

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
16. Dezember 2010 (16.12.2010)

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/142568 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C09D 4/06 (2006.01) **C08F 2/00** (2006.01)
B32B 27/00 (2006.01) **D06M 15/00** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/057603

(22) Internationales Anmeldedatum:
1. Juni 2010 (01.06.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
09162165.6 8. Juni 2009 (08.06.2009) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **BASF SE** [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **URTEL, Bolette** [DK/DE]; Nibelungenstrasse 2, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE). **KRÜGER, Christian** [DE/DE]; Bussardweg 26, 67346 Speyer (DE). **NEUGEBAUER, Klaus-Peter** [DE/DE]; Jefñitzer Weg 8, 67240 Bobenheim-Roxheim (DE). **HAAS, Klaus** [DE/DE]; Ungsteiner Str.2, 67067 Ludwigshafen (DE). **MOBBACH, Ralf** [DE/DE]; Joppenholzstr. 60, 67473 Lindenberg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: **BASF SE**; 67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: METHOD FOR PRODUCING A SWELLING NONWOVEN FABRIC

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES QUELLVLIESES

(57) Abstract: The invention relates to a method for producing swelling nonwoven fabrics having reduced wash-out loss.

(57) Zusammenfassung: Verfahren zur Herstellung von Quellvliesen mit vermindertem Auswaschverlust.



WO 2010/142568 A1

Verfahren zur Herstellung eines Quellvlieses

Beschreibung

5 Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung eines Quellvlieses durch Inkontaktbringen eines Faservlieses mit einer Wasser-in-Wasser Dispersion eines Polymerisats P, welches durch radikalisch initiierte Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren MON in Gegenwart von wenigstens je einem wasserlöslichen Polymeren A und Polymeren B in einem wässrigen Medium
10 hergestellt wurde, wobei das wenigstens eine wasserlösliche Polymer A ausgewählt ist aus

- (a1) Pfröpfpolymerisaten von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyalkylenglykol oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituiertem Polyalkylenglykol,
15
- (a2) Copolymerisaten aus Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure,
- (a3) Polyalkylenglykolen,
- (a4) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierten Polyalkylenglykolen,
20

und das wenigstens eine wasserlösliche Polymer B ausgewählt ist aus

- (b1) hydrolysierten Copolymerisaten aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid als freie Polysäure oder zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisiert,
25
- (b2) Stärke, modifiziert oder unmodifiziert,
- (b3) synthetischen Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von
 - (β1) einem oder mehreren nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
30
 - (β2) einem oder mehreren kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
 - (β3) optional einem oder mehreren anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
35

wobei der molare Anteil an in (b3) einpolymerisierten kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β2) höher ist als der Anteil an einpolymerisierten anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β3), und anschließendem Trocknen des erhaltenen imprägnierten Faservlieses,
40

welches dadurch gekennzeichnet ist, dass wenigstens eine organischen Verbindung V, welche wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Epoxy-, primäre und sekundäre Aminogruppen, aufweist, der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens

mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht wird.

Die Herstellung von Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P sowie deren
5 Verwendung sind prinzipiell bekannt. So offenbart die WO 2005/12378 die Herstellung
und die prinzipielle Verwendung dieser Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymeri-
sate P als Verdickungsmittel. Die DE-A 10 2004 058 271 offenbart die Verwendung der
Polymerisate P als Hilfsmittel bei der Herstellung von Textilhilfsmitteln, wie Druckpas-
ten, Färbeflotten, Beschichtungsmitteln oder Ausrüstungsflotten. Darüber hinaus sind
10 in der DE-A 10 2004 063 004 die Herstellung und die Verwendung von Quellvliesen als
Wasserabdichtungsbahnen, beispielsweise für den Straßen-, Tunnel- und Wasserbau
sowie für Baugruben, Hochwasserschutz und Dachabdichtungen, unter Verwendung
von Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P offenbart. Dabei vermögen
die gemäß DE-A 10 2004 063 004 offenbarten Quellvliese jedoch im Hinblick auf den
15 Auswaschverlust des Polymerisats P aus den Quellvliesen nicht immer voll zu befriedi-
gen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, die Auswaschverluste der mittels einer
Wasser-in-Wasser Dispersion eines Polymerisats P hergestellten Quellvliese zu redu-
20 zieren.

Überraschender Weise wurde die Aufgabe durch die nach dem eingangs definierten
Verfahren hergestellten Quellvliese gelöst.

25 Faservliese sind dem Fachmann geläufig. Im Rahmen dieser Schrift sollen hierunter
beispielsweise Vliese, Gewirke, Gewebe oder Gestricke oder Kombinationen hiervon
verstanden werden. Unter einem Vlies versteht man üblicherweise ein nichtgewebtes
und nicht gewirktes Gebilde, welches Fasern oder Bänder enthalten kann. Gewirke
sind textile Gebilde, die dadurch entstehen, dass ineinander verschlungene Maschen
30 gebildet werden, die sich gegenseitig halten. Gewebe sind textile Gebilde aus sich
rechtwinklig kreuzenden Garnen oder Bändern, welche beispielsweise auf Webstühlen
hergestellt werden. Erfindungsgemäß vorteilhaft werden als Faservliese, Vliese, wie
beispielsweise Spinnvliese, Nadelvliese oder aber wasserstrahlverfestigte Vliese ein-
gesetzt. Die Verfestigung der Vliese kann in einer dem Fachmann geläufigen Art me-
35 chanisch, thermisch oder chemisch erfolgen. Bei den erfindungsgemäß einsetzbaren
Faservliesen handelt es sich vorzugsweise um flächige Strukturen mit beliebiger Dicke,
besonders bevorzugt beträgt die Dicke der flächigen Strukturen 1 bis 300 mm, insbe-
sondere 1 bis 20 mm oder 1 bis 10 mm.

40 Die erfindungsgemäß einsetzbaren Faservliese können aus Bändern oder aus Fasern
bestehen, wobei letztere bevorzugt verwendet werden. Geeignete Bänder sind bei-
spielsweise Bändchen, insbesondere solche aus textilen Stoffen oder Folienbändchen
aus üblichen Folienmaterialien, wie beispielsweise Kunststoffen, wie Polyethylen

und/oder Polypropylen. Als Fasern können Stapelfasern oder Endlosfasern (Filamente) eingesetzt werden. Die Fasern können beispielsweise synthetische, mineralischer oder natürlicher Art sein, wobei insbesondere synthetische und/oder mineralische Fasern eingesetzt werden. Beispiele für synthetische Fasern sind Fasern aus Polyolefin, wie Polyethylen oder Polypropylen, Polyester, wie Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat, Polyamid, Polysulfon und/oder Polyetherketon. Mineralische Fasern können beispielsweise aus keramischen Materialien, Siliciumcarbid und/oder Bornitrid bestehen. Möglich ist auch die Verwendung von Fasern aus Kohlenstoff oder Glasfasern.

10

Für die Faservliese bevorzugte Materialien sind Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen, Polyester, wie Polyethylenterephthalat, Polybutylenterephthalat, Polyamide, Polysulfone und/oder Polyetherketone, insbesondere jedoch Polyolefine und Polyester.

15

Wasser-in-Wasser Dispersionen des Polymerisats P und die Herstellung dieser Dispersionen sind dem Fachmann aus der WO 2005/12378, Seite 2, Zeile 38 bis Seite 9, Zeile 23 sowie der DE-A 10 2004 063 004, Abschnitte [0045] bis [0092] bekannt. Auf beide Schriften soll im Rahmen dieser Schrift ausdrücklich Bezug genommen werden und die Herstellung der vorgenannten Wasser-in-Wasser Dispersionen sollen einen

20

Bestandteil dieser Schrift darstellen.

Die Wasser-in-Wasser Dispersionen des Polymerisats P werden hergestellt durch radikalisch induzierte Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren MON in Gegenwart von wenigstens je einem wasserlöslichen Polymeren A und Polymeren B in einem wässrigen Medium, wobei das wenigstens eine wasserlösliche Polymer A ausgewählt ist aus

25

(a1) Pfröppolymerisaten von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyalkylenglykol oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituiertem Polyalkylenglykol,

30

(a2) Copolymerisaten aus Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure,

(a3) Polyalkylenglykolen,

35

(a4) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierten Polyalkylenglykolen,

und das wenigstens eine wasserlösliche Polymer B ausgewählt ist aus

(b1) hydrolysierten Copolymerisaten aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid als freie Polysäure oder zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisiert,

40

(b2) Stärke, unmodifiziert oder vorzugsweise kationisch oder anionisch modifiziert,

(b3) synthetischen Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von

- (β1) einem oder mehreren nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
 (β2) einem oder mehreren kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
 5 (β3) optional einem oder mehreren anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,

wobei der molare Anteil an in (b3) einpolymerisierten kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β2) höher ist als der Anteil an einpolymerisierten anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β3).
 10

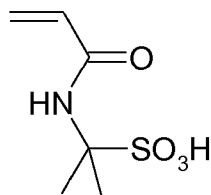
Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P durch Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren MON sei im Folgenden detailliert beschrieben.
 15

