

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 88112928.2

51 Int. Cl.4: **D06M 15/21 , D06M 15/29 ,  
D06M 15/693**

22 Anmeldetag: 09.08.88

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

30 Priorität: 14.08.87 DE 3727181

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.03.89 Patentblatt 89/11

84 Benannte Vertragsstaaten:  
AT DE FR GB IT NL SE

71 Anmelder: **WACKER-CHEMIE GMBH**  
**Prinzregentenstrasse 22**  
**D-8000 München 22(DE)**

72 Erfinder: **Schilling, Bernd, Dr., Dipl.-Chem**  
**Schopenhauerweg 10**  
**D-8263 Burghausen(DE)**  
Erfinder: **Brink, Gerhard, Dr., Dipl.-Chem.**  
**In den Grüben Nr. 131/32**  
**D-8263 Burghausen(DE)**  
Erfinder: **Harder, Ingo, Dr., Dipl.-Chem.**  
**Kollmünzerstrasse 21 a**  
**D-8261 Mehring/Öd(DE)**  
Erfinder: **Wiest, Hubert, Dr., Dipl.-Chem.**  
**Wettersteinstrasse 26**  
**D-8023 Pullach(DE)**

54 **Bindemittel für textile Fasergebilde.**

57 Bindemittel zur Verfestigung textiler Fasergebilde auf der Basis von wäßrigen selbstvernetzenden Vinylesterdispersionen mit reduziertem beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt. Der Gehalt an freiem Formaldehyd in der Dispersion wird dabei durch partielle oder vollständige Substitution der vernetzend wirkenden N-Methylolgruppen-haltigen Comonomeren durch Vinylalkoxysilane als Vernetzer erreicht. Mit diesen formaldehydfreien Bindesystemen behandelte non-wovens zeichnen sich durch hohe Festigkeitswerte und hervorragende Lösungsmittelbeständigkeit aus.

**EP 0 306 716 A2**

## Verwendung von selbstvernetzenden Vinylesterdispersionen mit reduziertem beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde

Die Erfindung betrifft selbstvernetzende Vinylesterdispersionen, die als vernetzende Komponente Silanolalkoxy- und/oder Silanoloxy-funktionelle Comonomere, gegebenenfalls in Kombination mit ethylenisch ungesättigten N-Methylolamid- und/oder N-Methyloletheramid-Comonomeren enthalten.

Die Verwendung von selbstvernetzenden Vinylesterdispersionen bei der Herstellung von Vliesstoffen -  
 5 den sogenannten non-wovens - ist bekannt. Selbstvernetzende polymere Binder erhöhen die Naß- und  
 Trockenfestigkeit bei mechanischer Beanspruchung und verbessern die Reinigungsbeständigkeit gegenüber  
 Wasser und Lösungsmitteln. Bei den in der Praxis eingesetzten Vernetzern handelt es sich vorwiegend um  
 N-Methylolgruppenhaltige Monomere; wie N-Methylolderivate ungesättigter organischer Säureamide (N-  
 10 Methylol-acrylamid) oder deren Ether (N-(iso-butoxy-methyl)-acrylamid). Bei Verwendung dieser Verbindun-  
 gen als Vernetzer liegen in der Dispersion freie Methylolgruppen vor bzw. werden diese durch Hydrolyse  
 der Derivate im wäßrigen Medium gebildet. N-Methylolverbindungen spalten im wäßrigen Milieu Formaldehyd  
 ab, wobei allerdings das Gleichgewicht stark auf der Seite der unzersetzten N-Methylolgruppe liegt.  
 Wäßrige Dispersionen selbst vernetzender N-Methylol-gruppenhaltiger Copolymere enthalten daher stets  
 15 Formaldehyd, wenn auch nur in geringen Mengen. Aufgrund der seit längerem diskutierten toxikologischen  
 Bedenken gegenüber Formaldehyd und der Auflage, daß für Vliesstoffe im Sanitär- und Hygienebereich nur  
 formaldehydfreie Kunststoffdispersionssysteme verwendet werden dürfen, besteht die Notwendigkeit, den  
 Formaldehydgehalt in selbstvernetzenden Polymer-Dispersionen zu reduzieren bzw. formaldehydfreie  
 selbstvernetzende Polymer-Dispersionen zur Verfügung zu stellen.

