



EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

 Anmeldenummer: 86102172.3

 Int. Cl.⁴: D 04 H 1/64

 Anmeldetag: 19.02.86

 Priorität: 28.02.85 DE 3507154

 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
 03.09.86 Patentblatt 86/36

 Benannte Vertragsstaaten:
 DE FR NL SE

 Anmelder: Röhm GmbH
 Kirschenallee Postfach 4242
 D-6100 Darmstadt 1(DE)

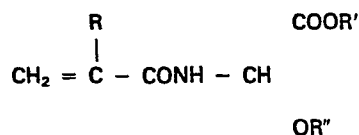
 Erfinder: Fink, Herbert, Dr. Dipl.-Chem.
 Bahnhofstrasse 39
 D-6101 Bickenbach(DE)

 Erfinder: Hübner, Klaus, Dr. Dipl.-Chem.
 Leipziger Strasse 9
 D-6105 Ober-Ramstadt(DE)

 Erfinder: Kniese, Heiner
 Weedring 5
 D-6104 Seeheim-Jugenheim(DE)

 Gebundenes textiles Flächengebilde und Verfahren zu seiner Herstellung.

 Textile Flächengebilde, beispielsweise Faservliese aus Polyesterfasern, werden erfindungsgemäß mit einer formaldehydfreien Dispersion eines Mischpolymerisats aus 80 bis 99 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylestern und gegebenenfalls Styrol, 1 bis 10 Gew.-% Acrylamidoglykolsäuremonomeren der Formel



worin R = H oder CH₃, R' und R'' gleiche oder verschiedene Alkylreste sind und bis zu 20 Gew.-% anderen Comonomeren verfestigt.

EP 0 193 107 A2

Gebundenes textiles Flächengebilde und Verfahren zu seiner
Herstellung

Gebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung gebundener
textiler Flächengebilde durch Aufbringen einer Acrylharzdis-
persion, die frei von Formaldehyd und von Formaldehyd abge-
benden Substanzen ist. Die Erfindung betrifft weiterhin die
nach dem Verfahren hergestellten textilen Flächengebilde.

10

Zur Herstellung gebundener textiler Flächengebilde, die sich
durch hohe Naßfestigkeit, sowie durch Wasser- und Waschlaugen-
beständigkeit auszeichnen, wurden bisher häufig wäßrige Acryl-
harzdispersionen eingesetzt, deren Kunststoffanteil selbst-
15 vernetzende Amid-Methylolgruppen enthielten. Beim Trocknen des
behandelten Flächengebildes konnten dabei geringe Mengen an
Formaldehyd freigesetzt werden, wogegen gesundheitliche Be-
denken bestehen. Es werden daher Bindemittel für textile
Flächengebilde gesucht, die eine für praktische Zwecke aus-
20 reichende Naßfestigkeit, Wasser- und Waschlaugenbeständigkeit
ergeben, aber beim Erhitzen keinen Formaldehyd abgeben.

Stand der Technik

25 Aus der DE-OS 32 02 122 ist es bekannt. zum Verfestigen von

BAD ORIGIN

Fasergebilden formaldehyd- und acrylnitrilfreie Acrylharz-
dispersionen aufzubringen, deren Harzkomponente aus Acryl- oder
Methacrylestern, einem geringen Anteil an Hydroxyalkylester-
von ungesättigten Carbonsäuren und gegebenenfalls geringen
5 Mengen Acryl- oder Methacrylsäure aufgebaut ist. Obwohl damit
ausgerüstete textile Flächengebilde eine höhere Naßfestigkeit
aufweisen als solche, deren Bindemittel nicht die erwähnte
Hydroxyalkylester-Komponente enthält, läßt die Naßfestigkeit
noch zu wünschen übrig. In der EP-A 19 169 sind als Bindemittel
10 für Faservliese geeignete wäßrige Dispersionen beschrieben, die
als Bindemittel ein Mischpolymerisat aus Acryl- oder Methacryl-
estern oder anderen Monomeren und 3 - 10 Gew.-% Einheiten der
Acrylamidoglykolsäure enthalten. Es handelt sich demnach um
Bindemittel, die beim Erhitzen keinen Formaldehyd abspalten. Da
15 jedoch mit diesen Bindemitteln die erwünschte Naßfestigkeit der
damit ausgerüsteten textilen Flächengebilde nicht erreicht
wird, werden in die Mischpolymerisate kleine Anteile von
N-Methylolacrylamid einpolymerisiert, wodurch die Naßfestigkeit
der ausgerüsteten Fasergebilde erhöht wird. jedoch die Gefahr
20 der Formaldehydfreisetzung erneut auftritt.