Als ethylenisch ungesättigte Monomere MON kommen vorzugsweise wasserlösliche stickstoffhaltige ethylenisch ungesättigte Monomere oder wasserlösliche anionische ethylenisch ungesättigte Monomere in Frage. Als wasserlöslich werden dabei Monomere verstanden, deren Löslichkeit in 100 g entionisiertem Wasser bei 20 °C und Atmosphärendruck (1 atm = 1,013 bar absolut) ≥ 10 g, vorteilhaft ≥ 30 g und insbesondere vorteilhaft ≥ 50 g beträgt.
 20

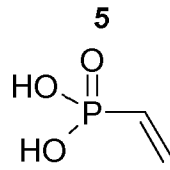
Geeignete wasserlösliche stickstoffhaltige ethylenisch ungesättigte Monomere sind vorzugsweise N-Vinylformamid, N-Vinylacetamid, N-Vinylimidazol und N-Vinylpyrrolidon oder Mischungen aus mindestens zwei der vorstehend genannten Monomeren.
 25

Geeignete wasserlösliche anionische ethylenisch ungesättigte Monomere sind vorzugsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Carbonsäuren, beispielsweise monoethylenisch ungesättigte C₃- bis C₆-Mono- und Dicarbonsäuren, wie Acrylsäure, Methacrylsäure, Ethacrylsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Maleinsäure oder Fumarsäure, sowie ethylenisch ungesättigte Sulfonsäuren, wie insbesondere Vinylsulfonsäure, Styrolsulfonsäure, insbesondere para-Styrolsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, sowie
 30

35



oder Vinylphosphonsäure

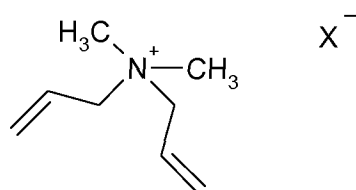


Dabei kann man vorstehend genannte wasserlösliche anionische ethylenisch ungesättigte Monomere jeweils als freie Säure oder in Form ihrer Alkalimetall- oder Ammoniumsalze einsetzen.

Zu den bevorzugt als Hauptmonomeren eingesetzten wasserlöslichen anionischen ethylenisch ungesättigten Monomeren gehören Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Vinylsulfonsäure, wobei Acrylsäure insbesondere bevorzugt ist.

Wasserlösliche anionische ethylenisch ungesättigte Monomere kann man zu Homopolymerisaten oder auch in Mischung untereinander oder mit anderen Comonomeren zu Copolymerisaten polymerisieren. Beispiele sind die Homopolymerisate der Acrylsäure oder Copolymerisate der Acrylsäure mit Methacrylsäure und/oder Maleinsäure.

Als geeignete Comonomere kommen prinzipiell ethylenisch ungesättigte Comonomere in Betracht, die nichtionisch sein oder eine positive Ladung tragen können, also kationisch sind. Beispiele für geeignete nichtionische oder kationische Comonomere sind (Meth)acrylamid, Acrylsäureester von C₁-C₄-Alkanolen, beispielsweise Acrylsäuremethylester, Acrylsäureethylester, Acrylsäure-n-propylester, Acrylsäure-iso-propylester, Acrylsäure-n-butylester, Acrylsäure-iso-butylester, Acrylsäure-sec.-butylester, Acrylsäure-tert.-butylester, Methacrylsäureester von Methanol oder Ethanol, Vinylacetat, Vinylpropionat, Mono- oder Diallyldi-(C₁-C₄-alkyl)ammoniumsalzen, insbesondere Halogeniden der Formel



wobei X⁻ gewählt wird aus beispielsweise Fluorid, Bromid, Jodid und insbesondere Chlorid, 2-[N,N-Di-(C₁-C₄-alkyl)amino]ethyl(meth)acrylate, 3-[N,N-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminopropyl-(meth)acrylate, wobei C₁-C₄-Alkyl jeweils verschieden oder vorzugsweise gleich sein können und gewählt aus Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl und bevorzugt Methyl, ganz besonders bevorzugt sind 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat und 3-(N,N-Dimethyl)aminopropyl(meth)acrylat.

N-Vinylimidazol und mit C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl quaterniertes N-Vinylimidazol, wobei als Gegenionen beispielsweise Halogenid, insbesondere Bromid oder Chlorid, oder Hydrogensulfat geeignet sind.

5 Basische Comonomere wie 2-[N,N-Di-(C₁-C₄-alkyl)amino]ethyl(meth)acrylate und 3-[N,N-Di-(C₁-C₄-alkyl)aminopropyl(meth)acrylate können sowohl in Form der freien Basen als auch in partiell oder in vollständig gepufferter Form bei der Copolymerisation eingesetzt werden.

10 Nichtionische und/oder kationische Comonomere kann man bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Polymerisate P vorzugsweise in solchen Mengen zu-
setzen, dass die entstehenden Polymerisate wasserlöslich sind und insgesamt anioni-
sche Ladung aufweisen, die beispielsweise durch Alkalimetallkationen oder Ammonium-
kationen, die substituiert sein können, stabilisiert sein können. Bezogen auf die bei
der Polymerisation insgesamt eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren
kann die Menge an nichtionischen und/oder kationischen Comonomeren z.B. 0 bis 99,
oder 0 bis 45 Gew.-% betragen.

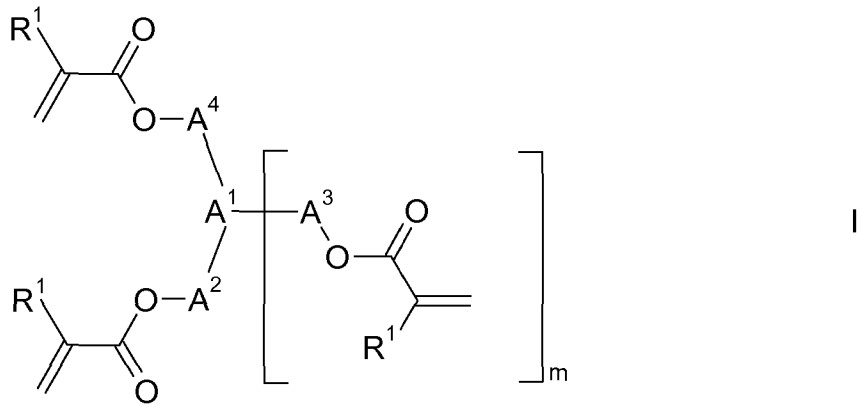
15 Bevorzugte Polymerisate sind beispielsweise solche, die 55 bis 100 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure in einpolymerisierter Form enthalten.

20 In einer speziellen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung verwendet man ver-
netzte Polymerisate P, welche unter Verwendung eines sogenannten ethylenisch un-
gesättigten Vernetzer hergestellt wurden.

25 Vernetzte Polymerisate kann man herstellen, indem man die Polymerisation zusätzlich
in Gegenwart mindestens eines ethylenisch ungesättigten Vernetzers durchführt. Man
erhält dann Polymerisate mit einem höheren Molekulargewicht als bei der Polymerisa-
tion von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomeren MON in Abwesen-
heit eines solchen Vernetzers. Entsprechend hergestellte vernetzte Polymerisate ha-
ben ein hohes Wasseraufnahmevermögen. Als Vernetzer können alle Verbindungen
verwendet werden, die über mindestens zwei ethylenisch ungesättigte Doppelbindun-
gen im Molekül verfügen. Solche Verbindungen sind dem Fachmann geläufig und wer-
den beispielsweise bei der Herstellung vernetzter Polyacrylsäuren, wie superabsorbie-
renden Polymeren eingesetzt (vgl. EP-A 858 478).

35 Beispiele für besonders geeignete Vernetzer sind: Triallylamin, Pentaerythrittriallether,
Methylenbis(meth)acrylamid, N,N'-Divinylethylenharnstoff, vollständig mit Acrylsäure
oder Methacrylsäure veresterte zwei- oder mehrwertige Alkohole mit 2 bis 4 C-Atomen
wie Ethylenglykoldi(meth)acrylat, 1,4-Butandioldi(meth)-acrylat, Di(meth)acrylate von
Polyethylenglykolen mit Molekulargewichten M_n von beispielsweise 300 bis 600 g/mol,
Verbindungen der allgemeinen Formel I

40



in denen die Variablen wie folgt definiert sind:

