

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 898 010 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
24.02.1999 Patentblatt 1999/08

(51) Int. Cl.⁶: **D06M 11/74**, D06N 3/00,
C14C 9/00

(21) Anmeldenummer: **98115547.6**

(22) Anmeldetag: **18.08.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE**
Benannte Erstreckungsstaaten:
AL LT LV MK RO SI

(30) Priorität: **19.08.1997 DE 19735960**

(71) Anmelder:
**BASF AKTIENGESELLSCHAFT
67056 Ludwigshafen (DE)**

(72) Erfinder:
• **Morrison, Bradley Ronald, Dr.
68167 Mannheim (DE)**

- **Offner, Roland Francois Eugene
76706 Dettenheim (DE)**
- **Müller, Ulrich, Dr.
67434 Neustadt (DE)**
- **Hummerich, Rainer, Dr.
67551 Worms (DE)**
- **Schmidt-Thümmes, Jürgen, Dr.
67141 Neuhofen (DE)**

(74) Vertreter:
**Kinzebach, Werner, Dr. et al
Patent Attorneys,
Reitstötter, Kinzebach & Partner,
Sternwartstrasse 4
81679 München (DE)**

(54) **Verwendung von Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsieben zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern und Faserverbundwerkstoffen**

(57) Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsieben zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern, Kunstledern und Faserverbundwerkstoffen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis wenigstens einer wässrigen Polymerisatdispersion ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten.

EP 0 898 010 A2

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsieben zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern und Faserverbundwerkstoffen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis wenigstens einer wässrigen Polymerisatdispersion ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten.

[0002] Der Begriff Fogging oder auch Window-Fogging ist im Automobilbau seit 25 Jahren bekannt. Er steht für das inwendige Beschlagen von Scheiben, insbesondere von Windschutzscheiben durch flüchtige Substanzen aus den Innenausstattungsmaterialien wie Ledern, Kunstledern, Folien, textilen Flächengebilden, Autoteppichen und anderen Faserverbundwerkstoffen, die polymere Bindemittel enthalten, z. B. Radkastenabdeckungen. Für das Auftreten des Foggings sind nach jüngeren Untersuchungen (s. beispielsweise D. Eisele, Melliand Textilberichte 1987, S. 206-215 sowie P. Hardt et al., Textilpraxis International, 49 (1994), S. 163-167) insbesondere Weichmacher, Emulgatoren, Gleitmittel, Avivagen, Netzmittel und andere Hilfsmittel, wie sie bei der Herstellung von Innenausstattungsmaterialien üblicherweise verwendet werden, verantwortlich. Ferner sind auch Abbauprodukte der vorgenannten Hilfsmittel sowie auch Abbauprodukte der Polymere, die den Innenausstattungsmaterialien zu Grunde liegen oder in ihnen enthalten sind, für das Fogging relevant. Eine ausführliche Diskussion der für das Fogging relevanten Substanzen findet sich in D. Eisele (loc. cit.). Fogging-trächtige Substanzen weisen im Unterschied zu geruchsbildenden Substanzen, die ebenfalls von Polymeren emittiert werden können, ein höheres Molekulargewicht auf.

[0003] Grundsätzlich ist Fogging unerwünscht, zum einen aus ästhetischen Gründen und zum anderen auch aus Sicherheitsgründen, da die Sichtverhältnisse schon bei geringsten Fogging-Ablagerungen, insbesondere bei Dunkelheit, dramatisch eingeschränkt sind. Bislang gingen die Bestrebungen der Industrie dahin, geeignete Substanzen zu finden, die sich durch ein geringes Fogging-Potential auszeichnen (s. z. B. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. on CD-ROM, Plasticizers 4.2.7). Diesen Bemühungen war bislang nur ein mäßiger Erfolg beschieden, da sich zum einen die verschiedenen Hilfsmittel im Hinblick auf ihr Fogging-Verhalten in unterschiedlichster und nicht vorhersagbarer Weise beeinflussen. Zum anderen sind die Automobilinnenausstattungsmaterialien durch die von Sonneneinstrahlung erwirkten Temperaturspitzen oftmals extremen Belastungen ausgesetzt, so dass sich Abbauprodukte bilden, die ebenfalls zum Fogging beitragen.

[0004] Aus der DE-A 30 23 023 ist grundsätzlich bekannt, Aktivkohle zur Geruchsminderung von Polymerisatdispersionen zu verwenden.

[0005] Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass man das Fogging-Verhalten von Autoinnenausstattungsmaterialien, die polymere Bindemittel auf der Basis von wässrigen Polymerisatdispersionen enthalten, z. B. Geweben, Ledern, Kunstledern und Faserverbundwerkstoffen, verbessern kann, wenn man zu den polymeren Bindemitteln Aktivkohle gibt. Ein ähnlicher Effekt wird beobachtet, wenn man zu den polymeren Bindemitteln anstelle oder zusammen mit der Aktivkohle Kohlenstoffmolekularsiebe gibt.

[0006] Demnach betrifft die vorliegende Erfindung die Verwendung von Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsieben zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern, Kunstledern und Faserverbundwerkstoffen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis wenigstens einer wässrigen Polymerisatdispersion ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten.

