binder 4 verfestigte Vliesstoff zeigt nur leichtes Ausfasern.

5

Beispiel 6

Ein Faservlies, bestehend aus 100 % Polyamid-Fasern (3,3 dtex / 40 mm Stapellänge) mit einem Flächengewicht von 45 g/m², wird mit den Bindemitteln der Beispiele 1 - 4 getränkt (Ansätze wie unter Beispiel 1), der Binderüberschuß zwischen 2 Walzen abgequetscht und das imprägnierte Substrat 6 Minuten bei 140°C getrocknet und kondensiert. Das Faser/Binder-Verhältnis beträgt in allen Fällen 2 : 1. Die Ergebnisse des Streifenzugversuches (DIN 53 857, Blatt 2) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt:

15

Tabelle 1

20 Streifen-Zugversuch

	Polymerisat (daN/5 cm Streifen)			
	1	2	3	4
25 Höchstzugkraft (F _H), trocken	800daN	710daN	750daN	970daN
Höchstzugkraft (F _{Hw}), wassernaß	600daN	520daN	500daN	550daN

Beispiel 7

30 Ein kreuzgelegtes Krempelvlies, bestehend aus 100 % Viskose-Fasern mit 1,7 dtex Titer und 40 mm Stapellänge, das ein Flächengewicht von 50 g/m² besitzt, wird in gleicher Weise wie bei den Beispielen 5 und 6 mit den Polymerdispersionen 1 - 4 verfestigt. Die Ergebnisse der Streifen-Zugversuche

35

an den Vliesstoffen mit einem Faser/Binder-Verhältnis 7 : 3¹ sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2

5

Streifen-Zugversuch

		(daN / 5 cm Streifen)			
Polymerisat		1	2	3	4
10	Höchstzugkraft (F _H), trocken	840daN	900daN	880daN	850daN
	Höchstzugkraft (F _{Hw}), wassernaß	370daN	310daN	320daN	390daN
15	Höchstzugkraft (F _{HL}), perchlor- äthylen-naß	440daN	490daN	390daN	220daN

(C) Vergleichsversuche

20 Vergleichsdispersion I

Nach den Angaben in Beispiel 1 wird ein Gemisch von 566 Teilen Äthylacrylat, 13 Teilen N-Methylolmethacrylamid (40%ige wäßrige Lösung) und 13 Teilen Acrylsäure polymerisiert.

25 Vergleichsdispersion II

30 Nach den Angaben in Beispiel 1 wird ein Monomerengemisch aus 566 Teilen Äthylacrylat und 45,5 Teilen N-Methylolmethacrylamid (45%ige wäßrige Lösung) unter sonst gleichen Bedingungen polymerisiert.

35 Die Vergleichsdispersionen I und II werden den in den Beispielen 5 bis 7 angegebenen Prüfbedingungen unterworfen und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

Im Chemisch-Reinigungstest (Beispiel 5) übersteht das mit Dispersion II gebundene Substrat ohne erkennbare oberflächliche Schädigung, das mit Dispersion I verfestigte Vlies zerfällt völlig.

5

Im Streifenzugversuch (Beispiel 6) an einem Polyamidvliesstoff wird für Dispersion I eine Höchstzugkraft (F_H), trocken von 700daN, für Dispersion II von 710daN erhalten und die Höchstzugkraft (F_{Hw}), wassernaß für Dispersion I mit 190daN, für Dispersion II mit 260daN bestimmt.

10

Im Streifenzugversuch (Beispiel 7) an Viskosevliesstoff wurden für die Dispersionen I und II die in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellten Werte erhalten:

15

Tabelle 3

Streifenzugversuch
(daN / 5 cm Streifen)

20

Dispersion	I	II
Höchstzugkraft (F_H), trocken	780daN	800daN
Höchstzugkraft (F_{Hw}), wassernaß	170daN	320daN
Höchstzugkraft (F_{HL}), perchlor- äthylen-naß	120daN	450daN

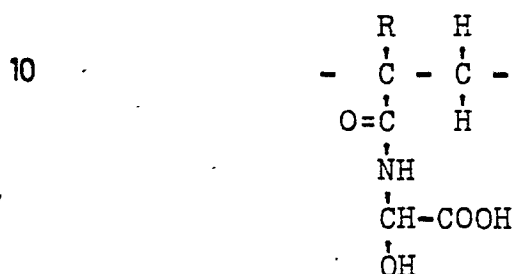
25

30

35

Patentansprüche

1. Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis einer wäßrigen Dispersion eines amidgruppenhaltigen Copolymerisats, dadurch gekennzeichnet, daß das amidgruppenhaltige Copolymerisat wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I



enthält, in der R für H und/oder CH_3 steht.

2. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amidgruppenhaltige Copolymerisat 3 bis 10 Gew.% der Einheiten der allgemeinen Formel I aufweist.

3. Mittel nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amidgruppenhaltige Copolymerisat 3 bis 6 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I und zusätzlich 0,5 bis 1,5 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel II



enthält, in der R^1 für H oder CH_3 und R^2 für H oder einen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylrest stehen.

4. Mittel nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate mindestens 85 % ihres Gewichts
- 5 (a) eines Gemischs aus 40 bis 60 Gewichtsteilen Styrol und/oder Acrylnitril und 60 bis 40 Gewichtsteilen Butadien oder
- 10 (b) Acryl- und/oder Methacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Vinylester der Essig- oder Propionsäure und/oder Vinylchlorid und gegebenenfalls zusätzlich bis 40 Gew.% der gesamten Monomeren (b) an Acrylnitril, Styrol oder Butadien,
- 15 sowie 0 bis 5 % ihres Gewichts an α,β -monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome aufweisenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide einpolymerisiert enthalten.
- 20 5. Verfahren zur Herstellung von Mitteln gemäß Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Acryl- und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthaltende Emulsionscopolymerisate in wäßriger Dispersion mit Glyoxylsäure
- 25 umsetzt.
6. Verwendung der Mittel gemäß Anspruch 4 zum Verfestigen von Faservliesen.

30

35

rd



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 2412

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	<u>FR - A - 1 458 364 (NOBEL-BOZEL)</u> * Zusammenfassung A, Punkte 1, 3,5; Seite 1, Spalte 1, Absatz 2; Spalte 2, Absatz 3 * --	1,2,4	C 08 F 8/28 220/58 C 08 C 19/34 D 06 M 15/38
D	<u>GB - A - 1 103 916 (NOBEL-BOZEL)</u> * Ansprüche 1,4,7,14,16; Seite 1, Zeilen 8-10 * ----	1,2,4,6	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.)
			C 08 F 8/00 8/28 20/58 220/58 246/00 C 08 C 19/30 19/34 D 06 M 15/38
			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.			
Recherchenor,		Abschlußdatum der Recherche	
Den Haag		03-07-1980	
		Prüfer	
		PEETERS J.C.J.J.	