- 5 R^1 gleich oder verschieden und gewählt aus Methyl und Wasserstoff;
 m eine ganze Zahl von 0 bis 2, bevorzugt 1;
 A^1 CH_2 oder $-CH_2-CH_2-$ oder R^2-CH oder *para*- C_6H_4 für den Fall, dass $m = 0$,
 CH , R^2-C oder 1,3,5- C_6H_3 für den Fall, dass $m = 1$,
 und Kohlenstoff für den Fall, dass $m = 2$;
- 10 R^2 gewählt aus C_1-C_4 -Alkyl, wie beispielsweise *n*- C_4H_9 , *n*- C_3H_7 , *iso*- C_3H_7 und
 vorzugsweise C_2H_5 und CH_3 ,
 oder Phenyl,
- A^2, A^3, A^4 gleich oder verschieden und gewählt aus
 C_1-C_{20} -Alkylen, wie beispielsweise $-CH_2-$, $-CH(CH_3)-$, $-CH(C_2H_5)-$, -
 15 $CH(C_6H_5)-$,
 $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_8-$, $-(CH_2)_9-$,
 $-(CH_2)_{10}-$, $-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH(CH_3)-$;
cis- oder *trans*- C_4-C_{10} -Cycloalkylen, wie beispielsweise *cis*-1,3-
 Cyclopentyliden, *trans*-1,3-Cyclopentyliden *cis*-1,4-Cyclohexyliden, *trans*-
 20 1,4-Cyclohexyliden;
 C_1-C_{20} -Alkylen, in denen von einem bis zu sieben jeweils nicht benachbar-
 te
 C -Atome durch Sauerstoff ersetzt sind, wie beispielsweise $-CH_2-O-CH_2-$,
 $-CH_2-CH_2-O-$, $-(CH_2)_2-O-CH_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-[(CH_2)_2-O]_2-(CH_2)_2-$,
 25 $-[(CH_2)_2-O]_3-(CH_2)_2-$;
 C_1-C_{20} -Alkylen, substituiert mit bis zu 4 Hydroxylgruppen, wobei in C_1-C_{20} -
 Alkylen von einem bis zu sieben jeweils nicht benachbarte C -Atome durch
 Sauerstoff ersetzt sind, wie beispielsweise $-CH_2-O-CH_2-CH(OH)-CH_2-$,
 $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_2-$, $-CH_2-O-[CH_2-CH(OH)-CH_2]_3-$;
- 30 C_6-C_{14} -Arylen, wie beispielsweise *para*- C_6H_4 ,

weiterhin 2,2-Bis(hydroxymethyl)butanoltri(meth)acrylat, Pentaerythrittri(meth)acrylat,
 Pentaerythrittetraacrylat und Triallylmethylammoniumchlorid.

Falls man bei der Herstellung von Polymerisaten P von mindestens einem ethylenisch ungesättigten Monomer MON einen oder mehrere Vernetzer einzusetzen wünscht, so beträgt die jeweils verwendete Mengen an Vernetzer beispielsweise 0,001 bis 5,0 Gew.-%, vorzugsweise 0,01 bis 1,0 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der bei der Polymerisation eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren MON.

Zum Starten der Polymerisationsreaktion in wässrigem Medium verwendet man üblicherweise dem Fachmann geläufige Polymerisationsinitiatoren, die unter den Reaktionsbedingungen Radikale bilden. Geeignete Polymerisationsinitiatoren sind beispielsweise Peroxide, Hydroperoxide, Wasserstoffperoxid, Persulfate, wie beispielsweise Natrium-, Kalium- oder Ammoniumpersulfat, Redoxkatalysatoren und Azoverbindungen wie 2,2'-Azobis(N,N-dimethylenisobutyramidine)dihydrochlorid, 2,2'-Azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitril), 2,2'-Azobis(2,4-dimethylvaleronitril) und 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid). Polymerisationsinitiatoren werden in bei Emulsionspolymerisationen üblichen Mengen (0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Summe der zur Polymerisation eingesetzten ethylenisch ungesättigten Monomeren MON) eingesetzt. Bevorzugt werden Azostarter oder Persulfate als Polymerisationsinitiatoren verwendet. Man kann die radikalische Polymerisationsreaktion jedoch auch mit Hilfe energiereicher Strahlen wie Elektronenstrahlen oder durch Bestrahlen mit UV-Licht initiieren.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung haben die erfindungsgemäß verwendeten Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P eine Polymerisatkonzentration von beispielsweise 1 bis 70, vorzugsweise 5 bis 50 und insbesondere 15 bis 25 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Summe der Gesamtmengen an Monomeren MON, Polymeren A und Polymeren B. Die Polymerisatkonzentration kann auch als Feststoffgehalt bezeichnet werden.

Erfindungsgemäß verwendete Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P stellt man her durch radikalisch initiierte Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren MON in Gegenwart von wenigstens je einem wasserlöslichen Polymeren A und Polymeren B, wobei das wenigstens eine wasserlösliche Polymer A ausgewählt ist aus

- 35 (a1) Pflropfpolymerisaten von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyalkylenglykol oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituiertem Polyalkylenglykol,
- (a2) Copolymerisaten aus Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure,
- 40 (a3) Polyalkylenglykolen,
- (a4) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierten Polyalkylenglykolen,

und das wenigstens eine wasserlösliche Polymer B ausgewählt ist aus

- 5 (b1) hydrolysierten Copolymerisaten aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid als freie Polysäure oder zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisiert,
- (b2) Stärke, unmodifiziert oder vorzugsweise kationisch oder anionisch modifiziert,
- (b3) synthetischen Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von
- 10 (β1) einem oder mehreren nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (β2) einem oder mehreren kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- (β3) optional einem oder mehreren anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- 15 wobei der molare Anteil an in (b3) einpolymerisierten kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β2) höher ist als der Anteil an einpolymerisierten anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β3).

20 Erfindungsgemäß verwendete Wasser-in-Wasser Dispersionen von Polymerisaten P können ebenfalls in Gegenwart von wenigstens zwei verschiedenen der vorstehend genannten wasserlöslichen Polymeren A und B hergestellt werden.

Die nach der Polymerisationsreaktion erhaltenen Wasser-in-Wasser Dispersionen der Polymerisate P haben beispielsweise bei einem pH-Wert von 4 eine dynamische Viskosität im Bereich von 100 bis 12000 mPas, vorzugsweise 150 bis 6000 mPas (gemessen in einem Brookfield-Viskosimeter bei 23 °C).

25

Als wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a1) kommen Ppropfpolymerisate von Vinylpropionat oder von Mischungen von Vinylpropionat und Vinylacetat, bevorzugt von Vinylacetat auf Polyalkylenglykol, bevorzugt Polyethylenglykol oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituiertem Polyalkylenglykol, bevorzugt Polyethylenglykol in Betracht. Als Ppropfgrundlage geeignete Polyalkylenglykole werden beispielsweise in der WO 03/046024, Seite 4, Zeile 37 bis Seite 8, Zeile 9, beschrieben. Auf 100 Gewichtsteile der Ppropfgrundlage ppropft man beispielsweise 10 bis 10000, vorzugsweise 30 bis 300 Gewichtsteile Vinylpropionat, Gemisch von Vinylpropionat und Vinylacetat oder vorzugsweise Vinylacetat. Ganz besonders bevorzugt setzt man als Ppropfgrundlage Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewicht M_n von 1000 bis 100000 g/mol ein.

30

35

40 Als wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a2) kommen Copolymere aus Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure in Betracht, bevorzugt sind Copolymere aus Alkylpolyalkylenglykolacrylaten und (Meth)acrylsäure. Solche Verbindungen sind beispielsweise als Dispergiermittel für Zement bekannt. Sie werden hergestellt,

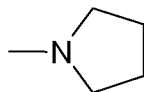
indem man zunächst Additionsprodukte von Ethylenoxid und/oder Propylenoxid an beispielsweise C₁- bis C₁₈-Alkohole mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert und die so erhaltenen Ester dann mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert. Üblicherweise eingesetzte wasserlösliche Polymere der Gruppe (a2) enthalten
5 beispielsweise 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 35 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten von Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und 95 bis 40, vorzugsweise 90 bis 65 Gew.-% einpolymerisierte Einheiten an (Meth)acrylsäure. Sie haben meistens ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 2000 bis 50000, vorzugsweise 5000 bis 20000 g/mol. Wasserlösliche Polymere der Gruppe (a2) können in Form der Polysäuren oder auch in vollständig oder partiell neutralisierter Form bei der Herstellung von
10 erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Dispersionen eingesetzt werden. Carboxylgruppen der wasserlöslichen Polymere der Gruppe (a2) kann man vorzugsweise mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisieren.

15 Geeignete wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a3) sind Polyalkylenglykole, bevorzugt Polyethylenglykole.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung können als wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a3) eingesetzte Polyalkylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 100 bis 100000,
20 bevorzugt von 300 bis 80000, besonders bevorzugt von 600 bis 50000 und insbesondere von 1000 bis 50000 g/mol aufweisen, wobei der molekulare Aufbau von Polyalkylenglykolen vorstehend definiert ist. Bevorzugte Polyalkylenglykole (a3) sind Polyethylenglykol, Polypropylenglykol sowie Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid. Die Blockcopolymeren können Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten und zwei oder mehr Blöcke aufweisen.
25

Geeignete wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a4) sind ein- oder beidseitig mit
30 Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierte Polyalkylenglykole und insbesondere Polyethylenglykole, beispielsweise mit zahlenmittleren Molekulargewichten M_n im Bereich von 100 bis 100000, bevorzugt von 300 bis 80000, besonders bevorzugt von 600 bis 50000 und insbesondere von 1000 bis 50000 g/mol. Bevorzugte wasserlösliche Polymere A der Gruppe (a4) sind ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierte Polyethylenglykole, Polypropylenglykole sowie Blockcopolymeren aus Ethylenoxid und Propylenoxid, wobei Blockcopolymeren Ethylenoxid und Propylenoxid in beliebigen Mengen und in beliebiger Reihenfolge einpolymerisiert enthalten und zwei oder mehr Blöcke aufweisen können. Geeignete Alkylgruppen sind C₁-C₂₀-Alkyl, insbesondere unverzweigtes C₁-C₂₀-Alkyl. Geeignete Carboxylgruppen sind beispielsweise Pivalat und Propionat und insbesondere Acetat, weiterhin Benzoat. Aminogruppen können gewählt sein aus NH₂, und Mono- und Di-C₁-C₄-Alkylamino- und cyclischen Aminogruppen wie beispielsweise
35
40

11



Erfindungsgemäß verwendete wässrige Polymerisatsysteme enthalten mindestens ein wasserlösliches Polymer A der Gruppen (a1), (a2), (a3) oder (a4) beispielsweise in
5 Mengen von 2 bis 15, vorzugsweise 5 bis 12 Gew.-%, bezogen auf das erhaltene wässrige Polymerisatsystem.

