

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: **87116301.0**

51 Int. Cl.4: **D04H 1/58** , **D06M 1/12** ,
D06N 7/00

22 Anmeldetag: **05.11.87**

Die Bezeichnung der Erfindung wurde geändert
(Richtlinien für die Prüfung im EPA, A-III, 7.3).

30 Priorität: **20.11.86 DE 3639573**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
15.06.88 Patentblatt 88/24

64 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE FR GB IT LI NL

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

72 Erfinder: **Penzel, Erich, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 86
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: **Peterhans, Josef, Dr.**
Deichstrasse 1
D-6710 Frankenthal(DE)
Erfinder: **Peters, Karl-Clemens, Dr.**
Otto-Schmidt-Gross-Strasse 4
D-6702 Bad Duerkheim(DE)

54 **Verfahren zum Herstellen von Nadelvliesbodenbelägen.**

57 Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zum Verfestigen und Flammfestausrüsten von Nadelvliesbodenbelägen durch Behandeln der Nadelvliese mit Gemischen aus wäßrigen Dispersionen von Copolymeren, die Vinylidenchlorid und Vinylchlorid einpolymerisiert enthalten und suspendierten feinteiligen Antimonoxiden und Trocknen der behandelten Nadelvliese bei erhöhter Temperatur.

EP 0 270 842 A2

Verfahren zum Verfestigen und Flammfestausrüsten von Nadelvlies- bodenbelägen

Beschreibung

5

Es ist allgemein bekannt, daß man durch Zusätze von halogenhaltigen, organischen Substanzen eine Verminderung der Brennbarkeit von Substraten erreichen kann. Dabei ist Brom erheblich wirksamer als Chlor. Ferner ist der Synergismus zwischen Halogenverbindungen und Antimonoxid bekannt. In
10 Gegenwart von Antimonoxid kann man die Menge an Halogenverbindungen drastisch reduzieren, um die gleiche flammwidrige Ausrüstung zu erreichen. Auch Phosphorverbindungen in Verbindung mit Halogenverbindungen werden häufig zu flammfesten Ausrüstungen, insbesondere bei Textilien, verwendet. Eine ausführliche Darstellung der chemischen Prozesse beim Brand, der
15 Wirkung der verschiedenen Flammenschutzmittel im Brenngeschehen und der flammwidrigen Ausrüstung verschiedener Substrate findet man in dem Buch von J.W. Lyons "The Chemistry and Uses of Fire Retardants", New York 1970.

Für die Herstellung von schwer brennbaren Nadelvliesbodenbelägen bestehen
20 zwei Möglichkeiten: Verwendung schwer brennbarer Fasern oder Ausrüsten von Vliesstoffen aus konventionellen organischen Fasern mit Flammenschutzmitteln oder flammwidrigen Bindemitteln. Handelsübliche Bindemittel sind wäßrige Dispersionen auf Styrol-Butadien-Copolymerisat- oder Polyacrylat-Basis, wobei Bindemittel auf Basis von Butadien-Styrol-Copolymerisaten im
25 allgemeinen weniger geeignet sind, wenn man Flammwidrigkeit anstrebt. Flammhemmende Zusatzstoffe sind meist organische Halogenverbindungen, organische Phosphorverbindungen und Antimontrioxid.

Die Ausrüstung und Verfestigung von Nadelvliesbodenbelägen erfolgt meist
30 unter Vollbadimprägnierung der Vliese. Dabei wird die Dispersion verdünnt und das Nadelvlies in das Bad eingetaucht. Der Binderauftrag liegt im allgemeinen bei 20 bis 30 Gew.% (Feststoff), bezogen auf das Fasergewicht.

Flammenschutzmittel-Zusätze zur Imprägnierflotte, z.B. organische
35 Halogen-und/oder Phosphorverbindungen haben keine Bindewirkung. Ihre Zumischung zur Binderdispersion führt daher zu einer Einlagerung in das Bindemittel und damit zur Verminderung der Bindefestigkeit. Ist das Flamm-
schutzmittel im Bindemittel löslich, so wird außerdem das Bindemittel durch den Zusatz klebriger gemacht und dadurch die Verschmutzungsneigung
40 des gebundenen Vlieses erhöht.

