

①



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪

Veröffentlichungsnummer: **0 054 573**
B1

⑫

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

④

Veröffentlichungstag der Patentschrift:
06.02.85

⑤

Int. Cl.⁴: **D 04 H 1/64, C 08 F 220/10**

⑥

Anmeldenummer: **80108012.8**

⑦

Anmeldetag: **18.12.80**

⑤

Verfahren zum Verfestigen von Fasergebildn mit Kunststoffdispersionen.

④

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
30.06.82 Patentblatt 82/26

⑤

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
06.02.85 Patentblatt 85/6

⑧

Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE FR GB IT SE

⑥

Entgegenhaltungen:
EP - A - 0 012 033

⑦

Patentinhaber: **Röhm GmbH, Kirschenallee,
Postfach 4242, D-6100 Darmstadt 1 (DE)**

⑦

Erfinder: **Fink, Herbert, Dr., Berliner Strasse 24,
D-6101 Bickenbach (DE)**
Erfinder: **Hübner, Klaus, Dr., Leipziger Strasse 9,
D-6105 Ober-Ramstadt (DE)**
Erfinder: **Grumbach, Egon, Heidelberger
Landstrasse 97, D-6100 Da-Eberstadt (DE)**
Erfinder: **Ottofrickenstein, Hans, In der Kirchtanne 6,
D-6100 Da-Eberstadt (DE)**

EP 0 054 573 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents im Europäischen Patentblatt kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verfestigen von Fasergebilden durch Behandeln mit wässrigen Kunststoffdispersionen. Die Wahl der dafür zu verwendenden Kunststoffdispersionen. Die Waahl der dafür zu verwendenden Kunststoffdispersionen hängt unter anderem davon ab, ob das ausgerüstete Fasergebilde gegenüber organischen Lösungsmitteln beständig sein soll. Wenn das nicht der Fall ist, können Kunststoffdispersionen eingesetzt werden, die frei von formaldehydabgebenden Substanzen sind und deren Kunststoffanteil beispielsweise im wesentlichen aus Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, Vinylestern und/oder Styrol sowie geringen Mengen α,β -ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist. Wird dagegen Beständigkeit gegen organische Lösungsmittel oder Weichmacher gefordert, so werden Kunststoffdispersionen eingesetzt, die sich nach dem Beschichten oder Tränken und Trocknen bei erhöhten Temperaturen vernetzen lassen. Die Vernetzung wird entweder dadurch erreicht, dass man zu den Dispersionen der oben genannten Art wasserlösliche Aminoplastharze zusetzt oder Kunststoffdispersionen einsetzt, an deren Aufbau kondensationsfähige Formaldehyd-derivate, insbesondere N-Methylolacrylamid oder -methacrylamid, beteiligt sind.

Beim Erhitzen der Imprägnierung oder Beschichtung tritt durch Kondensationsreaktionen Vernetzung ein, wodurch der Kunststoff in Lösungsmitteln unlöslich wird. Gleichzeitig wird Formaldehyd frei, der in die Abluft gelangt, aus der er wegen seines unangenehmen Geruchs herausfiltriert werden muss.

Eine vollständige Unlöslichkeit des Bindemittels in organischen Lösungsmitteln ist bei vielen Anwendungen von verfestigten Fasergebilden nicht erforderlich. Oft werden Dispersionen von selbstvernetzenden Kunststoffen nur deshalb verwendet, weil die daraus entstehenden Filme weniger dazu neigen, an warmen Metalloberflächen anzukleben, z.B. auf einem Trockenzylinder. Eine schwache Vernetzung ist oft ausreichend um den Blockpunkt von weichen Beschichtungen zu erhöhen. Man war jedoch auch in den Fällen, in denen eine schwache Vernetzung ausreicht, auf die beim Erhitzen formaldehydabgebenden Kunststoffdispersionen angewiesen.