Als wasserlösliche Polymere B der Gruppe (b1) verwendet man vorzugsweise partiell oder quantitativ hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylalkylethern, beispielsweise Vinyl-C₁-C₄-alkylethern, und Maleinsäureanhydrid. C₁-C₄-Alkyl wird gewählt aus Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, tert.-Butyl und bevorzugt Methyl oder Ethyl. Wasserlösliche Polymere B der Gruppe (b1) sind erhältlich durch Copolymerisieren von Vinylalkylethern mit Maleinsäureanhydrid und anschließende partielle oder
10 quantitative Hydrolyse der Anhydridgruppen zu Carboxylgruppen und gegebenenfalls partielle oder vollständige Neutralisation der Carboxylgruppen. Besonders bevorzugte wasserlösliche Polymere B der Gruppe (b1) sind hydrolysierte Copolymerisate aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid als freie Polysäure und in Form der zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierten Salze.

Geeignete wasserlösliche Polymere B der Gruppe (b2) sind Stärke, modifizierte Stärke, vorzugsweise kationisch oder anionisch modifiziert. Beispiele für modifizierte Stärken sind kationisch modifizierte Kartoffelstärke, anionisch modifizierte Kartoffelstärke, abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin. Beispiele für kationisch modifizierte Kartoffelstärken sind die Handelsprodukte Amylofax 15 und Perlbond 970. Eine geeignete
20 anionisch modifizierte Kartoffelstärke ist Perfectamyl A 4692. Hier besteht die Modifizierung im Wesentlichen in einer Carboxylierung von Kartoffelstärke beispielsweise Benzoat, Pivalat und insbesondere Acetat. C*Pur 1906 ist ein Beispiel für eine enzymatisch abgebaute Kartoffelstärke und Maltodextrin C 01915 für eine hydrolytisch abgebaute Kartoffelstärke.

30 Weitere geeignete wasserlösliche Polymere B sind synthetische vorzugsweise statistische Copolymerisate (b3), erhältlich durch Copolymerisation von

(β1) mindestens einem Monomer, gewählt aus (Meth)acrylamid, N-Vinylformamid, N-Vinylpyrrolidon und N-Vinylcaprolactam, ganz besonders bevorzugt sind Acrylamid und N-Vinylpyrrolidon, und

(β2) einem oder mehreren kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, gewählt aus Di-C₁-C₄-Alkylamino-C₂-C₄-alkyl(meth)acrylat, beispielsweise 2-(N,N-Dimethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-Dimethylamino)propyl(meth)acrylat, 2-(N,N-Diethylamino)ethyl(meth)acrylat, 3-Diethylamino)propyl(meth)acrylat, jeweils partiell
40

oder quantitativ neutralisiert beispielsweise mit Halogenwasserstoffsäuren wie beispielsweise Salzsäure, mit Schwefelsäure, para-Toluolsulfonsäure, Ameisensäure oder Essigsäure, oder partiell oder quantitativ mit C₁-C₄-Alkyl oder Benzyl quaternisiert, beispielsweise durch Umsetzung mit C₁-C₄-Alkylhalogenid wie beispielsweise C₁-C₄-Alkylbromid oder Iodid, durch Umsetzung mit Di-C₁-C₄-alkylsulfat oder mit Benzylhalogenid wie beispielsweise Benzylbromid oder Benzylchlorid. Weitere geeignete Monomere (β 2) sind Dimethyldiallylammoniumchlorid, Diethyldiallylammoniumchlorid, Dimethyldiallylammoniumbromid, Diethyldiallylammoniumbromid.

10 Man kann ein oder mehrere anionische monoethylenisch ungesättigten Monomere (β 3) mit einpolymerisieren, gewählt aus (Meth)acrylsäure, Vinylsulfonsäure, Vinylphosphonsäure, Maleinsäure, Fumarsäure, Itakonsäure, Crotonsäure, jeweils als freie Säure oder als Alkalimetall- oder Ammoniumsalz, wobei der molare Anteil an in (b3) einpolymerisierten kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β 2) höher als der
15 Anteil an einpolymerisierten anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β 3) ist.

Polymere B der Gruppe (b3) können einen K-Wert im Bereich von 15 bis 200, bevorzugt 30 bis 150 und besonders bevorzugt im Bereich von 45 bis 110 aufweisen, bestimmt nach H. Fikentscher (Cellulose-Chemie, Band 13, Seiten 58 bis 64 und 71 bis
20 74, 1932) in 3 Gew.-% wässriger NaCl-Lösung bei 25 °C, einem pH-Wert von 7 und einer Polymerisat-Konzentration von 0,1 Gew.-%.

In einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind synthetische vorzugsweise statistische Polymere B der Gruppe (b3) aufgebaut aus
25

2 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 und besonders bevorzugt 30 bis 70 mol-% mindestens eines Monomers (β 1), und
2 bis 90, bevorzugt 20 bis 80 und besonders bevorzugt 30 bis 70 mol-% mindestens
30 eines kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β 2).

In einer anderen Ausführungsform der vorliegenden Erfindung sind synthetische vorzugsweise statistische Polymere B der Gruppe (b3) aufgebaut aus

35 2 bis 90, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 70 mol-% mindestens eines Monomers (β 1),
2 bis 90, bevorzugt 10 bis 80 und besonders bevorzugt 20 bis 70 mol-% mindestens eines kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β 2), und
0,1 bis 8, bevorzugt bis 10 und besonders bevorzugt 20 mol-% mindestens eines anio-
40 nischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β 3).

Vorzugsweise beträgt die Löslichkeit von Comonomeren ($\beta 1$) in Wasser bei 25 °C mindestens 100 g/l, ganz besonders bevorzugt sind sie in jedem Verhältnis mit Wasser mischbar.

- 5 Geeignete Beispiele für Polymere B der Gruppe (b3) sind solche, die hergestellt sind durch Copolymerisation von Acrylamid und 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat-methochlorid, Acrylamid und 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat-methochlorid, Methacrylamid und 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat-methochlorid, Methacrylamid und 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat-methochlorid, Acrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylacrylat-methochlorid und Acrylsäure, Acrylamid, 2-(N,N-Dimethylamino)ethylmethacrylat-methochlorid und Acrylsäure.

Ein besonders geeignetes wasserlösliches Polymer B der Gruppe (b2) ist enzymatisch abgebaute Stärke, insbesondere Maltodextrin.

15

In den erfindungsgemäß verwendeten Wasser-in-Wasser Dispersionen beträgt die Gesamtmenge an die wasserlöslichen Polymeren B 1 bis 100 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 80 Gew.-% und insbesondere bevorzugt 10 bis 50 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren MON.

20

Das Verhältnis der Gesamtmengen an wasserlöslichen Polymeren A und wasserlöslichen Polymeren B in den erfindungsgemäß verwendeten Wasser-in-Wasserdispersionen beträgt in der Regel 1 : 10 bis 10 : 1, bevorzugt 1 : 5 bis 5 : 1 und insbesondere bevorzugt 1 : 2 bis 2 : 1.

25

Erfindungsgemäß verwendete wässrige Wasser-in-Wasser Dispersionen enthalten vorzugsweise eine Kombination aus

- (a1) mindestens einem Pfropfpolymerisat von Vinylacetat auf Polyethylenglykol mit einem zahlenmittleren Molekulargewichts M_n von 1000 bis 100000 g/mol

30

und

- (b1) mindestens einem hydrolysierten Copolymerisat aus Vinylmethylether und Maleinsäureanhydrid als Polysäure oder in zumindest partiell mit Natronlauge, Kalilauge oder Ammoniak neutralisierter Form.

35

In einer bevorzugten Ausführungsform der erfindungsgemäß einsetzbaren Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P weist diese einen Gehalt an anorganischen Salzen im Bereich von 0,001 bis 15 Gew.-% auf, bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge des Polymerisats P (entsprechend der Summe der Gesamtmengen an Monomeren MON, Polymeren A und Polymeren B) auf.

40

Erfindungsgemäß werden 1 bis 300 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 200 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 50 bis 150 Gew.-Teile an Polymerisat P, bezogen auf 100 Gew.-Teile Faservlies, eingesetzt.

- 5 Wesentlich für das erfindungsgemäße Verfahren ist, dass wenigstens eine organische Verbindung V, welche wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Epoxy-, primäre und sekundäre Aminogruppen, aufweist, der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht wird.

- 15 Dabei kann prinzipiell jede organische Verbindung als Verbindung V eingesetzt werden, welche wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Epoxy-, primäre und sekundäre Aminogruppen, aufweist. Erfindungsgemäß kann das mittlere Molekulargewicht der Verbindung V > 1000 g/mol betragen, wobei jedoch organische Verbindungen V bevorzugt sind, welche ein mittleres Molekulargewicht ≤ 1000 g/mol aufweisen.