Ist es im Bindemittel unlöslich, so führt sein im allgemeinen gegenüber dem Bindemittel unterschiedlicher Brechungsindex dazu, daß das Bindemittel nach dem Trocknen keinen klaren, transparenten, sondern - je nach Menge des Zusatzes und Schichtdicke - einen trüben bis undurchsichtigen Film bildet. Im Nadelvliesbodenbelag bewirkt dieser Effekt zumindest eine Beeinträchtigung der Brillanz, eine sogenannte Farbverschleierung. Diese kann im Prinzip dadurch vermieden werden, daß man Zusatzstoffe mit einer Korngröße verwendet, die wesentlich geringer ist als die Wellenlänge des sichtbaren Lichts. Derartig feinteilige Additive stehen aber kaum zur Verfügung.

Der dritte Nachteil fast aller gängigen halogenorganischen und mineralischen Flammenschutzadditive ist ihr relativ hohes spezifisches Gewicht, das leicht zu ihrem Absetzen in der dünnflüssigen Imprägnierflotte und zu ihrer Ablagerung auf dem Boden der Auftragswanne, in Behältern und Rohrleitungen führt.

Man hat daher schon Bindemittel verwendet, die Vinylchlorid einpolymerisiert enthalten. Ein gewisser Nachteil bei diesen Bindemitteln besteht darin, daß man mit Vinylchlorid nur relativ geringe Mengen Chlor in das Polymerisat bekommt ohne den Griff des gebundenen Vlieses zu stark zu versteifen. Copolymerisate aus Vinylchlorid und Acrylestern mit mehr als 60 bis 70 Gew.% Vinylchlorid lassen sich zudem bei Raumtemperatur nicht verfilmen. In dieser Hinsicht sind Copolymere aus Vinylidenchlorid und Acrylestern günstiger. Hier lassen sich große Mengen Chlor in das Polymerisat einbringen, ohne daß Schwierigkeiten bei der Filmbildung auftreten. Allerdings wurde beobachtet, daß die Flammenschutzwirkung nicht unbedingt mit steigender Vinylidenchloridmenge verbessert wird, da für das Brandverhalten nicht allein die Menge an Halogen von Bedeutung ist. Ferner steigt mit zunehmender Menge an Vinylidenchlorid die Neigung zur Vergilbung.

In der EP-A-0 180 868 sind Dispersionen von Copolymeren aus 10 bis 50 Gew.% Vinylidenchlorid beschrieben, die neben Acrylestern gegebenenfalls Vinylchlorid einpolymerisiert enthalten können. Die Dispersionen eignen sich als Bindemittel für Anstrichfarben und Putze. Als Bindemittel für Nadelvliesbodenbeläge sind sie ungeeignet, da es sich um unvernetzte und unvernetzbar Polymere handelt, die - sofern sie für diesen Verwendungszweck eine ausreichende Weichheit besitzen - zu einer untragbaren Schmutzanfälligkeit der Beläge beim Begehen führen würden. Durch Einpolymerisieren von vernetzend wirkenden Comonomeren, wie z.B. N-Methylol-(meth)-acrylamide, kann zudem, wie in DE 1 086 208 oder DE-AS 1 047 431 gezeigt wurde, die Reinigungsbeständigkeit von Vliesstoffen erheblich verbessert werden.