In der EP-A 96 230 sind Überzugsmittel beschrieben, die als
selbstvernetzende Bindemittel Mischpolymerisate von Acryl-
monomeren und ein Vernetzungssystem aus Acrylamido-glykolsäure-
25 methylester-methyläther und hydroxy-, carboxy- oder amido-
funktionellen Comonomeren enthalten. Beim Erhitzen treten
Kondensationsreaktionen der Monomereinheiten des genannten
Vernetzersystems ein. Es ist nicht bekannt, derartige Misch-
polymerisate als Bindemittel für textile Flächengebilde ein-
30 zusetzen.

Aufgabe und Lösung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, gebundene textile Flächengebilde mit verbesserter Naßfestigkeit herzustellen, aus deren Bindemittel beim Erhitzen kein Formaldehyd freigesetzt wird.

Die gestellte Aufgabe wird durch das Verfahren und die gebundenen textilen Flächengebilde gemäß den Patentansprüchen gelöst.

Anwendung

Die gemäß der Erfindung hergestellten gebundenen textilen Flächengebilde zeichnen sich gegenüber denen mit herkömmlichen formaldehydfreien Bindemitteln durch eine deutlich erhöhte Naßfestigkeit aus. Überraschenderweise wird eine erhebliche Verbesserung der Naßfestigkeit erzielt, wenn entsprechend den Ansprüchen 10-18 Bindemittel auf Basis von Äther-Estern einer Acrylamidoglykolsäure eingesetzt werden. Die erhöhte Naßfestigkeit hat Bedeutung in den Fällen, in denen das gebundene textile Flächengebilde bei der Herstellung, der Weiterverarbeitung oder beim Gebrauch im nassen Zustand einer mechanischen Beanspruchung ausgesetzt ist. Ein typischer Anwendungsfall ist die Herstellung von gebundenen Faservliesen auf Basis von Synthesefasern, insbesondere Polyesterfasern, die zur Herstellung von sogenannten Wegwerfwindeln gebraucht werden. Hier bilden die gebundenen Faservliese die äußere Hülle der Windel, welche einen stark saugfähigen Füllstoff umhüllt. Durch die geringe Wasseraufnahme der Synthesefasern wirkt die äußere Hülle auch dann noch verhältnismäßig trocken, wenn die umhüllte Einlage erhebliche Mengen an Flüssigkeit aufgenommen hat. Es ist jedoch von wesentlicher Bedeutung,

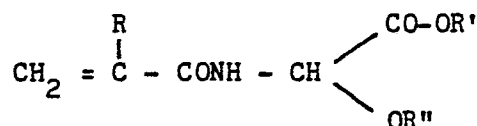
daß die äußere Hülle unter mechanischer Belastung nicht reißt und die Flüssigkeits-gesättigte Einlage freilegt.