- 20 Beispiele von organischen Verbindungen V mit einem mittleren Molekulargewicht > 1000 g/mol sind Polyethylenglykole, Polypropylenglycole, Polytetramethyldiole, Polyethylenglykoldiglycidylether, Polypropylenglykoldiglycidylether, Polyetheramine, wie Polyalkylenglykolediamine, wie beispielsweise Polyethylenglykoldiamin oder Polypropylenglykoldiamin sowie Polyethylenimine.

- 25 Erfindungsgemäß bevorzugt werden jedoch organische Verbindungen V eingesetzt, welche ein mittleres Molekulargewicht ≤ 1000 g/mol aufweisen. Als Verbindungen V kommen insbesondere lineare oder cyclische Di- oder Polyolverbindungen, Alkanolaminverbindungen, Di- oder Polyaminverbindungen, Mono-, Di- oder Polysaccharide sowie Di- oder Polyepoxyverbindungen in Betracht. Erfindungsgemäß bevorzugt sind solche Verbindungen V, welche ausgewählt sind aus der Gruppe umfassend Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Aminopropanol-1, 1-Aminopropanol-2, 5-Aminopentanol-1, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, Bis-(N-Hydroxyethyl)propandiamin-1,3, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propandiol-1,2, Propantriol-1,2,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentandiol-1,2, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, D- bzw. L-Arabinose, D-Xylose, D-Glucose, D-Mannose, D-Gallaktose, D-Glucosamin, D-Fructose, Maltose, Saccharose, Lactose, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Propandiamin-1,3, Propandiamin-1,2, Neopentyl-
35 diamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, N-(2-Aminoethyl)-propandiamin-1,3, Propantri-amin-1,2,3, N,N-Bis-(3-aminopropylamin, Ethylenglykoldiglycidylether, Diethylenglykoldiglycidylether, 1,2-Propylenglykoldiglycidylether und Di-1,2-propylenglykoldiglycidylether.

Insbesondere bevorzugt werden als organische Verbindungen V Triethanolamin, Diethanolamin, 3-Aminopropanol-1, D-Glucose und/oder Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt.

5

Erfindungsgemäß werden die organischen Verbindungen V in einer Gesamtmenge von 0,001 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,001 bis 5 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,01 bis 2 Gew.-Teilen, jeweils bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat P, eingesetzt.

10

Verfahrenswesentlich ist, dass neben der wenigstens einen organischen Verbindung V optional noch zusätzlich wenigstens eine phosphor- oder borhaltige anorganische Verbindung B der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht werden kann.

15

Als phosphor- oder borhaltige anorganische Verbindungen B kommen prinzipiell alle die anorganischen Phosphor- oder Borverbindungen in Betracht, welche im Trocknungsschritt die Vernetzungsreaktion des Polymerisats P mit der organischen Verbindung V zu beschleunigen vermögen.

20

Erfindungsgemäß bevorzugt werden Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Alkylphosphinsäuren, Alkylphosphonsäuren, mit Alkyl gleich Methyl, Ethyl, Propyl, Isopropyl, n-Butyl oder tert.-Butyl, hypophosphorige Säure, phosphorige Säure oder Tetrafluorborsäure sowie deren Alkalimetallsalze, insbesondere deren Natrium- und/oder Kaliumsalze, wie beispielsweise Alkalimetallhypophosphite, Alkalimetallphosphite, Alkalimetallpolyphosphate, Alkalimetallphosphate, Alkalimetalldihydrogenphosphate und/oder Alkalimetalltetrafluorborat eingesetzt.

25

30

Werden anorganische Verbindungen B eingesetzt, so werden diese in einer Gesamtmenge von 0,0001 bis 10 Gew.-Teilen, bevorzugt 0,01 bis 7 Gew.-Teilen und insbesondere bevorzugt 0,1 bis 5 Gew.-Teilen, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat P, eingesetzt.

35

Erfindungsgemäß wird wenigstens eine organische Verbindung V der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht. Wird die wenigstens eine organische Verbindung V der Wasser-in-Wasser Dispersion vorab des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt, so kann gegebenenfalls eine Teil- oder die Gesamtmenge der Verbindung V bei der Herstellung der Wasser-in-Wasser Dispersion vorgelegt und die gegebenenfalls verbliebene Rest- bzw. Gesamtmengen nach

40

deren Herstellung zugesetzt werden. Darüber hinaus ist es erfindungsgemäß auch möglich, dass gegebenenfalls eine Teilmenge der Verbindung V der Wasser-in-Wasser Dispersion vorab und die verbliebene Rest- bzw. Gesamtmenge während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt werden. In einer weiteren erfindungsgemäßen Ausführungsform kann gegebenenfalls eine Teilmenge der Verbindung V während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies und die verbliebenen Rest- bzw. Gesamtmengen vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht werden. Darüber hinaus ist es selbstverständlich auch möglich Teilmengen der Verbindung V der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und während Inkontaktbringens mit dem Faservlies zuzumischen und auf das imprägnierte Faservlies aufzubringen.

Bevorzugt wird jedoch die organische Verbindung V der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vor und/oder während dem Inkontaktbringen mit dem Faservlies zugemischt.

Selbstverständlich können im erfindungsgemäßen Verfahren neben anorganischen Verbindungen B noch weitere, dem Fachmann geläufige optionale Hilfsstoffe, wie beispielsweise sogenannte Verdicker, Verflüssiger, Entschäumer, Neutralisationsmittel, Puffersubstanzen oder Konservierungsmittel eingesetzt werden. Werden im erfindungsgemäßen Verfahren solche optionale Verbindungen eingesetzt, so können diese der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht werden. Dabei sind die Mengen dieser optional eingesetzten Verbindungen dem Fachmann geläufig oder können von diesem in Routineuntersuchungen ermittelt werden.

Die Art und Weise des Inkontaktbringens der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P mit dem Faservlies ist von untergeordneter Bedeutung, sofern die Wasser-in-Wasser Dispersion gleichmäßig auf das Faservlies auf- bzw. in das Faservlies eingebracht wird. Bevorzugt erfolgt das Inkontaktbringen durch Aufsprühen der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P auf das Faservlies oder durch Tränken des Faservlieses mit der Wasser-in-Wasser Dispersion.

Erfindungsgemäß wird dabei die Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P in einer solchen Menge eingesetzt, dass beim Inkontaktbringen mit dem Faservlies 1 bis 300 Gew.-Teile, bevorzugt 10 bis 200 Gew.-Teile und insbesondere bevorzugt 50 bis 150 Gew.-Teile an Polymerisat P (fest), bezogen auf 100 Gew.-Teile Faservlies, resultieren.

Das nach dem Inkontaktbringen mit der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P, der organischen Verbindung V und der gegebenenfalls weiteren optionalen Hilfsstoffe erhaltene imprägnierte Faservlies wird in einer dem Fachmann geläufigen

Art und Weise bei einer Temperatur ≥ 120 °C unter Ausbildung des Quellvlieses getrocknet bzw. ausgehärtet.

5 Häufig erfolgt die Trocknung des erhaltenen imprägnierten Faservlieses unter Ausbildung eines Quellvlieses in zwei Trocknungsstufen, wobei die erste Trocknungsstufe bei einer Temperatur < 120 °C, bevorzugt ≥ 20 °C und ≤ 110 °C und insbesondere bevorzugt ≥ 40 und ≤ 100 °C und die zweite Trocknungsstufe bei einer Temperatur ≥ 120 °C, bevorzugt ≥ 130 °C und ≤ 250 °C und insbesondere bevorzugt ≥ 140 °C und ≤ 220 °C erfolgt.

10

Die erste Trocknungsstufe erfolgt dabei vorteilhaft dergestalt, dass bei einer Temperatur < 120 °C so lange getrocknet wird, bis das erhaltene Rohquellvlies, welches häufig noch nicht seine endgültige Form aufweist (sogenanntes Halbzeug) eine Restfeuchte ≤ 15 Gew.-%, bevorzugt ≤ 12 Gew.-% und insbesondere bevorzugt ≤ 10 Gew.-% aufweist. Dabei wird die Restfeuchte im Rahmen dieser Schrift generell bestimmt, indem
15 zuerst ca. 1 g des erhaltenen (Roh)quellvlieses bei Raumtemperatur gewogen, dieses daran anschließend für 10 Minuten bei 110 °C getrocknet und daran anschließend abgekühlt und wieder bei Raumtemperatur gewogen wird. Dabei entspricht die Restfeuchte der Gewichts-
20 differenz des (Roh)quellvlieses vor und nach dem Trocknungsvorgang, bezogen auf das Gewicht des (Roh)quellvlieses vor dem Trocknungsvorgang multipliziert mit dem Faktor 100.

Das so erhaltene Halbzeug ist nach Erwärmen auf eine Temperatur ≥ 100 noch verformbar und kann bei dieser Temperatur in die endgültige Form des gewünschten
25 Quellvlieses gebracht werden.