[0007] Die erfindungsgemäß verwendete Aktivkohle weist in der Regel eine spezifische Oberfläche im Bereich von 500 bis 2 500 m²/g, vorzugsweise im Bereich 800 bis 1 800 m²/g und insbesondere im Bereich von 1 000 bis 1 500 m²/g auf (Langmuir-Oberfläche entsprechend DIN 66131). Bevorzugt wird Aktivkohle mit einem hohen Gehalt an Mikroporen (Porendurchmesser ≤ 2 nm; siehe auch Ullmann's Encyclopedia of Technical Chemistry, 5 ed, Vol. AS, S. 126). Das Porenvolumen der verwendeten Aktivkohle liegt vorzugsweise im Bereich von 0,2 bis 1,4 ml/g, insbesondere 0,4 bis 0,8 ml/g. Davon nehmen die Mikroporen 0,2 bis 1,4 ml/g, vorzugsweise 0,2 bis 0,5 ml/g und insbesondere 0,3 bis 0,4 ml/g ein. Geeignete Aktivkohlen sind im Handel erhältlich.

[0008] Geeignete Aktivkohlen umfassen sowohl grobteilige Granulate mit Korngrößen > 500 µm beispielsweise im Bereich von 0,5 bis 5 mm als auch feinteilige Aktivkohlepulver mit Teilchengröße < 500 µm. Bevorzugt werden Aktivkohlepulver, insbesondere solche mit Teilchengröße < 200 µm und ganz besonders bevorzugt < 120 µm.

[0009] Anstelle von oder zusammen mit der Aktivkohle können auch Kohlenstoffmolekularsiebe verwendet werden. Kohlenstoffmolekularsiebe sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th ed. Vol. B3, S. 9-10 bekannt und kommerziell erhältlich.

[0010] In der Regel werden die Aktivkohlen und/oder Kohlenstoffmolekularsiebe in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,2 bis 20 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 15 Gew.-% und besonders bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die polymeren Bestandteile des Emulsionspolymerisats, verwendet.

[0011] Die erfindungsgemäß einzusetzende Aktivkohle wird in der Regel in die wässrige Polymerisatdispersion eingearbeitet, bevor diese als polymeres Bindemittel oder Ausrüstung für die Fahrzeuginnenauskleidungen zum Einsatz kommt. Es ist jedoch auch möglich, die Aktivkohle, bzw. die Kohlenstoffmolekularsiebe erst bei der Herstellung der Fahrzeuginnenauskleidungen einzusetzen. Bevorzugt wird jedoch die Aktivkohle in die wässrige Polymerisatdispersion

vor ihrer Verarbeitung eingearbeitet. Dies geschieht nach den üblichen Verfahren, wie sie für die Zugabe von pulverförmigen Feststoffen zu flüssigen Systemen wie Polymerisatdispersionen bekannt sind, beispielsweise mittels eines Dispersors. Die Zugabe der Aktivkohle erfolgt in der Regel bei Raumtemperatur, sie kann jedoch auch bei erhöhter Temperatur durchgeführt werden.

- 5 **[0012]** Hinsichtlich der Art der verwendeten Polymerisatdispersionen bestehen keinerlei Einschränkungen. Sie richtet sich in erster Linie nach dem gewünschten Anwendungszweck. Es kann sich sowohl um eine Primärdispersion handeln, d. h. um eine Polymerisatdispersion, die nach der Methode der radikalischen, wässrigen Suspensions- oder Emulsionspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere unmittelbar erhalten wurde. Es kann sich auch um eine sog. Sekundärdispersion handeln, d. h. ein durch radikalische Lösungspolymerisation ethylenisch ungesättigter Monomere erhaltenes Polymerisat, das nachträglich in eine wässrige Polymerdispersion überführt wurde.

- 10 **[0013]** Hinsichtlich der das Polymer konstituierenden Monomere bestehen ebenfalls keine Einschränkungen. Auch hier richtet sich die Art der gewünschten Monomere nach dem jeweiligen Verwendungszweck. In der Regel sind die Polymere im Wesentlichen aufgebaut aus C₄-C₈-Dienen wie Butadien, Chloropren, Isopren, vinylaromatischen Verbindungen wie Styrol, α -Methylstyrol, α -Butylstyrol, Vinyltoluole, Vinylchlorbenzole, Estern der Acrylsäure und/oder Methacrylsäure mit C₁-C₁₀-Alkanolen, C₅-C₁₀-Cycloalkanolen oder C₆-C₂₀-Arylkoholen wie Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, n-Propyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, n-Butyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, tert.-Butyl(meth)acrylat, n-Hexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat und Decyl(meth)acrylat, ferner Vinylester aliphatischer Carbonsäuren wie Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat und Vinylversatate (Vinylester verzweigter Carbonsäuren welche als Versatic[®]-Säuren der Shell im Handel sind), Olefinen wie Ethylen, Propen, 1-Buten, Isobuten oder 1-Penten, ferner Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril und Methacrylnitril sowie Mischungen der vorgenannten Monomere und Monomerklassen. Besonders wichtige Monomere sind Butadien, Styrol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, n-Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methyl(meth)acrylat, Ethylen, Propen, Acrylnitril und Methacrylnitril, die alleine oder bevorzugt in Mischungen untereinander eingesetzt werden. Typische Monomermischungen sind Butadien/Styrol, Butadien/Styrol/Acrylnitril, Styrol/Acrylnitril, Styrol/n-Butylacrylat und gegebenenfalls 2-Ethylhexylacrylat, Vinylacetat/Ethylen, Vinylacetat/Vinylpropionat/Ethylen, Vinylacetat/Vinylchlorid, Vinylacetat/Vinylchlorid/Ethylen, Methylmethacrylat/n-Butylacrylat und gegebenenfalls 2-Ethylhexylacrylat sowie Methylmethacrylat/Acrylnitril/n-Butylacrylat und gegebenenfalls 2-Ethylhexylacrylat.

