

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
22.02.89

Anmeldenummer : **80102412.6**

Anmeldetag : **05.05.80**

Int. Cl.⁴ : **C 08 F 8/28**, **C 08 F220/58**,
C 08 C 19/34,
D 06 M 15/285

Verwendung von wässrigen Dispersionen von amidgruppenhaltigen Emulsions-Copolymerisaten zum Verfestigen von Faservliesen.

Priorität : **19.05.79 DE 2920377**

Veröffentlichungstag der Anmeldung :
26.11.80 Patentblatt 80/24

Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung : **26.01.83 Patentblatt 83/04**

Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung über den Einspruch : **22.02.89 Patentblatt 89/08**

Benannte Vertragsstaaten :
BE DE FR GB NL SE

Entgegenhaltungen :
DE--B-- 1 543 271
FR--A-- 1 239 260
FR--A-- 1 458 364
GB--A-- 1 103 916
GB--A-- 1 461 849
US--A-- 3 137 589
Notice commerciale sur l'acide acrylamidoglycolique (Soc. Franc. Hoechst)
Kirk-Othmer, Encycl. of Chem. Tech., 6, pp. 806-808 (3. Aufl.)
Grosses Textil-Lexikon von Koch/Satlow,, p. 571
Tappi 59, 98-100 (1976)
Tappi, 58, 125-128 (1975)
Formed Fabrics Industry, 8 (1977), 6, 7, 38, 39

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

Erfinder : **Czauderna, Bernhard, Dr.**
Hintergasse 4
D-6945 Hirschberg (DE)
Erfinder : **Einwiller, Andreas, Dr.**
Apoldaer Weg 26
D-6800 Mannheim 42 (DE)
Erfinder : **Bott, Kaspar, Dr.**
Rieslingweg 4
D-6706 Wachenheim (DE)

EP 0 019 169 B2

Beschreibung

Diese Erfindung betrifft die Verwendung von wäßrigen Dispersionen amidgruppenhaltiger Emulsions-Copolymerisate zum Verfestigen von Faservliesen.

Auf dem Gebiet der Herstellung gebundener Faservliese aus natürlichen und/oder synthetischen, organischen oder anorganischen Fasern sowie ferner von Pigmentdrucken sowie auf den Gebieten der Textilimprägnierung und -Beschichtung werden in zunehmendem Maße Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis wäßriger Dispersionen von Copolymerisaten eingesetzt, die nach dem Trocknen und gegebenenfalls einer Wärmebehandlung vernetzen und dann bei den üblichen Methoden der chemischen Reinigung und Wäsche weitgehend beständig sind. Beispielsweise dürfen bei chemischen Reinigungsprozessen und Waschprozessen verfestigte Faservliese weder ihre Bauschigkeit verlieren noch verhärten oder lappig und weich werden. Verfärbungen sollen beispielsweise bei Imprägnierungen oder Beschichtungen sowie auch bei verfestigten Faservliesen nicht eintreten. Die bekannten Binde-, Imprägnier- und Überzugsmittel auf Basis wäßriger amidgruppenhaltiger Copolymerisate enthalten als Hauptmonomere oft in Mengen von 80 und mehr Prozent, d. h. als Hauptmonomere, Gemische aus Butadien und Styrol oder Acrylnitril sowie sehr häufig Acryl- und/oder Methacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Vinylester, z. B. des Vinylacetats, und/oder Vinylchlorid, gegebenenfalls zusammen mit Acrylnitril und Butadien einpolymerisiert. Als Amidgruppen enthaltende Monomere enthalten solche Copolymerisate im allgemeinen die N-Methylolamide der Acryl- und/oder Methacrylsäure und/oder deren sich meist von 1 bis 4 C-Atomen enthaltenden Alkanolen ableitende Äther einpolymerisiert. Die Menge an derartigen Amidgruppen enthaltenden Monomeren liegt in der Praxis meist zwischen 3 und 6 Gew.% und zusätzlich enthalten die Copolymerisate meist noch 3 bis 5 C-Atome aufweisende α,β -monoolefinisch ungesättigte Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren Amide einpolymerisiert. Beispiele für derartige Bindemittel sind aus der US-PS 3 137 589 bekannt.

Aus diesen bekannten Binde-, Imprägnier- und Überzugsmitteln bilden sich bei ihrem Einsatz nach dem Abdampfen des Wassers Filme, Überzüge oder Imprägnierungen sowie Bindungen zwischen den Fasern von Faservliesen, die beim Tempern bei Temperaturen von im allgemeinen 120 bis 200, meist 130 bis 160 °C vernetzen und dadurch eine hervorragende Lösungsmittel- und Waschbeständigkeit erhalten. Dies trifft auch zu, wenn derartige Bindemittel in Pigmentdruckpasten eingesetzt sind. Beim Tempern von Faservliesen, die mit derartigen Bindemitteln verfestigt sind, oder auch beim Tempern von auf diese Weise hergestellten Überzügen und Imprägnierungen werden jedoch im allgemeinen beachtliche Mengen Formaldehyd abgespalten, der zu Belästigungen der mit der Herstellung der betreffenden Güter Beschäftigten führen kann. Auch bei Gebrauch von verfestigten Vliesen bei Raumtemperatur kommt es häufig zur Formaldehydabspaltung, die zu Hautreizungen führen können. Es besteht daher schon seit längerer Zeit ein Bedürfnis nach entsprechenden Binde-, Imprägnier- und Überzugsmitteln, die zwar gleichfalls bei ihrem Einsatz wasch- und reinigungsbeständige Produkte ergeben, bei deren Verarbeitung und im Gebrauch jedoch kein oder nur sehr viel weniger Formaldehyd abgespalten wird.