Die nachfolgende zweite Trocknungsstufe erfolgt vorteilhaft dergestalt, dass das Halbzeug bei einer Temperatur ≥ 120 °C solange erhitzt wird, bis dieses unter Ausbildung des Quellvlieses eine Restfeuchte ≤ 1 Gew.-%, bevorzugt $\leq 0,5$ Gew.-% und insbesondere bevorzugt $\leq 0,1$ Gew.-% aufweist, wobei das Polymerisat P und die organische Verbindung V in der Regel in Folge einer chemischen Kondensationsreaktion vernetzen und aushärten.
30

Häufig erfolgt die Herstellung des Quellvlieses dadurch, dass das Halbzeug in einer Formpresse in den vorgenannten Temperaturbereichen in die endgültige Form gebracht und ausgehärtet wird.
35

Selbstverständlich ist es aber auch möglich, dass die erste (Trocknung) und die zweite Trocknungsstufe (Aushärtung) des Quellvlieses in einem Arbeitsschritt, beispielsweise in einer Formpresse erfolgen. Erfolgt die Trocknung in einem Arbeitsschritt, so erfolgt sie bei einer Temperatur ≥ 120 °C.
40

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren zugänglichen Quellvliese weisen dabei in vorteilhafter Weise eine flächige Form, wie beispielsweise flächige Platten, Bahnen oder Streifen oder aber auch eine längliche Form auf, deren Verhältnis von Länge (L) zur größten Ausdehnung des Querschnitts (D) $L/D \geq 2, \geq 5, \geq 10, \geq 100, \geq 1000$ oder ≥ 100000 betragen kann und deren Querschnitt jede erdenkliche Form aufweisen kann, wie beispielsweise eine runde Form, wie insbesondere eine kreisförmige oder ellipsoide Form oder aber auch eine eckige Form, wie insbesondere eine dreieckige, viereckige, wie beispielsweise eine quadratische oder eine rechteckige Form. Die erfindungsgemäßen Quellvliese weisen im Vergleich zu den Quellvliesen des Standes der Technik einen geringeren Auswaschverlust mit wässrigen Medien auf und lassen sich daher vorteilhaft zur Wasserabdichtung, wie beispielsweise in Abdichtungsbahnen oder Fugenabdichtungsbändern, zur Feuchtigkeitsregulierung, wie beispielsweise in Innenraumfeuchtigkeitsbahnen oder Feuchtigkeitsbahnen in Klimaanlageanlagen, zur Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Medien, wie beispielsweise in Ionenaustauschern, zur Wasserabsorption, wie beispielsweise in Saugtüchern oder Absorbtionsbahnen und/oder als Feuchtigkeitsbarriere verwenden.

Die Erfindung soll anhand nachfolgender nicht einschränkender Beispiele erläutert werden.

Beispiel 1

In einem 2 l Polymerisationsgefäß, ausgerüstet mit einem Anker-Rührer und zwei Dosiereinrichtungen wurden bei 20 bis 25 °C (Raumtemperatur) und unter Stickstoffatmosphäre 203 g entionisiertes Wasser, 453 g einer 18,7 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Vinylacetat/Polyethylenglykol-Pfropfpolymerisates als Polymer A (Mengenverhältnis: Vinylacetat/Polyethylenglykol: 60/40; gewichtsmittleres Molekulargewicht 24000 g/mol), 214 g einer 35,3 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Maleinsäureanhydrid/Vinylmethylether-Copolymerisats als Polymer B (Mengenverhältnis: Maleinsäureanhydrid/Vinylmethylether: 63/37; gewichtsmittleres Molekulargewicht 165.000 g/mol; Lupasol® MS der Firma BASF SE), vorgelegt. Zu dieser Lösung wurden unter Rühren 50 g Acrylsäure und 11 mg 2,2'-Azobis(2-amidinopropan)dihydrochlorid (Wako® V 50 von der Firma Wako), gelöst in 2,2 g entionisiertem Wasser, zugegeben und die erhaltene Reaktionsmischung in 20 Minuten auf 64 °C aufgeheizt. Nach Erreichen dieser Temperatur wurden zeitgleich beginnend der Monomerzulauf, bestehend aus 75 g Acrylsäure, 0,6 g Trimethylolpropanethoxilatriacrylat (Sartomer® SR 9035 der Firma Sartomer) und 75 g entionisiertes Wasser innerhalb von 1,5 Stunden und der Initiatorzulauf, bestehend aus 90 mg Wako V 50 und 18,8 g entionisiertem Wasser, innerhalb von 2 Stunden kontinuierlich zudosiert. Nach Dosierende des Initiatorzulaufs ließ man die Polymerisationsmischung noch 2 Stunden bei 64 °C nachrühren und gab dann weitere 0,16 g Wako V 50, gelöst in 31,4 g entionisiertem Wasser zu. Anschließend ließ man die erhaltene wässrige Polymerisatdispersion noch 1 Stunde bei 64 °C nachreagieren und gab dann 0,6 g L(+)-Ascorbinsäure und 1,1 g einer 70 gew.-%igen wässri-

gen tert-Butylhydroperoxid-Lösung zu. Anschließend ließ man die erhaltene Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion noch 1 Stunde bei 64 °C nachreagieren. Danach wurde die Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion auf 45 °C abgekühlt und 125 g einer 50 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Copolymerisats aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis 42/58 mit einem gewichtsmittleren Molekulargewicht von 3000 g/mol (Sokalan® CP 12S der Firma BASF SE) und 12,5 g einer 30 gew.-%igen wässrigen Lösung eines Fettalkoholpolyglykoethersulfat-Natriumsalzes (E-mulphor® FAS 30 der Firma BASF SE) zugegeben und die erhaltene Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion bei dieser Temperatur für 5 Minuten gerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt, der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion 6,3 g Triethanolamin zugesetzt und anschließend 5 Minuten gerührt. Daran anschließend wurde der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion zu 29,4 Gew.-% und die Viskosität zu 560 mPas bestimmt.

Der Feststoffgehalt wurde generell bestimmt, indem eine definierte Menge der Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion (ca. 1 g) in einem Aluminiumtiegel mit einem Innendurchmesser von ca. 5 cm bei 120 °C in einem Trockenschrank bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde (ca. 2 Stunden). Es wurden jeweils zwei separate Messungen durchgeführt. Die in den Beispielen angegebenen Werte stellen den Mittelwert der jeweiligen beiden Messergebnisse dar.

Die Bestimmung der Viskosität erfolgte generell, bei gegebenem Feststoffgehalt der jeweiligen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion, gemäß DIN EN ISO 2555 mit einem Brookfield-Viskosimeter „Brookfield RVT“, Spindel 3, 20 Umdrehungen pro Minute, bei einer Temperatur von 23 °C.

Beispiel 2

Die Herstellung von Beispiel 2 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass 12,6 g Triethanolamin anstelle von 6,3 g Triethanolamin zugesetzt wurden.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 29,8 Gew.-% und die Viskosität zu 720 mPas bestimmt.

Vergleichsbeispiel 1

Die Herstellung von Vergleichsbeispiel 1 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass kein Triethanolamin zugesetzt wurde.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 28,9 Gew.-% und die Viskosität zu 465 mPas bestimmt.

Beispiel 3

Die Herstellung von Beispiel 3 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass 328 g entionisiertes Wasser anstelle von 203 g entionisiertem Wasser vorgelegt wurden, dass kein Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis 42/58 und keine 30 gew.-%igen wässrige Lösung eines Fettalkoholpolyglykoethersulfat-Natriumsalzes zugesetzt wurden und dass nach dem Abkühlen lediglich 0,6 g Triethanolamin anstelle von 6,3 g Triethanolamin zugesetzt wurden.

10

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 24,3 Gew.-% und die Viskosität zu 2020 mPas bestimmt.

Vergleichsbeispiel 2

15

Die Herstellung des Vergleichsbeispiels 2 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 3 mit dem Unterschied, dass kein Triethanolamin eingesetzt wurde.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 24,1 Gew.-% und die Viskosität zu 2225 mPas bestimmt.

20

Beispiel 4

Die Herstellung von Beispiel 4 erfolgt analog der Herstellung von Beispiel 1 mit dem Unterschied, dass 264 g entionisiertes Wasser anstelle von 203 g entionisiertem Wasser vorgelegt wurden, dass 0,9 g Ethylenglykoldiglycidylether (Decanol® EX-810 der Fa. Nagase Chemtex) anstelle von 0,6 g Trimethylolpropanethoxilatriacrylat eingesetzt wurden und 62,5 g anstelle von 125 g Copolymerisat aus Acrylsäure und Maleinsäureanhydrid im Gewichtsverhältnis 42/58 zugesetzt wurden und dass nach dem Abkühlen kein Triethanolamin zugesetzt wurde.

30

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,2 Gew.-% und die Viskosität zu 1050 mPas bestimmt.

35 Beispiel 5

Die Herstellung von Beispiel 5 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass 2,3 g Ethylenglykoldiglycidylether anstelle von 0,9 g Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt wurden.

40

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,1 Gew.-% und die Viskosität zu 1060 mPas bestimmt.

Beispiel 6

Die Herstellung von Beispiel 6 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass 3,7 g Ethylenglykoldiglycidylether anstelle von 0,9 g Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt wurden.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,5 Gew.-% und die Viskosität zu 1070 mPas bestimmt.

10 Beispiel 7

Die Herstellung von Beispiel 7 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass 5,1 g Ethylenglykoldiglycidylether anstelle von 0,9 g Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt wurden.

15

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,7 Gew.-% und die Viskosität zu 1090 mPas bestimmt.

Beispiel 8

20

Die Herstellung von Beispiel 8 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass 6,0 g Ethylenglykoldiglycidylether anstelle von 0,9 g Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt wurden.