Aus der GB-PS 1 054 877 ist es bekannt, schwer entflammbare, gebundene Faservliese unter Verwendung eines Bindemittelgemisches herzustellen, das, bezogen auf die Fasern, 20 bis 200 Gew.% Polymerisate auf Basis von Acrylsäureestern und/oder Butadien, 15 bis 150 Gew.% von wenigstens 80 % ihres Gewichts Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthaltenden Mischpolymerisaten und 15 bis 150 Gew.% Antimontrioxid enthalten. Die dabei nicht als Bindemittel wirkenden Vinylidenchloridpolymerisate können bevorzugt in Pulverform eingesetzt sein. Solche Mischungen sind ungeeignet zur Herstellung von Nadelvliesbodenbelägen nach dem Verfahren der Vollbadimprägnierung. Sowohl die pulverförmigen chlorhaltigen Flammenschutzmittel als auch Antimontrioxid beeinträchtigen das Aussehen des Nadelvliesbodenbelags. Er zeigt eine Farbverschleierung von grau bis weiß, je nach zugesetzter Menge. Außerdem wird die Bindekraft durch die festen Zusätze erheblich beeinträchtigt.

15

Außerdem sind aus der US-PS 3 787 232 vernetzbare Bindemittel für die Verfestigung von Vliesstoffen und zur Ausrüstung von Textilien und Papier bekannt, die Vinylchlorid und/oder Vinylidenchlorid einpolymerisiert enthalten. Dabei werden, wie aus den Beispielen hervorgeht, Copolymere die allein Vinylchlorid einpolymerisiert enthalten, vorgezogen, wenngleich drei der Beispiele wäßrige Dispersionen von Copolymeren aus Vinylchlorid und Vinylidenchlorid betreffen. Diese Dispersionen (Beispiele III, E, F und O) sind jedoch nicht als Bindemittel für Faservliese geeignet, da diese Mischpolymerisate bei Raumtemperatur zu steif sind und die Dispersionen bei Raumtemperatur keinen zusammenhängenden Film bilden. Die Mindest-Filmbilde-Temperatur (MFT) der Dispersionen III, E, F und O, bestimmt nach DIN 53 787, betragen:

Beispiel 3,E MFT: 39°C,

Beispiel 3,F MFT: 30°C und

30 Beispiel 3,O MFT: über 50°C.

Es wurde nun gefunden, daß man Nadelvliesbodenbeläge mit Vorteil herstellen kann, indem man Nadelvliese mit wäßrigen Dispersionen von Copolymeren einer Mindest-Filmbilde-Temperatur von 5 bis 25°C aus

35

15 bis 35 % ihres Gewichts Vinylidenchlorid

10 bis 45 % ihres Gewichts Vinylchlorid

8 bis 72 % ihres Gewichts Estern der (Meth)Acrylsäure mit 1 bis

12 C-Atome enthaltenden Alkanolen oder gegebenenfalls Vinyl-

40

estern 2 bis 3 C-Atome enthaltender aliphatischer Carbonsäuren oder Gemische dieser Monomere

1 bis 7 % ihres Gewichts α,β -monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome enthaltende Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide

- 5 2 bis 5 % ihres Gewichts N-Methylol-(meth)acrylamid und/oder deren Alkylether mit 1-bis 4 C-Atomen in den Alkylgruppen,
0 bis 3 % ihres Gewichts Vinylsulfonsäure

im Gemisch mit suspendierten feinteiligen Antimonoxiden behandelt und dann bei erhöhter Temperatur trocknet.

10

Die wäßrigen Copolymer-Dispersionen können nach bekannten Verfahren der Emulsionspolymerisation z.B. mit Emulsionszulauf der Monomeren im geschlossenen Druckkessel in an sich üblicher Weise hergestellt sein. Ihre Herstellung ist nicht Gegenstand dieser Erfindung. Es können die üblichen

- 15 wasserlöslichen, radikalbildenden Polymerisationsinitiatoren, wie Alkalipersulfate, vorteilhaft in Kombination mit wasserlöslichen Reduktionsmitteln, wie Formaldehydsulfoxylat oder Natriumpyrosulfit, verwendet werden.