Ausführung der Erfindung

5

Die erhöhte Naßfestigkeit der im Sinne der Erfindung gebundenen textilen Flächengebilde beruht auf den Einheiten eines Acrylamidoglykolsäure-Monomeren der Formel

10



15

als Bestandteil des in der wäßrigen Dispersion enthaltenen Mischpolymerisats. R, R' und R'' haben die im Anspruch 1 angegebene Bedeutung. Vorzugsweise ist R'' eine Alkylgruppe. R' und R'' können gleiche Alkylreste, insbesondere Methylgruppen sein. Es kommen jedoch auch andere Alkylreste mit vorzugsweise nicht mehr als 8 C-Atomen in Betracht, insbesondere

20

niedere Alkylreste mit bis zu 4 C-Atomen.

25

Die den Hauptteil des Mischpolymerisats bildenden Acryl- oder Methacrylsäurealkylester oder deren Gemisch mit Styrol werden in an sich bekannter Weise so gewählt, daß die dynamische Einfriertemperatur T_{max} nicht über 60°, vorzugsweise nicht über 20°C liegt. In typischen Fällen besteht das Mischpolymerisat zu 30 bis 60 Gew.-% aus Monomereinheiten, die harte Homopolymerisate ergeben, wie Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl-Methacrylat oder Styrol, und etwa 20 bis 70 % Acrylsäureestern von C₁₋₈-Alkanolen oder Methacrylsäureestern von C₄₋₈-Alkanolen.

30

Als weitere Monomerbestandteile kommen ungesättigte Carbonsäuren wie Acryl- oder Methacrylsäure in Betracht, die in

Mengen von etwa 1 Gew.-% die Stabilität der Dispersion verbessern. Auch vernetzende Comonomere, wie Glykoldimethacrylat, Allylmethacrylat, Methylen-bis-methacrylamid oder Butandiol-diacrylat können in geringen Mengen die Festigkeitseigenschaften des Bindemittels verbessern. Zu hohe Anteile an Vernetzungsmitteln würden allerdings den Filmbildungsvorgang stören und sind daher zu vermeiden. Weiterhin gehören zu den mitverwendbaren Comonomeren Acryl- und Methacrylnitril, Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid u.a. Hydroxyester und Amide der Acryl- oder Methacrylsäure sind in der Regel in den Mischpolymerisaten nicht enthalten.

Die Acrylharzdispersionen können nach allen gebräuchlichen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Sie können anionische, kationische oder nicht-ionische Emulgiermittel oder verträgliche Gemische davon enthalten. Sie werden zweckmäßig mit Feststoffgehalten von 50 bis 70 Gew.-% hergestellt.

Das Verfahren der Erfindung eignet sich zum Binden und Verfestigen von textilen Flächengebilden aller Art; dazu gehören Gewebe, Gewirke, Watten und insbesondere nicht gewebte Faservliese. Die Erfindung ist nicht auf bestimmte Faserarten beschränkt, jedoch werden Synthesefasern oder synthesesefaserhaltige Fasergemische grundsätzlich bevorzugt. Diese Gemische können z.B. 70 % oder mehr an Synthesefasern enthalten. Zu den in Betracht kommenden Synthesefasern zählen einerseits Fasern aus regenerierter Cellulose, wie Rayon oder Zellwolle, und insbesondere vollsynthetische Fasern, wie Polyester- oder Polypropylenfasern. Bevorzugte textile Flächengebilde sind aus 70 bis 100 Gew.-% Polyesterfasern und 0 bis 30 Gew.-% Zellwolle aufgebaut.