25 Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,4 Gew.-% und die Viskosität zu 1150 mPas bestimmt.

Vergleichsbeispiel 3

30 Die Herstellung des Vergleichsbeispiels 3 erfolgte analog der Herstellung von Beispiel 4 mit dem Unterschied, dass kein Ethylenglykoldiglycidylether eingesetzt wurde.

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 26,0 Gew.-% und die Viskosität zu 1050 mPas bestimmt.

35

Beispiel 9

Die Herstellung von Beispiel 9 erfolgte analog der Herstellung von Vergleichsbeispiel 3 mit dem Unterschied, dass nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur der Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion 28,5 g D-Glucose und 28,5 g Natriumhypophosphit zugesetzt wurden.

40

Der Feststoffgehalt der erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersion wurde zu 29,2 Gew.-% und die Viskosität zu 780 mPas bestimmt.

Anwendungstechnische Untersuchungen

5

Herstellung der Bindemittelflotten

10 Die in den Beispielen 1 bis 9 sowie Vergleichsbeispielen 1 bis 3 erhaltenen Wasser-in-Wasser Polymerisatdispersionen wurden bei Raumtemperatur durch Zugabe von entionisiertem Wasser unter Rühren auf einen Feststoffgehalt von 24 Gew.-% verdünnt und werden im Folgenden als Bindemittelflotten B1 bis B9 sowie V1 bis V3 bezeichnet.

Herstellung der Quellvliese

15 Zur Herstellung der Quellvliese wurden jeweils Polypropylen (PP)-Nadelvliese (29,7 x 21,0 cm [DIN A4] mit einem Flächengewicht von 280 g/m²) in Längsrichtung über ein Endlos-PES-Siebband mit einer Bandlaufgeschwindigkeit von 60 cm pro Minute jeweils durch die vorgenannten wässrigen Bindemittelflotten B1 bis B9 sowie V1 bis V3 geleitet. Durch anschließende Absaugung der wässrigen Bindemittelflotte wurde der Nassauftrag auf 1165 g/m² (entsprechend 280 g/m² Bindemittel als Feststoff gerechnet) eingestellt. Die so erhaltenen imprägnierten PP-Nadelvliese wurden auf einen Kunststoffnetz als Träger für 14 Minuten bei 150 °C in einem Mathis-Ofen bei maximalem Heißluftstrom getrocknet und ausgehärtet. Im Folgenden werden die so erhaltenen Quellvliese als QB1 bis QB9 sowie QV1 bis QV3 bezeichnet. Nach dem Abkühlen auf

20

25 Raumtemperatur wurden aus den erhaltenen Quellvliesen QB1 bis QB9 sowie QV1 bis QV3 runde Prüfkörper mit einem Durchmesser von 105 mm ausgeschnitten. Die erhaltenen Prüfkörper wurden anschließend für 24 Stunden bei 23 °C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit im Klimaraum gelagert.

30 Unmittelbar vor Bestimmung des Auswaschverlustes wurden die erhaltenen Prüfkörper im Trockenschrank für eine Stunde bei 80 °C getrocknet, auf Raumtemperatur abgekühlt und dann gewogen (Gewicht Quellvlies vor der Wasserlagerung = $G_{Q_{vor}}$). Danach wurden die Prüfkörper bei Raumtemperatur für 24 Stunden in 1,5 l entionisiertem Wasser gelagert. Danach wurden die Prüfkörper aus dem Wasser genommen, mit einem Baumwolltuch trocken getupft, für 24 Stunden bei 80 °C im Trockenschrank getrocknet, auf Raumtemperatur abgekühlt und erneut gewogen (Gewicht Quellvlies nach der Wasserlagerung = $G_{Q_{nach}}$). Dabei wird der Auswaschverlust ermittelt aus der Gewichts Differenz der jeweiligen getrockneten Quellvliese vor und nach der Wasserlagerung bezogen auf das Gewicht der Quellvliese vor der Wasserlagerung [$\text{Auswaschverlust in \%} = (G_{Q_{vor}} - G_{Q_{nach}}) \times 100 / G_{Q_{vor}}$]. Die erhaltenen Ergebnisse sind

35

40 in Tabelle 1 aufgelistet. Dabei sind die erhaltenen Ergebnisse umso besser zu bewerten, je niedriger der entsprechende Auswaschverlust ist. Zur Bestimmung des Auswaschverlustes wurden jeweils 2 separate Bestimmungen durchgeführt. Die in Tabelle

1 angegebenen Werte stellen die Mittelwerte dieser beiden Bestimmungen dar.

Tabelle 1: Ergebnisse der Auswaschverlustuntersuchungen

| | Beispiel | Auswaschverlust [in %] |
|----|----------|-------------------------|
| 5 | QB1 | 13 |
| | QB2 | 11 |
| | QV1 | 30 |
| | QB3 | 30 |
| 10 | QV2 | 46 |
| | QB4 | 18 |
| | QB5 | 15 |
| | QB6 | 14 |
| | QB7 | 13 |
| 15 | QB8 | 13 |
| | QV3 | 27 |
| | QB9 | 15 |

20 Aus vorgenannter Tabelle 1 ist klar ersichtlich, dass die nachvernetzten Quellvliese einen deutlich geringeren Auswaschverlust im Vergleich zu den nicht nachvernetzten Quellvliesen aufweisen.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines Quellvlieses durch Inkontaktbringen eines Faservlieses mit einer Wasser-in-Wasser Dispersion eines Polymerisats P, welches durch radikalisch initiierte Polymerisation wenigstens eines ethylenisch ungesättigten Monomeren MON in Gegenwart von wenigstens je einem wasserlöslichen Polymeren A und Polymeren B in einem wässrigen Medium hergestellt wurde, wobei das wenigstens eine wasserlösliche Polymer A ausgewählt ist aus
- (a1) Ppropfpolymerisaten von Vinylacetat und/oder Vinylpropionat auf Polyalkylenglykol oder ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituiertem Polyalkylenglykol,
- (a2) Copolymerisaten aus Alkylpolyalkylenglykol(meth)acrylaten und (Meth)acrylsäure,
- (a3) Polyalkylenglykolen,
- (a4) ein- oder beidseitig mit Alkyl-, Carboxyl- oder Aminogruppen substituierten Polyalkylenglykolen,
- und das wenigstens eine wasserlösliche Polymer B ausgewählt ist aus
- (b1) hydrolysierten Copolymerisaten aus Vinylalkylethern und Maleinsäureanhydrid als freie Polysäure oder zumindest partiell mit Alkalimetallhydroxiden oder Ammoniumbasen neutralisiert,
- (b2) Stärke, modifiziert oder unmodifiziert,
- (b3) synthetischen Copolymerisaten, erhältlich durch Copolymerisation von
- (β1) einem oder mehreren nichtionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- (β2) einem oder mehreren kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren, und
- (β3) optional einem oder mehreren anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren,
- wobei der molare Anteil an in (b3) einpolymerisierten kationischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β2) höher ist als der Anteil an einpolymerisierten anionischen monoethylenisch ungesättigten Monomeren (β3), und anschließendem Trocknen des erhaltenen imprägnierten Faservlieses,
- dadurch gekennzeichnet, dass wenigstens eine organischen Verbindung V, welche wenigstens zwei funktionelle Gruppen, ausgewählt aus der Gruppe umfassend Hydroxy-, Epoxy-, primäre und sekundäre Aminogruppen, aufweist, der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zur Herstellung des Polymerisats P als Hauptmonomer Acrylsäure, Methacrylsäure, Maleinsäure, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure und/oder Vinylsulfonsäure eingesetzt wird.
3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Polymer B 1 bis 100 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge an Monomeren MON, beträgt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis der Mengen von Polymeren A zu Polymeren B 1 : 10 bis 10 : 1 beträgt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass 1 bis 300 Gew.-Teile Polymerisat P (entsprechend der Summe der Gesamtmen- gen an Monomeren MON, Polymeren A und Polymeren B), bezogen auf 100 Gew.-Teile Faservlies, eingesetzt werden.
6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung V ein mittleres Molekulargewicht ≤ 1000 g/mol aufweist.
7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die organische Verbindung V ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend Ethanolamin, Diethanolamin, Triethanolamin, 3-Aminopropanol-1, 1-Aminopropanol-2, 5-Aminopentanol-1, 2-(2-Aminoethoxy)-ethanol, N-(2-Aminoethyl)ethanolamin, Bis-(N-Hydroxyethyl)propandiamin-1,3, Diisopropanolamin, Triisopropanolamin, N-Methyldiethanolamin, N-Butyldiethanolamin, Ethylenglykol, Diethylenglykol, Triethylenglykol, Propandiol-1,2, Propantriol-1,2,3, Butandiol-1,2, Butandiol-1,4, Butandiol-2,3, Neopentylglykol, Trimethylolpropan, Pentandiol-1,2, Pentandiol-1,5, Hexandiol-1,6, 2,5-Dimethylhexandiol-2,5, D- bzw. L-Arabinose, D-Xylose, D-Glucose, D-Mannose, D-Gallaktose, D-Glucosamin, D-Fructose, Maltose, Saccharose, Lactose, Ethylendiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin, Propandiamin-1,3, Propandiamin-1,2, Neopentylidiamin, Hexamethylendiamin, Octamethylendiamin, N-(2-Aminoethyl)-propandiamin-1,3, Propantriamin-1,2,3, N,N-Bis-(3-aminopropylamin, Ethylenglykoldiglycidylether, Diethylenglykoldiglycidylether, 1,2-Propylenglykoldiglycidylether und Di-1,2-propylenglykoldiglycidylether.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass 0,001 bis 10 Gew.-Teile organische Verbindungen V, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat P, eingesetzt werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich wenigstens eine phosphor- oder borhaltige anorganische Verbindung B der Wasser-in-Wasser Dispersion des Polymerisats P vorab und/oder während des Inkontaktbringens mit dem Faservlies zugemischt und/oder nach dem Inkontaktbringen und vor dem Trocknungsschritt auf das imprägnierte Faservlies aufgebracht wird.
- 5
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet dass 0,0001 bis 10 Gew.-Teile an anorganischen Verbindungen B, bezogen auf 100 Gew.-Teile Polymerisat P, eingesetzt werden.
- 10
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet dass als anorganische Verbindung B Phosphorsäure, Polyphosphorsäure, Alkylphosphinsäuren, Alkylphosphonsäuren, hypophosphorige Säure, phosphorige Säure oder Tetrafluorborsäure sowie deren Alkalimetallsalze eingesetzt werden.
- 15
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet dass die Trocknung des imprägnierten Faservlieses bei einer Temperatur ≥ 120 °C erfolgt.
- 20
13. Quellvlies erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.
14. Verwendung eines Quellvlieses gemäß Anspruch 13 zur Wasserabdichtung, Feuchtigkeitsregulierung, Abtrennung von Schwermetallen aus wässrigen Medien, Wasserabsorption und/oder als Feuchtigkeitsbarriere.
- 25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/057603