Aus der EP-A 12 033 sind bereits verfestigte Faservliese bekannt, zu deren Herstellung Kunststoffdispersionen verwendet wurden, die frei von Formaldehyd oder von formaldehydabgebenden Substanzen sind. Sie sind mit einem Gehalt von 1 bis 8 Gew.-% Einheiten einer ungesättigten Carbonsäure hergestellt und nachträglich mit Alkali neutralisiert worden. Die Empfindlichkeit des bindemittels gegenüber Lösungs- bzw. Weichmachungsmitteln wird dadurch nicht entscheidend verbessert.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Fasergebilde mit einer Ausrüstung zu versehen, die wenigstens begrenzt lösungsmittelbeständig bzw. blockfrei oder klebfrei ist, und hierzu eine wässri-

ge Kunststoffdispersion einzusetzen, die frei von Formaldehydabgebenden Substanzen ist und deren Kunststoffanteil überwiegend aus Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, sowie geringen Mengen α,β -ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist.

Es wurde gefunden, dass man die genannte Aufgabe mit einer solchen Kunststoffdispersion lösen kann, die nach dem Zulaufverfahren unter Einsatz von 1–4 Gew.-% Acryl- oder/und Methacrylsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht an polymerisierbaren Verbindungen, in der Vorlage und unter Zugabe der übrigen Monomeren im Zulauf hergestellt worden ist, wobei die Acryl- bzw. Methacrylsäure in Form eines Alkali- oder Ammoniumsalzes eingesetzt worden ist. Beim Zulaufverfahren werden die Monomeren als solche oder in Form einer wässrigen Emulsion allmählich unter Polymerisationsbedingungen zu einer Vorlage zulaufen gelassen, in der die Polymerisation stattfindet. Die Vorlage besteht aus einer wässrigen Phase, die in der Regel einen wasserlöslichen Polymerisationsinitiator und ein oder mehrere Emulgiermittel enthält. Überraschenderweise hängt die verbesserte Lösungsmittelbeständigkeit der erfindungsgemäss erzeugten Beschichtungen oder Imprägnierungen davon ab, dass sich bei der Herstellung der zu verwendenden Kunststoffdispersion nach dem Zulaufverfahren die Acryl- oder Methacrylsäure in Form ihres Alkali- oder Ammoniumsalzes in der Vorlage gelöst befindet. Gleichwertige Kunststoffdispersionen lassen sich nicht dadurch herstellen, dass man die Acryl- oder Methacrylsäure oder ihre Salze zusammen mit den übrigen Monomeren beim Zulaufverfahren allmählich zusetzt oder dass man die Acryl- oder Methacrylsäure als solche in die Vorlage gibt und erst nach der Polymerisation neutralisiert.

Die Herstellung von Kunststoffdispersionen, die frei von formaldehydabgebenden Substanzen sind, nach dem oben angegebenen Verfahren ist zwar aus der OE-PS 236 643 und aus der FR-A-1 157 265 bekannt. Die so hergestellten Kunststoffdispersionen sind jedoch noch nicht zum Verfestigen von Fasergebilden eingesetzt worden. Es war auch nicht vorauszusehen, dass die dabei erhaltenen Imprägnierungen und Beschichtungen sich durch eine verbesserte Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln auszeichnen würden.

Mit besonderem Vorteil werden für das Verfahren der Erfindung Kunststoffdispersionen mit einer Mindest-Filmbildungstemperatur unter 25°C und mit einem $T_{\lambda\max}$ -Wert des dispergierten Kunststoffes (nach DIN 53445) unter 50°C eingesetzt. Der Kunststoffanteil der Dispersion ist vorzugsweise zu mehr als 50 Gew.-% aus Acrylsäurealkylestern mit 1–8 C-Atomen im Alkylrest und zum übrigen Teil überwiegend aus Methacrylsäurealkylestern mit 1–4 C-Atomen im Alkylrest aufgebaut. Andere wasserunlösliche Monomere, wie z.B. Styrol, Vinylacetat oder Vinylidenchlorid, können in untergeordneten Mengen am Aufbau des Kunststoffes beteiligt sein. Der Anteil der