- 25 **[0014]** Ferner enthalten die Polymere je nach Verwendungszweck auch modifizierende Monomere einpolymerisiert. Hierzu zählen sowohl Monomere, die weichmachende oder lipophilisierende Eigenschaften aufweisen wie die Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit langkettigen Alkoholen wie Decanol, Dodecanol, Stearylalkohol und Behenylalkohol, ferner die Ester ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren mit Polyetherglykolen und Monoalkylpolyetherglykolen, insbesondere entsprechende Ester der Acrylsäure oder der Methacrylsäure sowie die Dialkylester ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren, z. B. Di-n-butylmaleinat, Di-n-butylfumarat sowie Dimethylmaleinat. Die vorgenannten Monomere werden vorzugsweise in Mengen ≤ 20 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere, eingesetzt.

- 35 **[0015]** Zu den modifizierenden Monomeren zählen ferner solche Monomere, die für sich polymerisiert üblicherweise Homopolymerisate ergeben, die eine erhöhte Wasserlöslichkeit aufweisen. Hierzu zählen ethylenisch ungesättigte Carbonsäuren wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Acrylamidoglykolsäure, Methacrylamidoglykolsäure sowie die Halbestere ethylenisch ungesättigter Dicarbonsäuren wie Methylmaleinat und Mono-n-butylmaleinat. Hierzu zählen auch die Amide der vorgenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid, ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren und deren wasserlöslichen Salze, insbesondere deren Natriumsalze, wie Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, Acrylamido-2-methylpropan-sulfonsäure, sowie ferner N-Vinylpyrrolidon. Derartige Monomere werden in der Regel in Mengen von 0,5 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

- 45 **[0016]** Modifizierende Monomere sind weiterhin vernetzende oder vernetzbare Monomere. Hierbei handelt es sich um Monomere, die wenigstens eine Epoxy-, Hydroxy-, N-Alkylol- oder eine Carbonylgruppe enthalten. Beispiele hierfür sind die N-Hydroxyalkyl- und N-Alkylolamide der ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 10 C-Atomen wie 2-Hydroxyethyl (meth)acrylamid und N-Methylol(meth)acrylamid, die Hydroxyalkylester besagter ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Hydroxyethyl-, Hydroxypropyl- und Hydroxybutyl(meth)acrylat, ferner die ethylenisch ungesättigten Glycidylether und -ester, z. B. Vinyl-, Allyl- und Methallylglycidylether, Glycidylacrylat und -methacrylat, die Diacetonylamine der obengenannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, z. B. Diacetonyl(meth)acrylamid, und die Ester der Acetylacetoxyessigsäure mit den oben genannten Hydroxyalkylestern ethylenisch ungesättigter Carbonsäuren, z. B. Acetylacetoxyethyl(meth)acrylat. Weiterhin können Verbindungen eingesetzt werden, die zwei nicht-konjugierte, ethylenisch ungesättigte Bindungen aufweisen, z. B. die Diester zweiwertiger Alkohole mit monoethylenisch ungesättigten C₃-C₁₀-Monocarbonsäuren. Beispiele für derartige Verbindungen sind Alkylenglykoldiacrylate- und -dimethacrylate, wie Ethylenglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Divinylbenzol, Vinylmethacrylat, Vinylacrylat, Allylmethacrylat, Allylacrylat, Diallylmalat, Diallylfumarat, Methylenbisacrylamid, Cyclopentadienylacrylat, Tricyclodeceny(meth)acrylat, N,N'Divinylimidazolin-2-on oder Triallylcyanurat.

Diese werden in untergeordneter Menge, in der Regel bis zu 10 Gew.-%, vorzugsweise bis 5 Gew.-% und insbesondere bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der zu polymerisierenden Monomere, mit einpolymerisiert.

[0017] Wie bereits oben erwähnt, können die Polymere nach den üblichen Polymerisationsverfahren hergestellt werden, z. B. durch radikalisch Substanz-, Emulsions-, Suspensions-, Dispersions-, Fällungs- und Lösungspolymerisation. Gegebenenfalls ist es dann erforderlich, nach bekannten Methoden, die erhältlichen Polymerisate in wässrige Polymerdispersionen zu überführen. Bei den genannten Polymerisationsverfahren wird bevorzugt unter Ausschluss von Sauerstoff gearbeitet, vorzugsweise in einem Stickstoffstrom. Für alle Polymerisationsverfahren werden die üblichen Apparaturen verwendet, z. B. Rührkessel, Rührkesselkaskaden, Autoklaven, Rohrreaktoren und Kneten.

[0018] Bevorzugt werden die Polymerisate durch radikalische wässrige Emulsionspolymerisation hergestellt. Verfahren hierzu sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt. In der Regel erfolgt die Polymerisation in Gegenwart von Radikale bildenden Verbindungen (Initiatoren). In der Regel werden Initiatoren in Mengen von 0,01 bis 5 Gew.-% und besonders bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die zu polymerisierenden Monomere eingesetzt.