Aus der Fachliteratur sind verschiedene Wege zur Reduzierung des Formaldehydhaltes bzw. zur  
 20 Herstellung formaldehydfreier Bindemittel für non-wovens bekannt.

In der DE-A1 32 02 122 (US-A 4,476,182) werden formaldehydfreie Acrylesterdispersionen mit  
 Hydroxyl- und Carboxylgruppen beschrieben. Die mit diesen Systemen verfestigten Faservliese weisen  
 zwar gute mechanische Werte auf, doch ist die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln nicht  
 ausreichend, so daß zur Erzielung guter Reinigungsbeständigkeit Vernetzungsmittel wie beispielsweise  
 25 Glyoxal zugesetzt werden müssen.

In der DE-A1 33 28 456 (EP-A1 143 175) werden formaldehydfreie, vernetzbare Polymersysteme mit  
 Vernetzerkomponenten auf Basis von N-Methylolamid- und/oder N-Methyloletheramidgruppen beansprucht.  
 Die Formaldehydreduktion wird hier durch Zusatz eines Formaldehydakzeptors auf Basis cyclischer  
 Harnstoffe wie beispielsweise Ethylenharnstoff, der entstehenden freien Formaldehyd bindet, erreicht. Der  
 30 Nachteil dieser Vorgehensweise besteht darin, daß durch den Zusatz wasserlöslicher organischer Substan-  
 zen speziell die Naßfestigkeitswerte der gebundenen Vliesstoffe herabgesetzt werden und nach wie vor  
 Formaldehyd, wenn auch in gebundener Form, vorliegt, der beispielsweise bei thermischer Belastung  
 freigesetzt werden kann.

Ein der DE-A1 33 28 456 analoger Weg mit den eben erwähnten Nachteilen wird in der EP-B1 80 635  
 35 beschritten. Hier wird der Dispersion Harnstoff als Formaldehydfänger zugesetzt.

Ein weiteres Verfahren zur Reduktion des Gehalts an freiem Formaldehyd in der Binderdispersion wird  
 in der EP-A3 121 864 (US-A 4,449,978) beansprucht. Hier wird die Formaldehydemission durch den  
 Austausch von N-Methylolacrylamid-Einheiten durch Acrylamideinheiten reduziert. Formaldehydfreie Disper-  
 sionen sind mit diesem Vorgehen nicht zu erhalten, vor allem aber werden durch diese Substitution die  
 40 Festigkeitseigenschaften und die Reinigungsbeständigkeit der mit diesem Binder behandelten Vliese stark  
 reduziert.

Formaldehydfreie Acrylesterdispersionen werden in der EP-A2 193 107 beansprucht. Als Vernetzerkom-  
 ponenten werden hier Derivate der Acrylamidoglykolsäure mit (Meth)acrylsäureester copolymerisiert. Die  
 mit diesen Dispersionen verfestigten Faservliese zeichnen sich zwar durch hohe Naßfestigkeit sowie durch  
 45 hohe Wasser- und Waschlaugebeständigkeit aus; die Beständigkeit gegenüber organischen Lösungsmitteln  
 ist aber auch hier unbefriedigend - zusätzliche Vernetzungsmittel müssen in die Dispersion eingebracht  
 werden.

Die EP-A2 184 153 beschreibt formaldehydfreie Binder für non-wovens auf der Basis von Copolymeren,  
 die ungesättigte Dicarbonsäuren und (Meth)acrylamid als vernetzbare Comonomere enthalten. Die damit  
 50 verfestigten Faservliese haben wegen der fehlenden Selbstvernetzbarkeit ungenügende mechanische Fe-  
 stigkeitswerte und eine schlechte Lösungsmittelbeständigkeit.

Die beschriebenen Verfahren zeigen, daß es zwar prinzipiell möglich ist, formaldehydfreie bzw.  
 formaldehydreduzierte Bindemittelsysteme zur Verfestigung von non-wovens zur Verfügung zu stellen,  
 wobei aber die Festigkeitswerte und speziell die Lösungsmittelbeständigkeit, vor allem bei vollständiger

Substitution, noch nicht das Niveau der Bindersysteme mit N-Methylolaminen erreichen.