in Salzform einpolymerisierten Acryl- und/oder Methacrylsäure beträgt vorzugsweise 2–3 Gew.-% berechnet als freie Säure und bezogen auf das Gewicht des Kunststoffes. Als Alkalisalze kommen vorzugsweise die Natrium- und Kaliumsalze in Betracht. Die Ammoniumsalze können sich von Ammoniak oder von organischen Aminen, wie z.B. Äthanolamin, ableiten.

Das bevorzugte Verfahren zur Herstellung der Kunststoffdispersion ist das Emulsions-Zulaufverfahren. Dabei wird ein Teil der als wässrige Phase der Dispersion vorgesehenen Wassermenge im Polymerisationsgefäß vorgelegt und das Salz der Acryl- und/oder Methacrylsäure darin gelöst. Ausserdem kann in der Vorlage ein üblicher anionischer oder nichtionischer Emulgator und ein wasserlöslicher Polymerisationsinitiator, wie Kalium- oder Ammoniumperoxodisulfat, gelöst werden. Man bringt die Vorlage auf eine zur Durchführung der Polymerisation geeignete Temperatur, vorzugsweise etwa auf 50 bis 80°C. In dem übrigen Teil der Wasserphase werden die zu polymerisierenden Monomeren mit Ausnahme der Acryl- oder Methacrylsäure emulgiert, wozu zweckmässig eine weitere Menge an einem Emulgiermittel verwendet wird. Im Laufe von mehreren Stunden lässt man die Monomerenemulsion allmählich in die Vorlage einlaufen, während gleichzeitig die Polymerisation stattfindet. Während der Polymerisation kann kontinuierlich oder in einzelnen Zugaben weiterer Polymerisationsinitiator zugefügt werden. Die Wasser- und Monomerenmenge werden vorzugsweise so aufeinander abgestimmt, dass eine 40- bis 60%ige Dispersion entsteht. Auf die Verwendung von Emulgiermitteln kann gegebenenfalls verzichtet werden. Die Monomeren, ausser dem Acrylsäure- oder Methacrylsäuresalz, können auch in nicht emulgierter Form allmählich zugesetzt werden. In diesem Falle wird die gesamte Wasserphase zu Beginn des Verfahrens in die Vorlage gegeben.

Es empfiehlt sich, zu Beginn der Polymerisation eine Emulgatorkonzentration nahe oder unterhalb der kritischen Mizellbildungskonzentration einzustellen und erforderlichenfalls weiteren Emulgator während oder nach der Polymerisation zuzusetzen. Dadurch lässt sich die Teilchengrösse der Latexpartikel und die Viskosität der Dispersion beeinflussen.

Die Fasergebilde, die erfindungsgemäss verfestigt werden, können aus Naturfasern, Chemiefasern oder aus Gemischen verschiedener Faserarten bestehen. Auch die Verfestigung von mineralischen Fasergebilden, z.B. aus Glasfasern oder Steinwolle, kommt in Betracht. Im wesentlichen werden flächige Fasergebilde ausgerüstet; dazu gehören Gewebe, Gewirke, Faservliese, sowie Papiere, insbesondere saugfähige Rohpapiere und Pappen. Die Kunststoffdispersion kann als Beschichtung auf die Oberfläche des Fasergebildes aufgetragen werden. Vorzugsweise wird das Fasergebilde mit der Kunststoffdispersion so behandelt, dass eine den gesamten Querschnitt verfestigende Imprägnierung erreicht wird. Die Menge der zum Verfestigen verwendeten Kunststoffdi-