[0019] Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Peroxodisulfate, Percarbonate, Peroxoester, Wasserstoffperoxid und Azoverbindungen. Beispiele für Initiatoren, die wasserlöslich oder auch wasserunlöslich sein können, sind Wasserstoffperoxid, Dibenzoylperoxid, Dicyclohexylperoxidcarbonat, Dilauroylperoxid, Methylethylketonperoxid, Di-tert.-Butylperoxid, Acetylacetonperoxid, tert.-Butylhydroperoxid, Cumolhydroperoxid, tert.-Butylperneodecanoat, tert.-Amylperpivalat, tert.-Butylperpivalat, tert.-Butylperneohexanoat, tert.-Butylper-2-ethylhexanoat, tert.-Butylperbenzoat, Lithium-, Natrium-, Kalium- und Ammoniumperoxodisulfat, Azodiisobutyronitril, 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid, 2-(Carbamoyl-azo)isobutyronitril und 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure). Auch die bekannten Redox-Initiatorsysteme können als Polymerisationsinitiatoren verwendet werden.

[0020] Die Initiatoren können allein oder in Mischung untereinander angewendet werden, z.B. Mischungen aus Wasserstoffperoxid und Natriumperoxodisulfat. Für die Polymerisation in wässrigem Medium werden bevorzugt wasserlösliche Initiatoren eingesetzt.

[0021] Um Polymerisate mit niedrigem mittleren Molekulargewicht herzustellen, ist es oft zweckmäßig, die Copolymerisation in Gegenwart von Reglern durchzuführen. Hierfür können übliche Regler verwendet werden, wie beispielsweise organische SH-Gruppen enthaltende Verbindungen, wie 2-Mercaptoethanol, 2-Mercaptopropanol, Mercaptoessigsäure, tert.-Butylmercaptan, n-Octylmercaptan, n-Dodecylmercaptan und tert.-Dodecylmercaptan, C₁-bis C₄-Aldehyde, wie Formaldehyd, Acetaldehyd, Propionaldehyd, Hydroxylammoniumsalze wie Hydroxylammoniumsulfat, Ameisensäure, Natriumbisulfid oder Isopropanol. Die Polymerisationsregler werden im allgemeinen in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren eingesetzt.

[0022] Ferner kann es vorteilhaft sein, die Monomertropfchen bzw. Polymerteilchen durch grenzflächenaktive Hilfsstoffe zu stabilisieren. Typischerweise verwendet man hierzu Emulgatoren oder Schutzkolloide. Es kommen anionische, nichtionische, kationische und amphotere Emulgatoren in Betracht. Übliche anionische Emulgatoren sind beispielsweise die Salze, insbesondere die Natriumsalze von Alkylbenzolsulfonsäuren, (Di)alkyldiphenyletherdisulfonaten (z.B. Dowfax[®] 2A1 der Dow Chemical), von sulfonierten Fettsäuren, Sulfosuccinaten, Fettalkoholsulfaten, Alkylphenolsulfaten und von Fettalkoholethersulfaten sowie ferner die Salze der Schwefelsäurehalbester ethoxylierter Alkanole und ethoxylierter Alkylphenole. Als nichtionische Emulgatoren können beispielsweise Alkylphenolethoxylate, Primäralkoholethoxylate, Fettsäureethoxylate, Alkanolamidethoxylate, Fettaminethoxylate, EO/PO-Blockcopolymere und Alkylpolyglucoside verwendet werden.

[0023] Als kationische Emulgatoren können Aminoalkoxilate, Alkylbetaine, Alkylamidobetaine und/oder Sulfobetaine eingesetzt werden.

[0024] Typische Schutzkolloide sind beispielsweise Cellulosederivate, Polyethylenglykol, Polypropylenglykol, Copolymerisate aus Ethylenglykol und Propylenglykol, Polyvinylacetat, Polyvinylalkohol, Polyvinylether, Stärke und Stärkederivate, Dextran, Polyvinylpyrrolidon, Polyvinylpyridin, Polyethylenimin, Polyvinylimidazol, Polyvinylsuccinimid, Polyvinyl-2-methylsuccinimid, Polyvinyl-1,3-oxazolidon-2, Polyvinyl-2-methylimidazolin und Maleinsäure bzw. Maleinsäureanhydrid enthaltende Copolymerisate, wie sie z.B. in DE 2 501 123 beschrieben sind.

[0025] Die Emulgatoren oder Schutzkolloide werden üblicherweise in Konzentrationen von 0,05 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 10 Gew.-% bezogen auf die Monomere, eingesetzt.

[0026] Die radikalische Polymerisation kann in Gesamtansatzvorlage (Batch-Verfahren) durchgeführt werden. Vorzugsweise wird jedoch, insbesondere im technischen Maßstab, nach dem Zulaufverfahren gearbeitet. Hierbei wird die überwiegende Menge (in der Regel 80 bis 100 Gew.-%) der zu polymerisierenden Monomere dem Polymerisationsgefäß gemäß dem Fortschreiten der Polymerisation der bereits im Polymerisationsgefäß befindlichen Monomere zugesetzt. Das radikalische Initiatorsystem kann hierbei sowohl vollständig im Polymerisationsgefäß vorgelegt, als auch nach Maßgabe seines Verbrauchs im Lauf der radikalischen wässrigen Emulsionspolymerisation kontinuierlich oder stufenweise der Polymerisationsreaktion zugeführt werden.