Es bestand daher die Aufgabe, vernetzbare vor allem Vinylester enthaltende wäßrige Copolymerdispersionen als Bindemittel für non-wovens, mit stark reduzierten bzw. ohne Gehalt an freiem Formaldehyd, zu entwickeln, die verfestigte Faservliese mit guten mechanischen werten und Lösungsmittelbeständigkeiten ergeben.

Überraschenderweise ist die Aufgabe dadurch gelöst worden, daß die vernetzend wirkenden Monomeren mit N-Methylolamid- bzw. N-Methyloletheramidgruppen partiell oder vollständig durch Silanolalkoxygruppen bzw. Silanoloxygruppen enthaltende Monomere substituiert worden sind.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen mit reduziertem, beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde auf der Basis von Copolymeren folgender Zusammensetzung:

a) 40 - 99 Gew.% Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen,

b) 1 - 6 Gew.% Vinyltrialkoxo und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen,

c) 0 - 40 Gew.% Ethylen,

d) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen,

e) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren,

f) 0 - 5 Gew.% Amide, N-Alkylamide und/oder N-Alkoxyalkylamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,

g) 0 - 1 Gew.% mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen.

Die Gewichtsmengen sind auf das Gesamtgewicht des Copolymeren bezogen, die einzelnen Anteile ergänzen sich insgesamt auf 100 Gew.%.  
 Als Komponenten a) können z. B. Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylisobutyrat, Vinyl-2-ethylhexanoat, Vinylversat, Vinylaurat, vorzugsweise Vinylacetat eingesetzt werden. Für harte Bindersysteme wird a) vorzugsweise zu 70 bis 98 Gew.%, für weiche Bindersysteme vorzugsweise zu 40 bis 80 Gew.% eingesetzt.

Die in Mengen von 1 - 6 Gew.% eingesetzte Komponente b) enthält als Alkylrest bevorzugt Methyl-, als Alkoxyrest bevorzugt Methoxy-, Ethoxy-, Methoxyethylen-, Ethoxyethylen-, Methoxypropylenglykolether-, Ethoxypropylenglykoletherreste. Insbesondere werden Vinyltrimethoxysilan und Vinyltriethoxysilan verwendet. Vorzugsweise wird b) in Mengen von 1 - 4 Gew.% einpolymerisiert.

Komponente c), Ethylen wird vorzugsweise in weichen Bindersystemen zu 5 bis 35 Gew.% eingesetzt.

Als Komponente d) wird bevorzugt Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Hydroxypropylmethacrylat und Hydroxymethacrylat eingesetzt. Vorzugsweise wird d) zu 0 - 7,5 Gew.% einpolymerisiert.

Komponenten e) umfaßt vorzugsweise Monocarbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und ethylenisch ungesättigte Dicarbonsäuren und deren Halbestere, wie Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure. Der bevorzugte Gehalt an e) im Polymeren beträgt 0 bis 5 Gew.%.  
 Als Komponente f) sind Acrylamid, N-Methylolacrylamid und N-(iso-Butoxy-methyl)-acrylamid bevorzugt; vorzugsweise wird f) in Mengen von 0,5 bis 2,5 Gew.% eingesetzt. Insbesondere enthalten formaldehydfreie Polymerdispersionen keine Komponente f).

Als Komponente g) werden vorzugsweise di- und trifunktionelle ungesättigte Verbindungen wie Allylmethacrylat, Divinyladipat und Triallylcyanurat eingesetzt. Vorzugsweise wird g) bis zu 0,75 Gew.% eingesetzt.