- 20 Als Emulgiermittel können alle für die Emulsionspolymerisation üblichen anionischen und nichtionischen Emulgatoren verwendet worden sein. Dabei enthalten die Copolymer-Dispersionen vorzugsweise eine Emulgatormenge von nur 2 bis 4 Gew.%, bezogen auf die Copolymeren, und ihr LD-Wert liegt vorzugsweise über 70 %, wobei die Oberflächenspannung vorzugsweise im

- 25 Bereich von 35 bis 55 dyn/cm liegt. Als Emulgatoren für die als Bindemittel eingesetzten Copolymer-Dispersionen werden Disulfonate allein oder zusammen mit anderen üblichen anionischen und/oder nichtionischen Emulgatoren bevorzugt. Damit hergestellte Copolymer-Dispersionen sind koagulatfrei, feinteilig und scherstabil und haben eine verhältnismäßig
30 hohe Oberflächenspannung im Bereich von 40 bis 50 dyn/cm. Als bevorzugte Disulfonate seien die Natriumsalze von Paraffindisulfonsäure und Alkyl-Diphenyletherdisulfonsäure genannt.

- Die Menge an Vinylidenchlorid beträgt 15 bis 35 Gew.%, diejenige an Vinyl-
35 chlorid 10 bis 45 Gew.%. Erst die Kombination von beiden chlorhaltigen Monomeren gibt das gewünschte flammwidrige Verhalten. Die Menge an Estern der Acrylsäure beträgt 8 bis 72 Gew.%, wobei Ethyl-, Butyl- und 2-Ethylhexylacrylat besonders bevorzugt sind. Bei den Vinylestern sind Vinylacetat und Vinylpropionat von besonderem Interesse. Ferner geeignet sind
40 Ester der Methacrylsäure mit 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkanolen. Die Menge an ungesättigten Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amid en beträgt 1 bis 7 Gew.%, vorzugsweise 3 bis 5 Gew.%. Hier sind Acrylsäure, Methacrylsäure, Acrylamid und Methacrylamid sowie Itaconsäure und deren

- Mono- und Diamide von besonderer Bedeutung. Häufig ist es zur Verbesserung der Stabilität der wäßrigen Dispersion vorteilhaft, wenn bis zu 3 Gew.% Vinylsulfonsäure - meist als Alkali-, insbesondere als Natrium-Salz - mitverwendet werden. Von den N-Methylol-(meth)acrylamiden und deren Ethern werden 2 bis 5 Gew.%, vorzugsweise 2 bis 3 Gew.%, eingesetzt. Hier werden N-Methylolacrylamid und N-Methylol-methacrylamid bevorzugt. Wichtig für die Gebrauchseigenschaften des Nadelvliesbodenbelages ist, daß das Mischpolymerisat eine Mindest-Filmbilde-Temperatur (MFT) bestimmt nach DIN 53 787 von +5 bis +25°C aufweist. Bei tieferen
- 10 Mindest-Filmbilde-Temperaturen ist zwar die Einbindung der Fasern günstig, jedoch ist die Anschmutzbarkeit des mit der Dispersion gebundenen Bodenbelags sehr hoch. Bei höheren Mindest-Filmbilde-Temperaturen des Mischpolymerisates ist zwar die Anschmutzbarkeit sehr gering, dafür ist aber die Verfestigung des Vliesstoffes, d.h. die Bindung der Fasern,
- 15 unzureichend. Ferner ist der Nadelvliesbodenbelag zu steif, so daß er besonders unter kühlen Bedingungen nach dem Abwickeln von der Rolle nicht mehr leicht zu verlegen ist. Im beanspruchten Temperaturbereich sind beide Eigenschaften gut ausgewogen, insbesondere im Bereich von 10 bis 20°C.
- 20 Zum Behandeln der Nadelvliese werden die Copolymer-Dispersionen zunächst mit in Wasser suspendierten feinteiligen Antimonoxiden gemischt, wobei das Mengenverhältnis von Copolymeren (fest) zu den suspendierten Antimonoxiden meist von 100 zu 2 bis 100 zu 15, vorzugsweise von 100 zu 5 bis 100 zu 10, beträgt. Die Antimonoxide sollen feinteilig sein; sie haben meist eine
- 25 mittlere Teilchengröße von 5 bis 50, vorzugsweise von 10 bis 20 nm. Von besonderem Interesse ist Sb₂O₅ einer mittleren Teilchengröße im Bereich von 10 bis 20 nm, wie es z.B. als handelsübliche wäßrige Sb₂O₅-Suspension (®Nyacol A 1530) einer mittleren Teilchengröße (Teilchendurchmesser) von 14 bis 15 nm zur Verfügung steht. Mit einem derartigen Gemisch wird das
- 30 Nadelvlies behandelt, z.B. hindurchgeführt oder rückseitig imprägniert und das behandelte Nadelvlies dann bei erhöhter Temperatur, meist im Bereich von 100 bis 150°C, vorzugsweise von 110 bis 130°C, in an sich üblicher Weise getrocknet.
- 35 Als Nadelvliese werden bei dem neuen Verfahren die für die Herstellung von Nadelvlies-Bodenbelägen üblichen genadelten Vliese eingesetzt, die meist eine Dicke von 0,3 bis 1,0 cm, ein Flächengewicht von 300 bis 2000 g/m² und eine Nadelung von 100 bis 500/cm² aufweisen. Sie bestehen im allgemeinen aus Stapelfasern aus Polyamiden oder Polypropylen mit einer
- 40 Stapellänge von 5 bis 12 cm. Fasereinbindung, Schmutzresistenz und Aussehen der erfindungsgemäß hergestellten Nadelvliesbodenbeläge sind den