Verfestigung von Fasergebilden

Die Konfektionierung der Dispersion zum Verfestigen von Faser-
gebilden richtet sich nach dem Auftragsverfahren und den
5 Anforderungen, die an das Endprodukt gestellt werden. Die bei
diesen Verfahren gebräuchlichen Zusätze, wie Netzmittel,
Schaumdämpfungsmittel, Thermosensibilisierungsmittel, Weich-
machungs- und Glättmittel, Antistatika, Antimikrobiotika,
Farbstoffe, Füllstoffe, Flammenschutzmittel, Duftstoffe usw.,
10 können mitverwendet werden. Im allgemeinen werden die Dis-
persionen mit Wasser auf einen Bindemittelgehalt von 10 bis 40
Gewichtsprozent verdünnt. Die Viskosität der verdünnten Dis-
persion kann im Bereich von 10 bis 10.000 mPa.s liegen. Zum
Verfestigen von Watten, beispielsweise aus Polyester-, Poly-
15 amid- oder Polyacrylnitrilfasern, wird eine etwa 15 bis 25 %ige
Flotte aufgesprüht. Kompakte Faservliese und Nadelfilze lassen
sich gut durch Imprägnieren mit 10- bis 40 %igen Flotten und
anschließendes Abquetschen und Trocknen verfestigen. Leichte
Faservliese können auch durch Schaumimprägnierung verfestigt
20 werden; dazu setzt man der etwa 10- bis 25 %igen Dispersion
Schäummittel und Schaumstabilisatoren zu und schäumt mit Luft
bis zu einem Litergewicht von 100 bis 300 g auf. Die Impräg-
nierung wird zweckmäßig am Horizontalfoulard vorgenommen. Sehr
leichte Faservliese können durch Bedrucken mit Pasten, die 20
25 bis 40 % Binder enthalten und auf eine Viskosität von 4000 bis
8000 mPa.s eingestellt sind, partiell verfestigt werden.
Nadelfilze für hochwertige Boden- und Wandbeläge werden
bevorzugt mit angedickten, gegebenenfalls geschäumten Flotten
gepflopscht. Schließlich ist auch die Vliesverfestigung durch
30 Streichen möglich.

Die verfestigten Fasergebilde enthalten im allgemeinen zwischen 5 und 100 %, bezogen auf das Fasergewicht, an Bindemittel. Der bevorzugte Bindergehalt liegt zwischen 10 und 30 Gew.-%. Ihre günstigen anwendungstechnischen Eigenschaften erhalten die erfindungsgemäß ausgerüsteten Fasergebilde erst durch die Trocknung bei Trocknertemperaturen über 110° bis zu etwa 200°, vorzugsweise im Bereich zwischen 120 und 160°C.

Wird zusätzlich Beständigkeit des verfestigten Fasergebildes gegen organische Lösemittel gefordert, so kann man der Dispersion ein Vernetzungsmittel, beispielsweise Glyoxal, zusetzen.

BeispieleHerstellung einer erfindungsgemäß einsetzbaren Dispersion A

5 In einem mit Rührer, Thermometer und Rückflußkühler aus-
rüsteten Reaktionsgefäß werden 40 Gew.-Teile vollentsalztes
Wasser auf 80°C erhitzt und mit 0,02 Gew.-Teilen des Natrium-
salzes eines sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutyl-
phenol und 7 Mol Ethylenoxid sowie 0,04 Gew.-Teilen Ammonium-
10 peroxodisulfat versetzt. Hierzu dosiert man innerhalb von 4
Stunden eine Emulsion aus 57 Gew.-Teilen n-Butylacrylat,
39,5 Gew.-Teilen Methylmethacrylat. 3,5 Gew.-Teilen Acrylamido-
methylglykolat-methylether, 61,5 Gew.-Teilen vollentsalztem
Wasser, 1,5 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines sulfatierten
15 Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol Ethylenoxid
sowie 0,25 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat. Zur Nachpoly-
merisation hält man den Ansatz noch 2 Stunden bei 80°C. Es wird
eine stabile, koagulatfreie Dispersion mit einem Feststoff-
gehalt von ca. 50 % erhalten.