spersion richtet sich nach dem Verwendungszweck des verfestigten Fasergebildes. Sie kann von einer leichten Verfestigung mit 5–20 % Kunststofftrockengewicht, bezogen auf das Faser-gewicht, bis zu einer Kunststoff-Füllung mit 100 Gew.-% Kunststoff, bezogen auf das Faserge-wicht, oder mehr reichen. Eine bevorzugte An-wendungsform der Erfindung ist die Verfestigung von leichten Faservliesen mit einem Flächenge-wicht nicht über 60 g/qm. Die Dispersion kann durch Imprägnieren, Besprühen, Pflatschen, Strei-chen oder Drucken auf das Fasergebilde aufge-bracht bzw. in dieses eingebracht werden. Je nach dem angewandten Auftragsverfahren kann die Di-spersion als verdünnte Flotte, beispielsweise mit einem Bindergehalt von 15 bis 30 Gew.-%, oder als verdickte Paste oder als Schaum aufgebracht werden. In den Pasten können übliche Verdik-kungsmittel, wie Cellulosederivate oder wasser-lösliche synthetische Polymere, umgesetzt wer-den, der Bindergehalt liegt vorzugsweise bei 20 bis 40 Gew.-%.

Nach der Behandlung mit der Kunststoffdispersion wird das beschichtete oder getränkte Faser-gebilde getrocknet. Hierzu können übliche Flach-bahntrockner, Zylindertrockner oder Siebtrom-meltrockner verwendet werden. Das behandelte Fasergebilde neigt weniger zum Kleben an war-men Metalloberflächen als mit rein thermoplasti-schen Dispersionen ausgerüstete Produkte.

Als Mass für die Beständigkeit gegen organi-sche Lösungsmittel eignet sich der sogenannte «Binder-Tri-Waschverlust», abgekürzt BTV, des-sen Bestimmung in den Beispielen unter IV näher erläutert ist. Während die Imprägnierung mit Di-spersionen, die keine Carboxylatgruppen enthal-ten oder in denen der Anteil an Alkalicarboxylat-gruppen nicht in der hier beschriebenen Weise eingebaut worden ist, BTV-Werte von 80–100% ergibt, wird der Binderverlust bei den nach dem Verfahren der Erfindung imprägnierten Faser-gebilden auf einen Bruchteil dieses Wertes herabge-setzt. Schon bei einem Alkali-Methacrylat-Gehalt von 1% (berechnet als Methacrylsäure, bezogen auf das Kunststoffgewicht) wird ein BTV-Wert zwi-schen 30 und 50% erreicht. Bei einer Steigerung des Alkali-Methacrylatgehaltes auf 2 bis 3% sinkt der Binderverlust auf 20 bis 25% ab. Bei weiterer Erhöhung des Carboxylatgehaltes bleibt der Bin-derverlust auf niedrigem Niveau, jedoch nimmt die Wasserempfindlichkeit der Imprägnierung zu. Eine geeignete Masszahl für die Wasserempfind-lichkeit ist der sogenannte «Binder-Kochwasch-Verlust», abgekürzt BKV, dessen Bestimmung in den Beispielen unter IV ausführlich beschrieben ist. Der BKV-Wert erweist sich in starkem Masse abhängig von der Trocknungstemperatur. Nach der Trocknung bei Raumtemperatur werden BKV-Werte bis zu 70% beobachtet. Nach dem Trocknen oder Nacherhitzen bei Temperaturen zwischen 80 und 120°C sind – insbesondere bei niedrigem Car-boxylatgehalt – nur noch Binderverluste von we-nigen Prozent festzustellen. In dem bevorzugten Bereich von 2–3 Gew.-% Carboxylateinheiten tre-ten Binderverluste zwischen 4 und 10 Gew.-% auf.

Selbstverständlich hängen die Binderverluste von der Art des Fasermaterials und der Kunststoffdispersion ab; die hier genannten Werte gelten für ein Polyestergewebe, das mit 50 Gew.-% einer aus Methylmethacrylat und Butylacrylat als Hauptkomponenten aufgebauten Kunststoffdispersion ausgerüstet war.