entsprechenden Eigenschaften von Nadelvliesbodenbelägen, die mit handelsüblichen Bindemitteln verfestigt wurden, oft überlegen. Darüber hinaus sind die erfindungsgemäß hergestellten Nadelvliesbodenbeläge flammwidrig.

5

Zur Prüfung der Eigenschaften der erfindungsgemäß verfestigten Nadelvliesbodenbeläge wurden folgende Untersuchungen durchgeführt:

Die Brennbarkeit der gebundenen Nadelvliesbodenbeläge wird nach DIN 75 200
10 bestimmt (die entsprechende US-Vorschrift ist die MVSS 302). Dabei wird die Geschwindigkeit gemessen, in der eine 250 mm lange Probe abbrennt. Flammwidrig ausgerüstete Proben haben eine niedrige Brenngeschwindigkeit.

Die Fasereinbindung wird mit dem Tretradversuch nach Lisson gemäß dem
15 DIN-Entwurf 54 322 geprüft. Bei Nadelvliesbodenbelägen aus Polypropylenfasern wird das in dem DIN-Entwurf beschriebene Wellenprofil der Tretradfüße verwendet. Abweichend von dem DIN-Entwurf wurden Nadelvliesbodenbeläge aus Polyamidfasern mit dem aggressiveren Pyramidenprofil
20 beendet. Abweichend von dem DIN-Entwurf erfolgt die Beurteilung der Oberfläche optisch, wobei die Veränderung der Oberfläche mit Standards verglichen und benotet wird. Dabei bedeutet 1 sehr gut und 5 sehr schlecht.

25 Um die Anschmutzbarkeit zu prüfen, werden die Bodenbeläge in einem viel begangenen Korridor ausgelegt. Die Beläge werden wöchentlich mit dem Staubsauger trocken gereinigt. Nach drei Wochen wird die Verschmutzung beurteilt. Es erfolgt eine Benotung durch Vergleich mit Standards. Die Note 1 bedeutet sehr gut, die Note 5 sehr schlecht.

30

An einem in Brillant-tiefblau gefärbten Nadelvliesbodenbelag wird beurteilt, ob durch die Vollbadimprägnierung ein Grauschleier entstanden ist. Kann kein Grauschleier festgestellt werden, wird die Note 1 gleich sehr gut, vergeben. Die Notenskala reicht bis 3.