Diese Aufgabe wird durch die Verwendung gemäß Anspruch 1 gelöst. Die wäßrigen Dispersionen gemäß Anspruch 1 enthalten Emulsions-Copolymerisate, die 3 bis 10 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I



aufweisen. Die Copolymerisate der Dispersionen enthalten zu mindestens 85 % ihres Gewichts, d. h. als Hauptmonomere, (a) ein Gemisch aus 40 bis 60 Gewichtsteilen Styrol und/oder Acrylnitril und 60 bis 40 Gewichtsteilen Butadien oder (b) Acryl- und/oder Methacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Vinylester der Essig- oder Propionsäure und/oder Vinylchlorid und gegebenenfalls bis 40 Gew.% der gesamten Monomeren (b), an Acrylnitril, Styrol oder Butadien sowie zusätzlich zu den Monomeren (a) und (b) 0 bis 5 % ihres Gewichts an α,β -monoolefinisch ungesättigten, 3 bis 5 C-Atome aufweisenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide einpolymerisiert. Sie werden in an sich üblicher Weise durch Emulsionspolymerisation der Monomeren hergestellt und haben im allgemeinen einen Gehalt an derartigen Copolymerisaten von 30 bis 65, vorzugsweise von 40 bis 55 Gew.%, bezogen auf die Dispersion. Die in den Copolymerisaten enthaltenden wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I leiten sich von der N-Acrylamidoglykolsäure und/oder der N-Methacrylamidoglykolsäure ab, die bei der Herstellung der wäßrigen Copolymerisatdispersionen durch Emulsionspolymerisation eingesetzt werden kann, wobei ihre Menge bei der Emulsions-Copolymerisation im allgemeinen 3 bis 10 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren, vorzugsweise 3 bis 6 Gew.%, betragen kann. Acrylamidoglykolsäure und Methacrylamidoglykolsäure und ein Verfahren zu ihrer Herstellung sind aus

der GB-PS 1 103 916 bekannt. (Aus dieser Patentschrift ist es auch bekannt, diese Monomere der Copolymerisation zu unterwerfen und aus Copolymeren jener Monomere Folien mit verringertem Quellvermögen in Trichloräthylen herzustellen.)

Die wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I können in den amidgruppenhaltigen Copolymerisaten auch mit Vorteil dadurch erhalten werden, daß man Emulsionscopolymerisate, die die oben angegebenen Hauptmonomeren in den dort angegebenen Mengen einpolymerisiert enthalten, und die im allgemeinen 1,5 bis 6 % ihres Gewichts an Acrylamid und/oder Methacrylamid einpolymerisiert enthalten, mit Glyoxylsäure umsetzt, wobei beispielsweise, bezogen auf das einpolymerisierte (Meth)acrylamid, äquivalente oder überschüssige Mengen an Glyoxylsäure eingesetzt werden können; auch mit einem Unterschuß an Glyoxylsäure kann gearbeitet werden. Ferner können die amidgruppenhaltigen Copolymerisate, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, hergestellt werden, indem man die Acryl- und/oder Methacrylamid enthaltende Monomerenmischung in wäßriger Emulsion in Gegenwart von Glyoxylsäure unter sonst üblichen Bedingungen polymerisiert.

Zusätzlich zu den oben angegebenen Monomeren können die in den Dispersionen enthaltenen amidgruppenhaltigen Copolymerisate auch 0 bis 3, vorzugsweise 0,5 bis 1 % ihres Gewichts an N-Methylolamiden α,β -monoolefinisch ungesättigter, 3 bis 5 C-Atome enthaltender Mono- und/oder Dicarbonsäuren oder deren 1 bis 4 C-Atome im Alkylrest enthaltende Alkyläther einpolymerisiert enthalten, wobei dann ein Gehalt der Copolymerisate von 3 bis 6 % ihres Gewichts an Einheiten der allgemeinen Formel I zweckmäßig ist. Eine besonders vorteilhafte Vernetzung wird bei solchen Dispersionen beobachtet, deren amidgruppenhaltige Copolymerisate zusätzlich zu Einheiten der allgemeinen Formel I noch N-Methylolacrylamid-Einheiten und/oder N-Methylolmethacrylamid-Einheiten aufweisen, da hierdurch eine synergistische Wirkung erzielt wird, die beim alleinigen Einsatz der Mittel als Bindemittel für Faservliese zu besonders hohen Wasch- und Trockenreinigungsbeständigkeiten führt.