Beispiele

I. Herstellung der Dispersionen – allgemeine Arbeitsweise

In einem Polymerisationsgefäß mit Rührwerk, Rückflusskühler und Thermometer werden bei 80°C vorgelegt:

73	Gew.-Teile	Wasser
0,05	Gew.-Teile	Emulgator (Umsetzungsprodukt aus 1 Mol Triisobutylphenol und 7 Mol Äthylenoxid)
0,02	Gew.-Teile	Ammoniumperoxidsulfat

1–5 Gew.-Teile Methacrylsäure- bzw. Acrylsäure-Salz
(gem. Tabelle)

5 Innerhalb 4 Std. wird in diese Lösung bei 80°C unter Rühren eine zuvor hergestellte Emulsion eingetropt, die aus folgenden Bestandteilen besteht:

49	Gew.-Teile	Wasser
0,18	Gew.-Teile	Ammoniumperoxidisulfat
0,5	Gew.-Teile	Emulgator (wie oben)
95–99	Gew.-Teile	Monomergemisch (gem. Tabelle)

15 Nach Abschluss des Zulaufs wird noch eine Stunde bei 80°C gerührt und danach auf Raumtemperatur abgekühlt. Es entsteht eine Dispersion mit 45% Feststoffgehalt. Zur Herstellung 50%iger Dispersionen wird der Wasseranteil entsprechend vermindert.

Beisp. Nr.	Salz der Methacryl- bzw. Acrylsäure (ber. als Säure)		Monomere im Zulauf			Trockengehalt	pH-Wert	Viskosität
	Gew.-Teile	Salz	Gew.-Teile	Gew.-Teile	Gew.-Teile	Gew.-%		mPa.s
1	2,5	K-MA	48,65	48,65	0,2	45	7,8	290
2	2,5	K-MA	59,8	38,92	0,2	45	6	3500
3	1	K-MA	49,4	49,4	0,2	45	7,7	50
4	5	K-MA	47,4	47,4	0,2	45,4	7,7	625
5	5	K-A	47,4	47,4	0,2	46	7	225
6	2,5	Na-MA	48,65	48,65	0,2	45	7,6	690
7	2,5	NH ₄ -MA	48,65	48,65	0,2	44,3	8	1170
8	2,5	EA-MA	48,65	48,65	0,2	44,6	7,7	4070
9	2,5	K-MA	38,92	58,38	0,2	45,5	7,9	500
10	2,5	K-MA	70	37,8	0,2	45,2	8	80000
11	2,5	K-MA	60	47,8	0,2	51,1	8	24000

Verwendete Salze: K-MA Kalium-methacrylat
Na-MA Natrium-methacrylat
K-A Kalium-acrylat
NH₄-MA Ammonium-methacrylat
EA-MA Äthanolammonium-methacrylat

II. Herstellung von Vergleichsdispersionen

Es wurde die unter I. beschriebene Arbeitsweise angewendet, soweit nicht anders angegeben.

Vergleichsdispersion A und B entsprechend Beispielen 1 und 2, jedoch wurde das Kalium-Methacrylat in der Monomer-Zulaufemulsion gelöst.

Ergebnisse:	A	B
Trockengehalt	45,6%	44,5%
pH-Wert	7,9	8
Viskosität	1000 mPa.s	20 000 mPa.s

Vergleichsdispersion C, hergestellt entsprechend Beispiel 10, jedoch unter Zugabe der Methacrylsäure in Form der freien Säure zusammen mit dem Monomerzulauf.

Vergleichsdispersion D, hergestellt wie Vergleichsdispersion C, jedoch die Methacrylsäureeinheiten nach Abschluss der Polymerisation mit der äquivalenten Menge KOH neutralisiert.

Vergleichsdispersion E, hergestellt entsprechend Beispiel 10, jedoch allmähliche Zugabe des Kaliummethacrylats gleichzeitig mit dem Zulauf der übrigen Monomeren.