35

Beim Reiben eines verfestigten Nadelvliesbodenbelags mit einem Metallstift kann der Binder an der Oberfläche beschädigt werden. Erkennbar wird dies an entstehenden hellen Strichen. Dieser Vorgang wird als "Schreiben" bezeichnet und ist besonders kritisch bei Vliesen aus Polypropylen. Wird
40 kein Schreiben beobachtet, so wird die Note 1 (sehr gut) vergeben. Die Notenskala endet mit 5.

Beispiel 1 und die Vergleichsbeispiele A bis D sollen zeigen, daß Copolymere aus Vinylidenchlorid und Vinylchlorid in der Flammfestausrüstung sich günstiger verhalten als solche Copolymere, die jeweils nur eines dieser Monomeren einpolymerisiert enthalten.

5

Beispiel 1

Die Herstellung der wäßrigen Dispersion erfolgt in einem druckfesten Polymerisationskessel mit einem Volumen von 50 l, ausgerüstet mit

10 Heiz- und Kühlmantel, einem Blattrührer, einem Zulaufkessel von 50 l Inhalt und einem Zulaufgefäß von 4 l Inhalt. In den Kessel werden als Vorlage eingebracht: 10,0 kg Wasser, 0,08 kg Natriumperoxidisulfat, 0,1 kg einer 40 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von C₁₄-Paraffinsulfonsäure und 1,67 kg von Zulauf I.

15

Zulauf I ist eine wäßrige Emulsion aus 9,3 kg Wasser, 5 kg Vinylidenchlorid, 5 kg Vinylchlorid, 9 kg n-Butylacrylat, 0,6 kg Acrylsäure, 2,67 kg einer 15 %igen wäßrigen Lösung von N-Methylolmethacrylamid, 0,4 kg einer 25-%igen wäßrigen Lösung des 20 Natriumsalzes der Vinylsulfonsäure, 0,1 kg Natriumpyrophosphat und 0,01 kg Ascorbinsäure, emulgiert mit 1,33 kg einer 45 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von C₁₂-Alkyl-Diphenyletherdisulfonsäure.

Zulauf II ist eine Lösung von 0,1 kg Natriumperoxidisulfat in 1 kg Wasser.

25

Man heizt das Reaktionsgefäß auf 70°C auf und beginnt bei 45°C mit dem kontinuierlichen Zuführen der Zuläufe I und II, die innerhalb von 4 Stunden zugegeben werden. Anschließend wird das Reaktionsgemisch weitere 3 Stunden auf 70°C gehalten, mit Stickstoff gespült und gekühlt. Der 30 Feststoffgehalt beträgt 45,6 %, der LD-Wert 88 %, die OSP 43,0 dyn/cm und die MFT 8°C.

Vergleichsbeispiel A

35 Es wird wie in Beispiel 1 angegeben gearbeitet, jedoch Vinylidenchlorid durch die entsprechende molare Menge an zusätzlichem Vinylchlorid ersetzt.

Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 44,8 %, der LD-Wert 81 %, die OSP 43,8 dyn/cm und die MFT 8°C.

40

Vergleichsbeispiel B

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch das Vinylchlorid durch die entsprechende molare Menge an zusätzlichem Vinylidenchlorid. Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 46,0 %, der LD-Wert 92 %, die OSP 40,0 dyn/cm und die MFT 10°C.

Vergleichsbeispiel C

10 Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch bei gleicher Chlormenge Vinylidenchlorid durch Vinylchlorid. Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 45,5 %, der LD-Wert 76 %, die OSP 40,0 dyn/cm und die MFT 25°C.

15 Vergleichsbeispiel D

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, ersetzt jedoch bei gleicher Chlormenge Vinylchlorid durch Vinylidenchlorid. Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 46,1 %, der LD-Wert 90 %, die OSP 46,6 dyn/cm und die MFT <2°C.