20

Herstellung einer Vergleichsdispersion B ohne Acrylamidoglykol-
säure-Monomereinheiten

25 In einem mit Rückflußkühler, Rührer und Thermometer aus-
rüsteten Polymerisationsgefäß wird eine aus 44 Gew.-Teilen
Methylmethacrylat, 56 Gew.-Teilen n-Butylacrylat, 61,5 Gew.-Teilen
vollentsalztem Wasser, 1,5 Gew.-Teilen des Natriumsalzes eines
sulfatierten Additionsproduktes aus Triisobutylphenol und 7 Mol
Ethylenoxid sowie 0,25 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat
30 bestehende Emulsion im Verlauf von 4 Stunden einer auf 80°C
erwärmten Lösung von 0,04 Gew.-Teilen Ammoniumperoxodisulfat

und 0,02 Gew.-Teilen des oben genannten Emulgators in 40 Gew.-Teilen vollentsalztem Wasser unter Rühren zugegeben. Anschließend wird die Temperatur noch 2 weitere Stunden auf 80°C gehalten. Man erhält eine stabile koagulatfreie Dispersion von ca. 50 % Feststoffgehalt.

Verfestigung von Fasergebilden und anwendungstechnische Prüfung

Zur Bestimmung des Bruchwiderstandes wird thermisch vorverfestigtes Polyestervlies mit einem Flächengewicht von ca. 18 g pro m² mit der auf ca. 25 % Trockensubstanz verdünnten Kunststoffdispersion imprägniert, überschüssige Dispersion mit dem Foulard so abgequetscht, daß eine Harzauflage von ca. 15 % erreicht wird. Das feuchte Vlies wird im Spannrahmen 5 Minuten bei 140°C getrocknet. Der Bruchwiderstand wird nach DIN 53 857, Teil 2 am trockenen Vlies (F) und am nassen Vlies (F_n) nach einer 1-stündigen Wasserlagerung mittels einer Zugprüfmaschine, die der DIN 51 221 entspricht, bestimmt.

Um die vorteilhafte Anwendbarkeit der erfindungsgemäßen Bindemittel auch auf hydrophilen Fasergebilden zu demonstrieren, wird ein Chromatographiepapier (Nr.1, Whatman) auf die gleiche Weise, wie oben für das Polyestervlies angegeben, imprägniert. Die Harzauflage beträgt ca. 30 %. Der Bruchwiderstand wird nach DIN 53 112, Blatt 1 und 2 bestimmt.

Die Ergebnisse der anwendungstechnischen Prüfung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt. Die Werte stellen Mittelwerte aus 12 Einzelbestimmungen dar.

Beispiel 1 erläutert die Erfindung unter Verwendung der Dispersion A.

Beispiel 2 ist ein Vergleichsversuch mit der Vergleichsdispersion B, die nicht nach der Lehre der Erfindung hergestellt wurde.

Beispiel 3 ist ein Vergleichsversuch gemäß der DE-OS 32 02 122.

5

Bruchwiderstand (N)

Polyestervlies

Chromatographiepapier

F

Fn

F

Fn

10

Beispiel 1

57 Teile Butylacrylat

39,5 Teile Methylmethacrylat 106 103 70 46

3,5 Teile Acrylamidomethyl-
glykolat-methylether

15

Beispiel 2

56 Teile Butylacrylat 98 88 60 24

44 Teile Methylmethacrylat

20

Beispiel 3

55,5 Teile Butylacrylat

39 Teile Methylmethacrylat 108 94 66 35

5 Teile 2-Hydroxyethyl-
acrylat

25

0,5 Teile Methacrylsäure

30

Gebundenes textiles Flächengebilde und Verfahren zu seiner Herstellung

Geänderte Patentansprüche 02 1336 Ausland

Patentansprüche

5 Patentansprüche 1-9 ohne ältere Priorität:

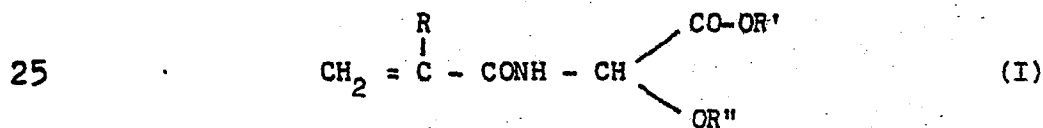
1. Verfahren zur Herstellung gebundener textiler
Flächengebilde durch Aufbringen eines Bindemittels,
enthaltend eine wäßrige Dispersion eines Mischpoly-
10 merisats aus