[0027] Im Falle der Emulsionspolymerisation kann die Herstellung der Polymerisatdispersion in Gegenwart einer zuvor hergestellten wässrigen Polymerisatdispersion als Polymersaat (Saat-Latex) durchgeführt werden. Derartige Verfahren sind dem Fachmann grundsätzlich bekannt und beispielsweise in der DE-A 4213967, der DE-A 4213968 und

der EP-A 567 811 sowie der dort zitierten Literatur beschrieben. Der eingesetzte Saat-Latex weist in der Regel einen gewichtsmittleren Teilchendurchmesser im Bereich von 10 bis 300 nm auf. Die so erhältlichen Polymerisate weisen in der Regel einen Teilchendurchmesser im Bereich von 50 bis 1 000 nm auf.

[0028] Je nach Art der eingesetzten Monomere und den verwendeten Initiatorsystem wird die Polymerisationstemperatur im Bereich von 0 bis 130 °C und der Polymerisationsdruck im Bereich von 0,5 bis 20 bar liegen. Die üblicherweise zum Einsatz kommende Polymerisatdispersionen weisen Feststoffgehalte bis zu 80 Gew.-% auf. Von besonderer Bedeutung sind Polymerisatdispersionen mit Feststoffgehalten im Bereich von 40 bis 70 Gew.-%, die je nach gewünschtem Anwendungszweck auch auf niedrigere Feststoffgehalte, beispielsweise durch Verdünnen mit Wasser oder mit einem Wasser mischbaren organischen Lösungsmittel, eingestellt werden können.

[0029] Ferner werden die zum Einsatz kommenden Polymerisatdispersionen oftmals zur Entfernung von flüchtigen, geruchsbildenden Substanzen wie Restmonomeren geruchsfrei gestaltet. Geeignete Maßnahmen sind beispielsweise das Abstreifen von flüchtigen Verbindungen mittels Wasserdampf oder konventionelle Destillationsverfahren (s. z. B. EP-A 584 458 sowie EP-A 327 006). Als Desodorierungsmaßnahme kommt auch die sog. chemische Desodorierung in Frage. Hierunter ist eine sich an die Hauptpolymerisation anschließende Polymerisationsstufe zu verstehen. Auch diese Verfahren sind dem Fachmann z. B. aus der DE-A 3834734, der EP-A 379 892, der EP-A 327 006 bekannt.

[0030] Die mit der Aktivkohle ausgerüsteten Polymerisatdispersionen können in bekannter Weise für die Herstellung oder Behandlung von Ausrüstungsgegenständen, wie sie im Automobilbau Anwendung finden, z. B. Geweben, Ledern, Kunstledern oder Faserverbundwerkstoffen, z.B. Autoteppichen, deren Rückenschicht mit einer Polymerisatdispersion verfestigt ist, eingesetzt werden. Die unter Verwendung der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen hergestellten Erzeugnisse zeichnen sich durch ein besonders günstiges Fogging-Verhalten aus.

[0031] Eine bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung betrifft thermoplastisch verformbare Faserverbundwerkstoffe, insbesondere Faser- bzw. Nadelvliese, die mit einer Aktivkohle enthaltenden wässrigen Polymerisatdispersion eines thermoplastischen Polymers verfestigt worden sind. Derartige Faserverbundwerkstoffe finden weite Anwendung im Automobilbau, beispielsweise als thermoplastisch verformbare Innenauskleidungsmaterialien. Für diese Ausführungsform der vorliegenden Erfindung kommen vorzugsweise Polymerisatdispersionen in Frage, die wenigstens ein Polymer P1 mit einer Glasübergangstemperatur $T_g(1)$ von wenigstens 60 °C und wenigstens ein weiteres Polymer P2 mit einer Glasübergangstemperatur $T_g(2)$ umfassen, wobei $T_g(2)$ wenigstens 20 K, vorzugsweise wenigstens 40 K und insbesondere 60 bis 150 K unterhalb $T_g(1)$ liegt. $T_g(1)$ liegt insbesondere oberhalb 80 °C. Mit der Glasübergangstemperatur T_g ist der Grenzwert der Glasübergangstemperatur gemeint, dem diese gemäß G. Kaniks (Kolloid-Zeitschrift + Zeitschrift für Polymere, Bd. 190, S. 1, Gleichung 1) mit zunehmendem Molekulargewicht zustrebt; sie wird nach dem DSC-Verfahren ermittelt (DSC, mid-point temperature, ASTM D3418-82).

[0032] Dabei ist es oft hilfreich, die Glasübergangstemperatur T_g des dispergierten Polymerisats abzuschätzen. Nach Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc. (Ser. II) 1, 123 [1956] und Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, Weinheim (1980), S. 17, 18) gilt für die Glasübergangstemperatur von Mischpolymerisaten bei großen Molmassen in guter Näherung

$$\frac{1}{T_g} = \frac{X^1}{T_g^1} + \frac{X^2}{T_g^2} + \dots + \frac{X^n}{T_g^n}$$

wobei X^1, X^2, \dots, X^n die Massenbrüche 1, 2, ..., n und $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ die Glasübergangstemperaturen der jeweils nur aus einem der Monomeren 1, 2, ..., n aufgebauten Polymeren in Grad Kelvin bedeuten. Letzere sind z. B. aus Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim, Vol. A 21 (1992) S. 169 oder aus J. Bandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 3rd ed., J. Wiley, New York, 1989, bekannt.