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C09D4/06 B32B27/00 C08F2/00 D06M15/00
 ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C09D B32B C08F D06M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| X | US 2008/194753 A1 (MUKHERJEE PULAKESH [DE] ET AL) 14 August 2008 (2008-08-14) the whole document pages 2-6; examples | 1-14 |
| X | US 6 262 159 B1 (DREHER STEFAN [DE] ET AL) 17 July 2001 (2001-07-17) the whole document column 6, line 25 - line 56 | 1-14 |
| X | WO 2005/012378 A1 (BASF AG [DE]; MUKHERJEE PULAKESH [DE]; LEDUC MARC [DE]; CLAASSEN PETER) 10 February 2005 (2005-02-10) cited in the application the whole document | 1-14 |
| | ----- -/-- | |

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

28 July 2010

Date of mailing of the international search report

04/08/2010

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Droghetti, Anna

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2010/057603

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X | US 2007/212321 A1 (BRAIG VOLKER [DE] ET AL) 13 September 2007 (2007-09-13) the whole document ----- | 1-14 |
| X | US 2008/185553 A1 (ZIEMER ANTJE [DE] ET AL) 7 August 2008 (2008-08-07) the whole document ----- | 1-14 |
| Y | DE 10 2004 063004 A1 (BASF AG [DE]) 13 July 2006 (2006-07-13) cited in the application the whole document ----- | 1-14 |
| Y | DE 10 2004 061144 A1 (BASF AG [DE]) 22 June 2006 (2006-06-22) the whole document ----- | 1-14 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/057603

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|---|--|
| US 2008194753 A1 | 14-08-2008 | CN 101180358 A DE 102005023799 A1 EP 1885797 A1 WO 2006122947 A1 JP 2008540789 T | 14-05-2008 23-11-2006 13-02-2008 23-11-2006 20-11-2008 |
| US 6262159 B1 | 17-07-2001 | DE 19900459 A1 EP 1018523 A2 | 13-07-2000 12-07-2000 |
| WO 2005012378 A1 | 10-02-2005 | AT 348848 T BR PI0412844 A CA 2532918 A1 DK 1651693 T3 EP 1651693 A1 ES 2279418 T3 JP 2007533768 T MX PA06000487 A PT 1651693 E US 2007117903 A1 | 15-01-2007 26-09-2006 10-02-2005 10-04-2007 03-05-2006 16-08-2007 22-11-2007 05-04-2006 28-02-2007 24-05-2007 |
| US 2007212321 A1 | 13-09-2007 | AT 397021 T DE 102004038983 A1 EP 1778736 A2 WO 2006018113 A2 ES 2307201 T3 JP 2008509258 T | 15-06-2008 23-02-2006 02-05-2007 23-02-2006 16-11-2008 27-03-2008 |
| US 2008185553 A1 | 07-08-2008 | AT 412456 T AU 2006248958 A1 CA 2608529 A1 DE 102005023800 A1 EP 1888185 A1 WO 2006122946 A1 ES 2314920 T3 PT 1888185 E | 15-11-2008 23-11-2006 23-11-2006 23-11-2006 20-02-2008 23-11-2006 16-03-2009 12-12-2008 |
| DE 102004063004 A1 | 13-07-2006 | EP 1831451 A1 WO 2006069689 A1 US 2010041291 A1 | 12-09-2007 06-07-2006 18-02-2010 |
| DE 102004061144 A1 | 22-06-2006 | EP 1828298 A2 WO 2006063802 A2 US 2009252962 A1 | 05-09-2007 22-06-2006 08-10-2009 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057603

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

INV. C09D4/06 B32B27/00 C08F2/00 D06M15/00

ADD.:

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

C09D B32B C08F D06M

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| X | US 2008/194753 A1 (MUKHERJEE PULAKESH [DE] ET AL) 14. August 2008 (2008-08-14) das ganze Dokument Seiten 2-6; Beispiele ----- | 1-14 |
| X | US 6 262 159 B1 (DREHER STEFAN [DE] ET AL) 17. Juli 2001 (2001-07-17) das ganze Dokument Spalte 6, Zeile 25 - Zeile 56 ----- | 1-14 |
| X | WO 2005/012378 A1 (BASF AG [DE]; MUKHERJEE PULAKESH [DE]; LEDUC MARC [DE]; CLAASSEN PETER) 10. Februar 2005 (2005-02-10) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- | 1-14 |
| | -/-- | |



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung: die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

28. Juli 2010

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/08/2010

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Droghetti, Anna

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X | US 2007/212321 A1 (BRAIG VOLKER [DE] ET AL) 13. September 2007 (2007-09-13) das ganze Dokument ----- | 1-14 |
| X | US 2008/185553 A1 (ZIEMER ANTJE [DE] ET AL) 7. August 2008 (2008-08-07) das ganze Dokument ----- | 1-14 |
| Y | DE 10 2004 063004 A1 (BASF AG [DE]) 13. Juli 2006 (2006-07-13) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument ----- | 1-14 |
| Y | DE 10 2004 061144 A1 (BASF AG [DE]) 22. Juni 2006 (2006-06-22) das ganze Dokument ----- | 1-14 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/057603

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung | | |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|--------------------|------------|
| US 2008194753 A1 | 14-08-2008 | CN 101180358 A | 14-05-2008 | | |
| | | DE 102005023799 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | EP 1885797 A1 | 13-02-2008 | | |
| | | WO 2006122947 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | JP 2008540789 T | 20-11-2008 | | |
| US 6262159 B1 | 17-07-2001 | DE 19900459 A1 | 13-07-2000 | | |
| | | EP 1018523 A2 | 12-07-2000 | | |
| WO 2005012378 A1 | 10-02-2005 | AT 348848 T | 15-01-2007 | | |
| | | BR PI0412844 A | 26-09-2006 | | |
| | | CA 2532918 A1 | 10-02-2005 | | |
| | | DK 1651693 T3 | 10-04-2007 | | |
| | | EP 1651693 A1 | 03-05-2006 | | |
| | | ES 2279418 T3 | 16-08-2007 | | |
| | | JP 2007533768 T | 22-11-2007 | | |
| | | MX PA06000487 A | 05-04-2006 | | |
| | | PT 1651693 E | 28-02-2007 | | |
| | | US 2007117903 A1 | 24-05-2007 | | |
| | | US 2007212321 A1 | 13-09-2007 | AT 397021 T | 15-06-2008 |
| | | | | DE 102004038983 A1 | 23-02-2006 |
| EP 1778736 A2 | 02-05-2007 | | | | |
| WO 2006018113 A2 | 23-02-2006 | | | | |
| ES 2307201 T3 | 16-11-2008 | | | | |
| JP 2008509258 T | 27-03-2008 | | | | |
| US 2008185553 A1 | 07-08-2008 | AT 412456 T | 15-11-2008 | | |
| | | AU 2006248958 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | CA 2608529 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | DE 102005023800 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | EP 1888185 A1 | 20-02-2008 | | |
| | | WO 2006122946 A1 | 23-11-2006 | | |
| | | ES 2314920 T3 | 16-03-2009 | | |
| | | PT 1888185 E | 12-12-2008 | | |
| DE 102004063004 A1 | 13-07-2006 | EP 1831451 A1 | 12-09-2007 | | |
| | | WO 2006069689 A1 | 06-07-2006 | | |
| | | US 2010041291 A1 | 18-02-2010 | | |
| DE 102004061144 A1 | 22-06-2006 | EP 1828298 A2 | 05-09-2007 | | |
| | | WO 2006063802 A2 | 22-06-2006 | | |
| | | US 2009252962 A1 | 08-10-2009 | | |