Ergebnisse:	C	D	E
Trockengehalt	51%	49%	45%
Viskosität in mPa.s	9	32	90

III. Quellverhalten von Filmen aus Dispersion nach Beispiel 10 und den Vergleichsdispersionen C, D und E

Etwa 1 mm dicke Schichten der Dispersionen werden im Trockenschrank bei 39°C zu einem 0,5 mm dicken Film eingetrocknet und danach 5 Minuten auf 140°C erhitzt. Zur Prüfung der Quellbarkeit durch Trichloräthylen werden gewogene Teilstücke der Filme bei 20°C 2 Stunden lang quellen gelassen. Andere Teilstücke werden 72 Stun-

den bei 35°C in Dibutylphthalat quellen gelassen. Dann werden die gequollenen Filme herausgenommen, von anhaftender Flüssigkeit befreit und die Gewichtszunahme in Prozent des Ausgangsgewichts ermittelt:

Dispersion	Trichlor- äthylen- Quellung	Dibutyl- phthalat- Quellung
Beispiel 10	90%	515%
Vergleichs- dispersion C	aufgelöst	gelartig gequollen, nicht messbar
Vergleichs- dispersion D	100%	gelartig gequollen, nicht messbar
Vergleichs- dispersion E	150%	835%

IV. Verfestigung von Fasergebildnen

Ein Polyestergewebe mit einem Flächengewicht von 100 g/m² aus Polyesterstapelfasern wird mit einer Dispersion bei Zimmertemperatur getränkt und mittels eines Laborfoulards auf eine Flottenaufnahme von 80 bis 100% (bezogen auf das Gewicht des Gewebes) abgequetscht. Der feuchte Gewebestreifen wird im gespannten Zustand hängend 5 Minuten bei 120°C im Umlufttrockenschrank getrocknet.

Um die Beständigkeit der Imprägnierung gegenüber den in der Chemischreinigung und in der Kochwäsche herrschenden Bedingungen zu prüfen, werden ausgewogene Probestücke des imprägnierten Gewebes in einer Laborwaschmaschine («Linitestgerät», eingetr. Warenzeichen) mit Trichloräthylen bzw. einer Waschlauge behandelt.

Prüfbedingungen:

Triwäsche:

Eine Probe von 18 × 18cm Grösse wird 80 min bei 20°C mit 125 ml Trichloräthylen bewegt, anschliessend mit 100 ml Trichloräthylen gespült und 30 min bei 80° getrocknet. Nach halbstündiger Lagerung bei Raumtemperatur wird die Probe ausgewogen. Der Gewichtsverlust wird in Prozent, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels in der eingesetzten Probe, bestimmt.

Kochwäsche:

Eine Probe von 18 × 18cm Grösse wird 10 min bei 90° mit 125 ml einer wässrigen Waschflotte, die je Liter 3 g Marseiller Seife und 2 g calc. Soda enthält, bewegt, anschliessend einmal mit 90°C heissem und einmal mit kaltem Wasser gespült und 30 min bei 90°C getrocknet. 30 min nach der Trocknung wird die Probe gewogen und der Binderverlust in Prozent, bezogen auf das Gewicht des Bindemittels in der eingesetzten Probe, bestimmt.

Ergebnisse:

	Triwasch- verlust (%)	Koch- wasch- verlust (%)
5 Dispersion gem.		
Beispiel 1	20	8
Vergleichsdispersion A	30	6
Beispiel 2	14	6
Vergleichsdispersion B	35	4
10 Beispiel 3	48	3
Beispiel 4	3	19
Beispiel 5	13	18
Beispiel 6	15	7
Beispiel 7	8	19
15 Beispiel 8	11	5
Beispiel 9	18	9
Beispiel 10	20	4
Vergleichsdispersion C	81	2,8
Vergleichsdispersion D	7	2
20 Vergleichsdispersion E	24	6
Beispiel 11	14	6