[0033] In den für diese Ausführungsform der Erfindung bevorzugten Polymerisatdispersionen beträgt das Gewichtsverhältnis der Polymerisate P1:P2 vorzugsweise 20:80 bis 80:20, insbesondere 40:60 bis 75:25 und ganz besonders bevorzugt 50:50 bis 70:30.

[0034] Das Polymerisat P1 ist in der Regel im wesentlichen aufgebaut aus wenigstens einem Monomer A, ausgewählt unter Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, Acrylnitril, Methacrylnitril und Mischungen der genannten Monomere. Die Monomere A machen in der Regel 70 bis 100 Gew.-% und insbesondere 90 bis 100 Gew.-% der das Polymer P1 konstituierenden Monomere aus, wobei der Anteil an Acrylnitril, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, in der Regel unterhalb 50 Gew.-% und besonders bevorzugt unterhalb 30 Gew.-% liegt. Neben den Monomeren A kann das Polymer in einpolymerisierter Form auch Monomere B, ausgewählt unter C₁-C₁₀-Alkylacrylaten, den Vinylestern aliphatischer C₁-C₁₀-Carbonsäuren, C₂-C₆-Olefinen und Butadien, enthalten. Der Anteil der Monomere B an den das Polymer P1 konstituierenden Monomeren wird vorzugsweise unterhalb 30 Gew.-% liegen. Besonders bevorzugt sind Polymere P1, die keine Monomere B enthalten. Ferner kann das Polymer P1 in einpolymerisierter Form auch die oben genannten modifizierenden Monomere in den dort angegebenen Mengen enthalten. Bevorzugte modifizie-

rende Monomere dieser Ausführungsform sind die oben genannten ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, insbesondere Acrylsäure, Methacrylsäure und Itaconsäure, deren Amide, insbesondere Acrylamid und Methacrylamid, deren N-Alkylolamide, insbesondere N-Methylol(meth)acrylamid und deren Hydroxyalkylester, insbesondere 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat. Derartige Monomere C werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomere, die das Polymer P1 bilden, eingesetzt.

[0035] Das Polymer P2 ist im wesentlichen aus Monomeren B und in untergeordnetem Maß aus Monomeren A und gegebenenfalls Monomeren C aufgebaut. Vorzugsweise ist das Polymer P2 aus 10 bis 70 Gew.-% und insbesondere 20 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, die das Polymer P2 bilden, Monomeren A und 30 bis 90 Gew.-%, vorzugsweise 40 bis 80 Gew.-% Monomeren B aufgebaut. Der Anteil der Monomere C an den das Polymer P2 bildenden Monomeren liegt vorzugsweise im Bereich von 0,1 bis 10 Gew.-% und insbesondere 0,5 bis 5 Gew.-%.

[0036] Ganz besonders bevorzugt ist das Polymer P1 aus 50 bis 99,5 Gew.-% Styrol und/oder α -Methylstyrol, 0 bis 49,5 Gew.-% Acrylnitril und 0,5 bis 5 Gew.-% ethylenisch ungesättigten Monocarbonsäuren aufgebaut. Das Polymer P2 ist dann in der Regel aus 20 bis 70 Gew.-% Butadien und 30 bis 80 Gew.-% Styrol, das gegebenenfalls bis zu 50 Gew.-% durch Acrylnitril ersetzt sein kann, sowie 0,5 bis 5 Gew.-% Acrylsäure, Methacrylsäure und/oder Itaconsäure sowie gegebenenfalls bis zu 2 Gew.-% Acrylamid, Methacrylamid, N-Methylolacrylamid und/oder N-Methylolmethacrylamid aufgebaut. Anstelle der Monomerkombination Styrol/Butadien kann auch eine Monomerkombination Styrol/n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat oder eine Monomerkombination Methylmethacrylat/n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat eingesetzt werden.

[0037] Die Herstellung der Polymere P1 und der Polymere P2 erfolgt vorzugsweise durch radikalische, wässrige Emulsionspolymerisation in der oben beschriebenen Weise. Die Polymere P1 und P2 können separat hergestellt werden oder gemeinsam durch stufenweise Emulsionspolymerisation. Hierbei wird vorzugsweise zuerst die Monomermischung, die zu Polymer P1 führt, polymerisiert und anschließend die Monomermischung, aus welcher P2 aufgebaut ist. Eine umgekehrte Vorgehensweise ist jedoch ebenfalls denkbar. Hierbei werden sogenannte Kern/Schale-Polymerisate erhalten. Vorzugsweise bildet das Polymer P1 den Kern der Polymerisatteilchen und das Polymer P2 die Schale. Dies lässt sich in einfacher Weise dadurch realisieren, dass man zuerst P1 herstellt und anschließend die P2 konstituierenden Monomere aufpolymerisiert. Verfahren zur Herstellung derartiger Polymerisate sind beispielsweise aus der DE-A 3200072, der US-A 3,454,516, der EP-A 184 091, der EP-A 492 405 und der GB 975 421 bekannt.