Trotz der hohen Reaktivität der Silanoloxy- bzw. Silanolalkoxygruppen sind die, die erfindungsgemäßen Copolymeren enthaltenden Dispersionen koagulatfrei und haben einen niedrigen Vorvernetzungsgrad und dementsprechend hohe Lagerungsstabilität. Überraschenderweise erhält man bei Verwendung von Vinylsilanen einen sehr hohen Grad an Selbstvernetzung, der sogar den von N-Methylolamidhaltigen Copolymeren übertrifft, so daß man bei wesentlich niederen Gehalten als mit N-Methylolamidhaltigen Comonomeren extrem hohe Vernetzungsgrade und dementsprechend gute Werte bezüglich der mechanischen Festigkeit und Lösungsmittelbeständigkeit erhält. Dies macht die weitgehende bzw. vollständige Substitution von N-Methylolamidhaltigen Comonomeren durch Vinylsilaneinheiten erst möglich. Ein weiterer Vorteil ist die wesentlich mildere Vernetzungstemperatur von Vinylsilanen verglichen mit den üblichen selbstvernetzenden Comonomeren, die eine erhebliche Erniedrigung der thermischen Belastung bei Vernetzung und Trocknung der Faservliese bewirkt. Schließlich läßt sich bei Substitution von N-Methylolamid-Comonomeren durch Vinylsilane aufgrund der vorteilhafteren Copolymerisationsparameter bei non-woven-Binder auf Vinylacetatbasis die Polymerisation unter wesentlich wirtschaftlicheren Bedingungen durchführen.

Für das breite Anwendungsspektrum der durch vernetzende Bindemittelsysteme verfestigten Faservliese werden an die Härte der Polymersysteme, was dem Fachmann unter "hartem und weichem Griff" bekannt ist und in direkter Korrelation zur sogenannten Glasübergangstemperatur der verwendeten Grund-

polymere steht, unterschiedliche Anforderungen gestellt. So sind beispielsweise zur Verfestigung von Wattenvliesen und Polyestervliesen für Dachbahnenbeschichtungen harte Polymersysteme erwünscht, was durch Verwendung hoher Vinylacetatmengen für die Copolymeren erreicht werden kann. Weiche Systeme sind erwünscht für die Herstellung von Vliesstoffen für den Hygienesektor wie beispielsweise Putztücher und Windeln, was durch Verwendung von Copolymersystemen mit Glasübergangstemperaturen  $< 0^{\circ}\text{C}$  erreicht werden kann. Dies ist beispielsweise möglich mit Vinylestern von Carbonsäure mit  $> \text{C}_4$  wie Vinylversat und Vinylaurat als Hauptcopolymerkomponente oder durch Copolymerisation von Ethylen mit Vinylestern von Carbonsäuren mit  $< \text{C}_4$ .

Die erfindungsgemäß beanspruchten Vinylestercopolymerisationsdispersionen können nach den üblichen Verfahren der Emulsionspolymerisation hergestellt werden. Die Monomeren können zu Beginn der Polymerisation im wäßrigen Dispergiermittel vorgelegt werden; sie können aber auch teilweise oder völlig im Verlauf der Polymerisation zudosiert werden. Die eingesetzten Dispergiermittel können alle üblicherweise bei der Emulsionspolymerisation verwendeten Emulgatoren und Schutzkolloide sein. Es können Gemische aus Schutzkolloiden und Emulgatoren, aber auch Schutzkolloid und Emulgator jeweils allein eingesetzt werden. An Emulgatoren können anionische, kationische und nichtionische eingesetzt werden. Die Polymerisation kann in einem Temperaturbereich von  $0$  bis  $100^{\circ}\text{C}$  unter Verwendung von in der Emulsionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen Radikale bildender Katalysatoren, gegebenenfalls zusammen mit Reduktionsmittel, durchgeführt werden. Der Feststoffgehalt der Dispersionen beträgt 45 bis 60 Gew.%.  
 10  
 15

Mit den erfindungsgemäß beanspruchten Comonomerzusammensetzungen mit einpolymerisierten Vinylsilaneinheiten lassen sich nach der Applikation und Trocknung verfestigte Faservliese mit guten mechanischen Eigenschaften und Lösungsmittelbeständigkeiten herstellen. Gegenüber den herkömmlichen Polymerzusammensetzungen mit beispielsweise N-Methylolacrylamideinheiten weisen sie nicht nur den Vorteil der Formaldehydfreiheit auf, sondern aufgrund der mildereren Vernetzungsbedingungen über die Silanolkondensation - die Vernetzung findet bei der Verfilmung auch schon bei niedrigen Temperaturen um  $50^{\circ}\text{C}$  statt - können schonendere Trocknungsbedingungen bei der Vliesverfestigung gewählt werden, was die in der Praxis unerwünschte Vergilbung der Vliese durch die bisher übliche hohe thermische Belastung für die Vernetzung und Trocknung herabsetzt.  
 20  
 25