Die Vergleichsdispersionen zeigen, dass ohne Neutralisation der Carboxylgruppen des Binders polymeren (Vergleichsdispersion C) sehr hohe Binderverluste bei der Triwäsche auftreten. Durch Neutralisation werden diese Verluste erheblich herabgesetzt, während die Kochwaschverluste trotz gesteigerter Polarität des Binders nur unerheblich zunehmen. Bei nachträglicher Neutralisation (Vergleichsdispersion D) werden zwar besonders niedrige Binderverluste gefunden, jedoch zeigen die unter III beschriebenen Prüfungen eine hohe Empfindlichkeit des Films gegenüber Weichmachern an. Bei gleichmässiger Zugabe des methacrylsäuren Salzes (Vergleichsdispersion E) sind die Binderverluste höher als beim Einsatz in der Vorlage gemäss der Erfindung (Beispiel 10), jedoch bedeutend niedriger als bei nicht neutralisiertem Binderharz. Dagegen ist die Quellung im Weichmacher (siehe unter III) ungünstig hoch.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfestigen von Fasergebildnen durch Behandeln mit wässrigen Kunststoffdispersionen, die frei von formaldehydabgebenden Substanzen sind und deren Kunststoffanteil überwiegend aus Alkylestern der Acryl- oder Methacrylsäure, sowie geringen Mengen α,β -ungesättigten Carbonsäuren aufgebaut ist, und anschliessendes Trocknen, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren mit einer solchen Kunststoffdispersion durchgeführt wird, zu deren Herstellung eine Wasserphase vorgelegt wird, die 1 bis 4 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der am Aufbau der Dispersion beteiligten polymerisierbaren Verbindungen, Acryl- und/oder Methacrylsäure in Form ihrer Alkali- oder Ammoniumsalze gelöst enthält, und die übrigen Monomeren als solche oder in Form einer wässrigen Emulsion allmählich unter Polymerisationsbedingungen zu der Wasserphase, in der die Polymerisation stattfindet, zulaufen gelassen werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass eine Kunststoffdispersion mit einem Anteil der in der Salzform einpolymerisierten Acryl- bzw. Methacrylsäure von 2 bis 3 Gew.-%, bezogen auf den Kunststoffgehalt, eingesetzt wird.

3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass eine bei 25°C filmbildende Kunststoffdispersion mit einem $T_{\lambda\max}$ -Wert des dispergierten Kunststoffes unter 50°C eingesetzt wird.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass eine zu mehr als 50 Gew.-%, bezogen auf den Kunststoffanteil, aus Acrylsäurealkylestern mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest und zum übrigen Teil überwiegend aus Methacrylsäurealkylestern mit 1 bis 4 C-Atomen im Alkylrest aufgebaute Kunststoffdispersion eingesetzt wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass auf 100 Teile Fasergewicht wenigstens 10 Teile Kunststoff-Trockengewicht als wässrige Kunststoffdispersion eingesetzt werden.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass als Fasergebildete Gewebe und Faservliese aus Textilfasern oder Papier eingesetzt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass Faservliese mit einem Flächengewicht nicht über 60 g/qm zur Verfestigung eingesetzt werden.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Fasergebildete durch Imprägnieren, Besprühen, Beschichten, Pflatschen oder Bedrucken mit der Kunststoffdispersion behandelt wird.

Claims

1. Process for strengthening fibrous structures by treating them with aqueous plastics dispersions which are free from formaldehyde-releasing substances and the plastics content of which is made up predominantly of alkyl esters of acrylic or methacrylic acid and small quantities of α,β -unsaturated carboxylic acids, and subsequent drying, characterised in that the process is carried out with a plastics dispersion which is prepared by taking an aqueous phase containing 1 to 4% by weight, based on the total weight of polymerisable compounds involved in the composition of the dispersion, of acrylic and/or methacrylic acid dissolved in the form of the alkali metal salts or ammonium salts thereof, and gradually adding the other monomers, either as they are or in the form of an aqueous emulsion, under polymerisation conditions to the aqueous phase in which the polymerisation takes place.