[0038] Die Herstellung der Faserverbundwerkstoffe erfolgt durch Verfestigen der Fasern mit Hilfe der erfindungsgemäßen Polymerisatdispersionen nach bekannten Verfahren (z.B. Ullmann's Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 23, 1983, S. 738-742). Dabei können den Polymerisatdispersionen außer der Aktivkohle die für den jeweiligen Verwendungszweck geeigneten Zusatzstoffe zugegeben werden, insbesondere Füllstoffe wie Tone oder Kreide. Handelt es sich bei den Faserverbundwerkstoffen um die bereits erwähnten thermoverformbaren Nadelvliesstoffe für den Automobilbau, geht man von Nadelvliesen aus, die aus den hierfür üblichen Fasern, z.B. Polypropylen-, Polyamid-, Polyester-Fasern, nach den üblichen Verfahren (Römpp, Chemielexikon, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart-New York, 9. Aufl., S. 4550 und dort zitierte Literatur) hergestellt wurden. Diese Nadelvliese werden durch Badimprägnieren, Schaumimprägnieren, Besprühen, Flatschen oder Bedrucken mit den Polymerisatdispersionen getränkt. Dazu kann die Dispersion eventuell mit Wasser verdünnt oder mit üblichen Verdickungsmitteln verdickt werden, um die gewünschte Verarbeitungsviskosität einzustellen. Der Vliesbehandlung mit der Dispersion schließt sich im allgemeinen eine Trocknung und Temperung des erhaltenen Faserverbundwerkes an. Die Trocknungsbedingungen hängen von der Art des eingesetzten Trockners ab, üblicherweise liegt die Trocknungstemperatur zwischen 80 und 160°C, insbesondere im Bereich von 110 bis 130°C. Geeignete Trockner sind beispielsweise Umluft- oder Frischlufttrockenschränke oder Trommeltrockner. Häufig erfolgt der Einsatz von Infrarotstrahlern zum Vorerhitzen.

[0039] Die so erhältlichen Faserverbundwerkstoffe zeigen unter üblichen Bedingungen keine oder nur eine geringe Foggingneigung, wie sie z. B. durch DIN 75201 bestimmt werden kann. Auch bei thermischer Belastung oberhalb 90°C ist die Foggingneigung deutlich geringer als bei nicht erfindungsgemäßen Faserverbundwerkstoffen ohne Aktivkohle. Die mechanischen Eigenschaften der Aktivkohle enthaltenden Faserverbundwerkstoffe entsprechen denen von Faserverbundwerkstoffen, die ohne Verwendung von Aktivkohle hergestellt wurden.

Beispiele

I. Herstellung der Polymerisat-Dispersionen

[0040] Die Herstellung der Polymerisat-Dispersion erfolgte nach dem Verfahren der halbkontinuierlichen radikalischen Emulsionspolymerisation.

Basis-Dispersion:

Dispersion A:

5 **[0041]**

Zulauf 1: 9,8 kg Styrol
5,8 kg Butadien
0,1 kg Itaconsäure
10 0,24 kg Acrylsäure
0,3 kg Texapon®NSO (wässrige Lösung des Natriumsalzes von sulfatiertem Nonylphenoethoxilat; Handelsprodukt der Henkel KGaA)
5,5 kg vollentsalztes Wasser

15 Zulauf 2: 95 g Natriumperoxidisulfat
1,1 kg vollentsalztes Wasser

Vorlage: 5% von Zulauf 1
5% von Zulauf 2
20 9,4 kg vollentsalztes Wasser

[0042] Die Vorlage wurde auf 70°C angeheizt und 30 Minuten anpolymerisiert. Anschließend wurde der restliche Zulauf 1 während 4,5 Std. und gleichzeitig mit Zulauf 1 beginnend der restliche Zulauf 2 während 5 Std. zugegeben. Anschließend wurde 0,5 Stunden bei 70°C nachpolymerisiert. Danach wurde die Dispersion einer physikalischen Desodorierung unterworfen. Der Feststoffgehalt der erhaltenen Dispersion lag bei 50 Gew% (Dispersion A).
25

Dispersion B:

[0043] Analog Dispersion A wurde ein Polystyrol-Emulsionspolymerisat hergestellt. Zulauf 2 und Vorlage wiesen die für Dispersion A angegebene Zusammensetzung auf. Im Zulauf 1 wurde Butadien durch Styrol ersetzt (insgesamt 15,6 kg Styrol) und auf Itaconsäure verzichtet. Die Dispersion B wies einen Feststoffgehalt von etwa 50 Gew.-% auf.
30

Aktivkohlehaltige Dispersion:

[0044] 40 Gewichtsteile Dispersion A wurden mit 60 Gewichtsteilen Dispersion B versetzt (Dispersion C). Die Dispersion C wurde mit 10 Gew.-%, bezogen auf polymere Bestandteile, Aktivkohle versetzt (Dispersionen D). Die verwendete Aktivkohle wies folgende Charakteristika auf:
35

Langmuir Oberfläche:	1213 m ² /g (nach DIN 66131)
40 Mikroporenvolumen:	0.357 ml/g
Porendurchmesser nach Langmuir:	19 Angström

II. Herstellung der polymergebundenen Nadelvliese

[0045] Bei den zu verfestigenden Vliesen handelt es sich um handelsübliche unverfestigte Polyester/Polypropylen-Nadelvliese mit einem Polyester/Polypropylen-Verhältnis von 80/20 (PES80/PP20-Vlies) mit jeweils einem Flächengewicht von 200 g/m² (der Fa. Emfisint, Spanien).
45

[0046] Die Nadelvliese wurden mit den Dispersionen aus C bzw. D imprägniert (120 g 50%ige Dispersion je 100 g Vliesstoff). Anschließend wurde 20 Minuten bei 120°C in einem Frischluft-Trockenschrank getrocknet.
50