Alle Dispersionen werden mit 8 Gew. % (fest/fest) einer handelsüblichen wäßrigen Sb₂O₅-Suspension (mittlere Teilchengröße 14 bis 15 nm) gemischt und mit dem Gemisch ein 6 mm dickes Nadelvlies aus Polyamid behandelt unter Hindurchführen des Vlieses und Abquetschen. Die so behandelten Vliese werden 0,5 Stunden bei 120°C getrocknet und dann ihre Brennbarkeit nach DIN 75 200 bestimmt. Die Ergebnisse der Brennversuche zeigt Tabelle 1.

30 Beispiel 2

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben. Die Vorlage hat die dort angegebene Zusammensetzung, Zulauf I hingegen besteht aus 5,9 kg Wasser, 6 kg Vinylidenchlorid, 2,6 kg Vinylchlorid, 10 kg Ethylacrylat, 0,4 kg Methacrylamid, 6,67 kg einer 15 %igen wäßrigen Lösung von N-Methylolmethacrylamid, 0,4 kg einer 25 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes der Vinylsulfonsäure, 0,1 kg Natriumpyrophosphat und 0,01 kg Ascorbinsäure emulgiert mit 1,33 kg einer 45 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes von C₁₂-Alkyldiphenyletherdisulfonsäure. Zulauf II hat die gleiche Zusammensetzung wie in Beispiel 1. Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 45,6 %, der LD-Wert 51 %, die OSP 36,8 dyn/cm und die MFT 19°C.

Beispiel 3

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch bei Zulauf I folgende Monomerenmischung ein: 4 kg Vinylidenchlorid, 4 kg Vinylchlorid, 5 11 kg iso-Butylacrylat, 0,5 kg Methacrylsäure und 1 kg einer 48 %igen wäßrigen Lösung von N-Methylolacrylamid. Der Festgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 45,0 %, der LD-Wert 89 %, die OSP 50,3 dym/cm und die MFT 20°C.

10 Beispiel 4

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, setzt jedoch bei Zulauf I folgende Monomerenmischung ein: 4 kg Vinylidenchlorid, 9 kg Vinylchlorid, 6 kg 2-Ethylhexylacrylat, 0,2 kg Acrylamid, 0,4 kg Acrylsäure und 2,67 kg 15 einer 15 %igen wäßrigen N-Methylolmethacrylamid-Lösung.

Der Feststoffgehalt der Copolymer-Dispersion beträgt 45,7 %, der LD-Wert 92 %, die OSP 45,6 dyn/cm und die MFT 18°C.

20 Beispiel 5

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben. Die Vorlage besteht jedoch aus 11,8 kg Wasser, 0,051 kg Natriumperoxidisulfat und 0,087 kg einer 35 %igen wäßrigen Lösung des Natriumsalzes des Schwefelsäurehalbesters von mit 25 25 Mol Ethylenoxid umgesetztem para-Isocetylphenol. Zulauf I besteht aus 12,54 kg Wasser, 3,28 kg Vinylidenchlorid, 3,28 kg Vinylchlorid, 6,56 kg n-Butylacrylat, 6,56 kg Vinylpropionat, 0,308 kg Acrylsäure und 3,414 kg einer 15 %igen wäßrigen Lösung von N-Methylolmethacrylamid, emulgiert mit 1,365 kg einer 45 %igen Lösung des Natriumsalzes von C₁₂-Alkyldiphenyl- 30 etherdisulfonsäure. Zulauf II besteht aus einer Lösung von 0,133 kg Natriumperoxidisulfat in 1,28 kg Wasser.

Der Feststoffgehalt beträgt 42,4 %, der LD-Wert 91 %, die OSP 43,1 dyn/cm und die MFT 5°C.