Das Aufbringen der Bindemittel auf die Vliese kann in an sich üblicher Weise durch Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen, Pflatschen oder Bedrucken erfolgen. Nach Abquetschen des Bindemittels wird das imprägnierte Vlies bei  $100 - 150^{\circ}\text{C}$  getrocknet. Der Bindemittelgehalt auf dem getrockneten und getemperten Vlies beträgt in der Regel 20 - 40 Gew.%.  
 30

Beispiel 1:  
 35

Bestimmung des Vernetzungsgrades der getemperten Filme

Die getemperten Filme werden 6 h in Ethylacetat auf Rückfluß erhitzt. Danach wird das Ethylacetat abgedampft und der verbleibende Rückstand ausgewogen.  
 40  
 45  
 50  
 55

5

10

15

20

Vernetzungsgrad: Anteil des unlöslichen Rückstands, bezogen auf die Gesamteinwaage in Ethylacetat.	
Copolymere	Vernetzungsgrad
96 % VAc 4 % NMA	92 %
98 % VAc 2 % ViSi	96 %
96 % VAc 4 % ViSi	98,5 %
98 % VAc 1 % NMA 1 % ViSi	96 %
VAc: Vinylacetat NMA: N-Methylolacrylamid ViSi: Vinyltrimethoxysilan	

25 Beispiel 2:

30 Lösungsmittelbeständigkeit der vernetzten Binder

35 Vliese aus Zellwolle und Polyester werden mit den die unten beschriebenen Copolymeren enthaltenden Dispersionen verfestigt. Der Bindemittelauftrag beträgt 30 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von Faser und Binder. Die Höchstzugkräfte (N) werden in trockenem und nassem Zustand in Wasser und Perchlorethylen bestimmt.

40

45

50

55

Beispiel 2

Zellwollvlies

Polyestervlies

Copolymerzusammensetzung	Original	1 min. H <sub>2</sub> O		Original	1 min. H <sub>2</sub> O	
		Per trocken	Per naß		Per trocken	Per naß

Harte Bindersysteme

VAC 96 %	17	7	17	8	14	11	16	7
NMA 4 %								

VAC 98 %								
NMA 1 %	20	8	17	8	12	8	16	7
Visi 1 %								

VAC 97 %								
HEA 1 %	14	6	17	7	11	7	14	7
Visi 2 %								

Weiche Bindersysteme

VAC 71 %								
E 25 %	13	8	11	2	15	11	14	1,5
NMA 4 %								

VAC 83 %								
E 15 %	13	6	13	2	14	9	14	1,5
Visi 2 %								

E = Ethylen

HEA = Hydroxyethylacrylat

5 10 15 20 25 30 35 40 45 50 55

**Ansprüche**

5

1. Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen mit reduziertem beziehungsweise ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere

a) 40 - 99 Gew.% Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 bis 12 C-Atomen,

b) 1 - 6 Gew.% Vinyltrialkoxo- und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten

10 Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen,

c) 0 - 40 Gew.% Ethylen,

d) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen,

e) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren,

f) 0 - 5 Gew.% Amide, N-Alkylamide und/oder N-Alkoxyalkylamide ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren,

15 g) 0 - 1 Gew.% mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält.

2. Verwendung selbstvernetzender Vinylesterdispersionen ohne Formaldehydgehalt zur Verfestigung textiler Fasergebilde, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymere

a) 40 - 99 Gew.% Vinylester verzweigter oder unverzweigter Carbonsäuren mit 1 - 12 C-Atomen,

20 b) 1 - 6 Gew.% Vinyltrialkoxo- und/oder Alkylvinyltrialkoxysilane mit verzweigten oder unverzweigten

Alkyl- bzw. Alkoxyresten mit 1 bis 4 C-Atomen,

c) 0 - 40 Gew.% Ethylen,

d) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte hydroxyalkylfunktionelle Verbindungen,

e) 0 - 10 Gew.% ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren

25 f) 0 - 1 Gew.% mehrfach ethylenisch ungesättigte Verbindungen enthält.

30

35

40

45

50

55