III. Test des Fogging-Verhaltens:

[0047] Zur Bestimmung des Fogging-Verhaltens der gebundenen Nadelvliese aus II wurden in Ahnlehnung an die Volkswagenprüfvorschrift PV 3920 (basierend auf DIN 75201) die Foggingwerte FR (gemittelt über 5 Einzelwerte) und deren Standardabweichung sFR bestimmt. Unter dem Foggingwert FR ist der mit einem handelsüblichen Reflektometer gemessene relative Glanz einer Glasoberfläche zu verstehen, die einem Gasraum ausgesetzt war, in dem sich das verfestigte Nadelvlies befand, gegenüber dem Glanzwert einer unbehandelten Glasplatte. Zur Erzeugung des Foggings wurde die Glasplatte 3 h bei 100 °C dem Gasraum ausgesetzt. Ein FR-Wert von 100 % bedeutet, dass der Glanz
55

der behandelten Glasplatte gleich dem Glanz der unbehandelten Glasplatte ist. FR-Werte < 100 % entsprechen einem verringerten Glanz als Folge von Fogging.

[0048] Ferner wurde die Gesamtkohlenstoffemission analog zur Volkswagenprüfvorschrift PV 3341 mittels Head-Space-Gaschromatographie bestimmt. Das Fogging korreliert mit zunehmender Gesamtkohlenstoffemission C.

Ergebnisse:	FR ¹⁾ (%)	sFR ²⁾ (%)	C ³⁾ (mg/kg)
Dispersion C	96	0,8	58
Dispersion D	100	0,1	45

1) Foggingwert, gemittelt über 5 Einzelwerte

2) mittlere Standardabweichung von FR

3) Gesamtkohlenstoffemission, bestimmt nach PV 3341

Patentansprüche

- Verwendung von Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsieben zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern, Kunstledern und Faserverbundwerkstoffen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis wenigstens einer wässrigen Polymerisatdispersion ethylenisch ungesättigter Monomere enthalten.
- Verwendung nach Anspruch 1, wobei die Aktivkohle eine mittlere Teilchengröße unterhalb 200 µm aufweist.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle ein Porenvolumen im Bereich von 0,2 bis 1,4 ml/g aufweist.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle eine spezifische Oberfläche (nach Langmuir) im Bereich von 500 bis 2 500 m²/g aufweist.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Aktivkohle und/oder die Kohlenstoffmolekularsiebe in einer Menge von 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der polymeren Bestandteile der Dispersion, eingesetzt werden.
- Verwendung nach einem der vorhergehenden Ansprüche zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von thermoplastisch verformbaren Nadel- und Faservliesen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis einer wässrigen Polymerisatdispersion wenigstens eines thermoplastischen Polymers enthalten.
- Verwendung nach Anspruch 6, wobei die Polymerisatdispersion wenigstens ein Polymer P1 mit einer Glasübergangstemperatur $T_g(1) \geq 60$ °C und wenigstens ein Polymer P2 mit einer Glasübergangstemperatur $T_g(2)$ umfasst, wobei $T_g(2)$ wenigstens 20 °C unterhalb $T_g(1)$ liegt.
- Verwendung nach Anspruch 7, wobei das Gewichtsverhältnis der Polymerisate P1 : P2 im Bereich von 20 : 80 bis 80 : 20 beträgt.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 7 oder 8, wobei das Emulsionspolymerisat ein Kern-Schale-Polymerisat, umfassend wenigstens ein Polymer P1 und wenigstens ein Polymer P2, ist.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei das Polymer P1 im Wesentlichen aufgebaut ist aus wenigstens einem Monomer A, ausgewählt unter Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, Acrylnitril und Methacrylnitril.
- Verwendung nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das Polymer P2 im Wesentlichen aufgebaut ist aus
 - 10 bis 70 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, die das Polymer P2 bilden, wenigstens eines Monomers A, ausgewählt unter Styrol, α -Methylstyrol, C₁-C₄-Alkylmethacrylaten, Acrylnitril und Methacrylnitril und

- 30 bis 90 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Monomere, die das Polymer P2 bilden, wenigstens eines Monomers B, ausgewählt unter C₁-C₁₀-Alkylacrylaten, den Vinylestern aliphatischer C₁-C₁₀-Carbonsäuren, C₂-C₆-Olefinen und Butadien.

- 5 **12.** Verwendung nach einem der Ansprüche 10 oder 11, wobei die Polymere P1 und P2 unabhängig voneinander 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der konstituierenden Monomere, wenigstens eines Monomers C, ausgewählt unter ethylenisch ungesättigten Carbonsäuren, deren Amiden, deren N-Alkylolamiden und deren Hydroxyalkylestern, enthalten.
- 10 **13.** Verfahren zur Verbesserung des Fogging-Verhaltens von Geweben, Ledern, Kunstledern und Faserverbundwerkstoffen, die wenigstens ein polymeres Bindemittel auf der Basis eines Emulsionspolymerisats enthalten, dadurch gekennzeichnet, dass man zu der wässrigen Dispersion des Emulsionspolymerisats Aktivkohle und/oder Kohlenstoffmolekularsiebe wie in einem der Ansprüche 1 bis 5 definiert, gibt.
- 15 **14.** Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass es sich um ein Emulsionspolymerisat wie in einem der Ansprüche 7 bis 12 definiert handelt.

20

25

30

35

40

45

50

55