2. Process as claimed in claim 1, characterised in that a plastics dispersion is used which contains a proportion of acrylic or methacrylic acid polymerised therein in the form of a salt of from 2 to 3% by weight, based on the plastics content.

3. Process as claimed in claims 1 and 2, characterised in that a plastics dispersion which forms a film at 25°C is used, having a $T_{\lambda\max}$ value for the dispersed plastics of below 50°C.

4. Process as claimed in claims 1 to 3, characterised in that a plastics dispersion is used which is made up of more than 50% by weight, based on the plastics content, of alkyl acrylates with 1 to 8 carbon atoms in the alkyl group, the remainder being predominantly alkyl methacrylates with 1 to 4 carbon atoms in the alkyl group.

5. Process as claimed in claims 1 to 4, characterised in that at least 10 parts of dry weight of plastics are used as the aqueous plastics dispersion for each 100 parts by weight of fibres.

6. Process as claimed in claims 1 to 5, characterised in that woven fabrics and fibre matting made from textile fibres or paper are used as the fibrous structures.

7. Process as claimed in claim 6, characterised in that fibre matting with a weight per unit area of not more than 60 g/m² is used for strengthening.

8. Process as claimed in claims 1 to 7, characterised in that the fibrous structure is treated with the plastics dispersion by impregnation, spraying, coating, padding or printing.

Revendications

1. Procédé pour la consolidation de produits en fibres par traitement par des dispersions aqueuses de matière synthétiques qui sont dépourvues de substances génératrices d'aldéhyde formique et dont la partie matière synthétique est constituée principalement d'esters alcoylliques de l'acide acrylique ou méthacrylique, ainsi que de petites quantités d'acides carboxyliques α,β -insaturés, et par séchage consécutif, caractérisé en ce que le traitement est effectué avec une dispersion de matière synthétique pour la préparation de laquelle on charge préalablement une phase aqueuse qui contient en solution 1 à 4% en poids, par rapport au poids total des composés polymérisable entrant dans la constitution de la dispersion, d'acide acrylique et/ou méthacrylique sous la forme de leurs sels alcalins ou ammoniques, et on introduit peu à peu par écoulement, dans des conditions de polymérisation, les autres monomères, tels quels ou sous forme d'une émulsion aqueuse, dans la phase aqueuse, dans laquelle a lieu la polymérisation.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise une dispersion de matière synthétique contenant, par rapport à la teneur en matière synthétique, une proportion de 2 à 3% en poids de l'acide acrylique ou méthacrylique en liaison polymère sous la forme de sel.

3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce qu'on utilise une dispersion de matière synthétique qui forme une pellicule aux alentours de 25°C et qui présente une valeur $T_{\lambda\max}$ de la matière synthétique dispersée inférieure à 50°C.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on utilise une dispersion de matière synthétique qui est compo-

sée, pour plus de 50% en poids, par rapport à la partie matière synthétique, d'esters alcoyliques d'acide acrylique comportant 1 à 8 atomes de C dans le radical alcoyle et, pour le reste, principalement d'esters alcoyliques d'acide méthacrylique comportant 1 à 4 atomes de C dans le radical alcoyle.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que pour 100 parties en poids de fibres, on utilise au moins 10 parties en poids à sec de matière synthétique sous la forme de dispersion aqueuse de matière synthétique.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on utilise, en tant que produits en fibres, des tissus et des nappes non tissées en fibres textiles ou du papier.

5 7. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce qu'on utilise des nappes de fibres non tissées, ayant un poids par unité de surface qui ne dépasse pas 60 g/m², pour le traitement de consolidation.

10 8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que les produits en fibres sont traités par la dispersion de matière synthétique par imprégnation, aspersion, enduction, placage ou impression.