35

Das Ergebnis der Brennversuche und die Beurteilung der Verfestigung ist in Tabelle 2 angegeben. Es wurden hier außerdem noch zwei Vergleichsbeispiele aufgenommen: Vergleichsbeispiel E ist eine handelsübliche 50 %ige wäßrige Dispersion eines Copolymerisats aus 40 Teilen Butadien und 60 Teilen

40 Styrol, Vergleichsbeispiel F ist eine handelsübliche 40 %ige Dispersion eines Copolymerisates vorwiegend aus Acrylsäurebutylester und Acrylnitril.

Tabelle 1: Ergebnis der Brennversuche

Versuchs- bez.	Zusammensetzung der Polymeren in Gew. %				Cl-Menge der Polymeren		Auftrag auf Fasern		Brenngeschwin- digkeit
	VDC	VC	BA	AS	MAMol	Gew. %	Gew. %	mm/min*	
1	25	25	45	3	2	32,5	23,0	10/13	
A	-	41,25	53,75	3	2	23,5	24,2	24/20	
B	63,5	-	31,5	3	2	46,4	23,2	26/31	
C	-	57,5	37,5	3	2	32,6	27,1	22/15	
D	44,25	-	50,75	3	2	32,4	24,5	40/46	

* Doppelbestimmung

Tabelle 2: Ergebnis der Brennversuche und Beurteilung der Verfestigung

Bsp.	Faserart	Sb ₂ O ₅ f/f	Auftrag auf Fasern	Brennge- schwindigkeit mm/min*	Faserein- bindung nach Lisson	Anschmutz- barkeit	Schreiben	Grau- schleier
		Gew. %	Gew. %					
2	Polypropylen	8,5	23,6	13/13	3	2	3	2-3
3	Polypropylen	8,5	26,7	13/13	3	3	2	2
4	Polyamid	8,5	24,6	15/15	1-2	3-4	2	1-2
5	Polypropylen	5,6	29,1	17,7**	2-3	2-3	2-3	2
5	Polyamid	5,6	29,5	19,0**	2	3	-	-
E	Polyamid	-	26,2	39/35	2-3	3	-	-
F	Polyamid	-	25,3	40/35	2-3	3	-	-

* Doppelbestimmung

** Mittelwert aus 5 Bestimmungen

Patentansprüche

1. Verfahren zum Verfestigen und Flammfestausrüsten von Nadelvliesbodenbelägen durch Behandeln der Nadelvliese mit wäßrigen Dispersionen von Copolymeren einer Mindest-Filmbilde-Temperatur von 5 bis 25°C aus
- 5
- 15 bis 35 % ihres Gewichts Vinylidenchlorid
10 bis 45 % ihres Gewichts Vinylchlorid
8 bis 72 % ihres Gewichts Estern der (Meth)Acrylsäure mit 1 bis 12 C-Atome enthaltenden Alkanolen oder Vinylestern 2 bis 3 C-Atome enthaltender aliphatischer Carbonsäuren oder Gemische dieser Monomeren
- 10
- 1 bis 7 % ihres Gewichts α,β -monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome enthaltenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide
- 15
- 2 bis 5 % ihres Gewichts N-Methylol-(meth)acrylamid und/oder deren Alkylether mit 1 bis 4 C-Atomen in den Alkylgruppen,
0 bis 3 % ihres Gewichts Vinylsulfonsäure
- 20
- im Gemisch mit suspendierten feinteiligen Antimonoxiden und Trocknen der behandelten Nadelvliese bei erhöhter Temperatur.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Mindest-Filmbilde-Temperatur der Copolymeren 10 bis 20°C beträgt.
- 25
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Mengenverhältnis von Copolymeren der wäßrigen Dispersionen zu den suspendierten Antimonoxiden von 2 bis 15 %, bezogen auf Polymerisat, beträgt.
- 30
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß als fein suspendiertes Antimonoxid Sb_2O_5 einer Teilchengröße von 5 bis 50 nm eingesetzt wird.
- 35
5. Verfestigte und flammfest ausgerüstete Nadelvliesbodenbeläge hergestellt nach dem Verfahren der Ansprüche 1 bis 4.