80 - 99 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäurealkylestern
mit 1 bis 8 C-Atomen im Alkylrest oder
deren Gemisch mit Styrol,

15 1 - 10 Gew.-% eines Acrylamidoglykolsäure-Monomeren
0 - 20 Gew.-% weiteren Comonomeren,

dadurch gekennzeichnet,

20 daß als Bindemittel eine Dispersion eines Mischpoly-
merisats eingesetzt wird, dessen Acrylamidoglykol-
säure-Einheiten sich von Monomeren der Formel I



ableiten, worin R ein Wasserstoffatom oder eine
Methylgruppe, R' ein Alkylrest und R'' ein Wasser-
stoffatom oder ein Alkylrest sind.
30

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet,
daß als textiles Flächengebilde ein Faservlies
eingesetzt wird.
- 5 3. Verfahren nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet,
daß ein ganz oder überwiegend aus Synthefasern
aufgebautes Faservlies eingesetzt wird.
- 10 4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet,
daß ein Faservlies eingesetzt wird, dessen Synthese-
faseranteil wenigstens teilweise aus Polyesterfasern
besteht.
- 15 5. Gebundenes textiles Flächengebilde, enthaltend als
Bindemittel ein Mischpolymerisat aus
- 20 80 - 99 Gew.-% Acryl- und/oder Methacrylsäurealkyl-
estern mit 1 bis 8 C-Atomen im
Alkylrest oder deren Gemisch mit Styrol,
1 - 10 Gew.-% Acrylamidoglykolsäure-Monomer der
Formel I,
0 - 20 Gew.-% weiteren Comonomeren.
- 25 6. Gebundenes textiles Flächengebilde nach Anspruch 5,
dadurch gekennzeichnet, daß es ein gebundenes nicht
gewebtes Faservlies ist.
- 30 7. Gebundenes Faservlies nach Anspruch 6, dadurch
gekennzeichnet, daß der Faseranteil überwiegend oder
ganz aus Synthefasern besteht.

8. Gebundenes Faservlies nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthesefasern überwiegend oder ganz aus Polyesterfasern bestehen.

5 9. Gebundenes Faservlies nach den Ansprüchen 7 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 40 Gew.-% des Bindemittels enthält.

Ansprüche 10-18 mit Priorität vom 28.02.85:

10

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in den Acrylamidoglykolsäure-Einheiten der Formel I R" ein Alkylrest ist.

15

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, daß als textiles Flächengebilde ein Faservlies eingesetzt wird.

20

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß ein ganz oder überwiegend aus Synthesefasern aufgebautes Faservlies eingesetzt wird.

25

13. Verfahren nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß ein Faservlies eingesetzt wird, dessen Synthesefaseranteil wenigstens teilweise aus Polyesterfasern besteht.

30

14. Gebundenes textiles Flächengebilde, enthaltend als Bindemittel ein Mischpolymerisat aus

1 - 10 Gew.-% Acrylamidoglykolsäure-Monomer der
Formel I, worin R" ein Alkylrest ist,
0 - 20 Gew.-% weiteren Comonomeren.

15. Gebundenes textiles Flächengebilde nach Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, daß es ein gebundenes nicht gewebtes Faservlies ist.
- 5 16. Gebundenes Faservlies nach Anspruch 15, dadurch gekennzeichnet, daß der Faseranteil überwiegend oder ganz aus Synthefasern besteht.
- 10 17. Gebundenes Faservlies nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, daß die Synthefasern überwiegend oder ganz aus Polyesterfasern bestehen.
- 15 18. Gebundenes Faservlies nach den Ansprüchen 16 oder 17, dadurch gekennzeichnet, daß es 10 bis 40 Gew.-% des Bindemittels enthält.

20

25

30