Als Acryl- und Methacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole kommen bei der Herstellung insbesondere Äthylacrylat und -methacrylat, n-Butylacrylat und -methacrylat, Isobutylacrylat und -methacrylat und 2-Äthylhexylacrylat und -methacrylat sowie ferner Methylacrylat und in Mengen bis zu 10 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren (b) Methylmethacrylat und tert.-Butylacrylat und -methacrylat in Frage. Die wäßrigen Dispersionen der amidgruppenhaltigen Copolymerisate können in an sich üblicher Weise durch Emulsionspolymerisation unter Verwendung der üblichen, Radikale bildenden Polymerisationsinitiatoren, Emulgier- und Dispergierhilfsmittel, sowie gegebenenfalls Regler hergestellt werden. Dabei liegt die Menge an meist anionischen und/oder nichtionischen Emulgiermitteln im allgemeinen zwischen 0,1 und 10, vorzugsweise zwischen 1 und 5 Gew.% und Beispiele anionischer Emulgatoren sind 6 bis 18 C-Atome enthaltende Fettsäuren, Harzsäuren, 4 bis 18 C-Atome enthaltende Fettalkoholsulfate, 10 bis 18 C-Atome enthaltende Alkylsulfonate, 10 bis 18 C-Atome enthaltende Alkylarylsulfonate, 4 bis 18 C-Atome enthaltende Hydroxyalkylsulfonate, Alkali- und Ammoniumsalze der Sulfobernsteinsäureester und sulfonierte Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an Fettalkohole, Fettamide und Fettsäuren sowie an Alkylphenole. Die Emulgatoren sind für die erfindungsgemäßen Mittel bzw. der Herstellung der Dispersionen nicht kritisch; es können die hierfür allgemein üblichen Emulgatoren in den üblichen Mengen eingesetzt werden. Als nicht ionogene Emulgatoren seien Anlagerungsprodukte des Äthylenoxids an Fettalkohole, wie Lauryl-, Myristil-, Cetyl-, Stearyl- und Oleylalkohol, an Fettsäuren, wie Laurin-, Myristin-, Palmitin-, Stearin- und Ölsäure, sowie an deren Amide und an Alkylphenol, wie Isooctyl-, Iso-nonyl- und Dodecylphenol genannt. Als Beispiele seien ferner angeführt Umsetzungsprodukte des Äthylenoxids mit Iso-nonyl-, Dodecyl-, Tetradecylmercaptan und höheren Alkylmercaptanen oder höheren Alkylthiophenolen oder entsprechenden Umsetzungsprodukten verätherter oder veresterter Polyhydroxyverbindungen mit längerer Alkylkette, wie Sorbitmonostearat. Die genannten Alkoxylierungsprodukte enthalten im allgemeinen 5 bis 80 Mol Äthylenoxid angelagert und auch solche Alkoxylierungsprodukte der genannten Art kommen in Frage, die zusätzlich zu Äthylenoxid Propylenoxid angelagert enthalten.

Geeignete Initiatoren sind z. B. anorganische Peroxo-Verbindungen, wie Wasserstoffperoxid, Natrium-, Kalium- oder Ammoniumperoxidisulfat, Peroxocarbonate und Boratperoxyhydrate, ferner organische Peroxoverbindungen, wie Acylhydroperoxide, Diacylperoxide, Alkylhydroperoxide, Dialkylperoxide und Ester, wie tert.-Butylperbenzoat. Die Initiatormenge liegt im allgemeinen im Bereich von 0,01 bis 5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren. Die genannten Peroxoverbindungen können auch in Kombination mit Reduktionsmitteln als Redoxkatalysatoren eingesetzt werden. Beispiele für geeignete Reduktionsmittel sind Alkalidisulfite, Alkali- oder Ammoniumhydrogensulfite, Thiosulfat, Dithionit und Formaldehydsulfoxylate, ferner Eisen-(II)-sulfat, Titan-(III)-sulfat, Glukose und Ascorbinsäure. Bei der Verwendung von Redoxkatalysatoren ist die Verwendung von Promotoren oft von Vorteil. Als solche sind z. B. Spuren von Metallsalzen, insbesondere von Kupfer-, Mangan-, Eisen-, Kobalt- und/oder Nickelsalzen zu nennen.

Als Regler kommen z. B. Tetrachlormethan, Trichlorbrommethan, Tetrachloräthan, Methallylchlorid, Alkohole, wie Isopropanol und Dodecanol, Alkylmercaptane und Dialkylxantogenate, wie Diisopropylxantogenatdisulfid in Frage. Die Emulsionspolymerisation wird im allgemeinen bei Temperaturen von 10 bis 95 °C, vorzugsweise von 40 bis 90 °C durchgeführt, wobei der pH-Wert im allgemeinen zwischen 1 bis 9 liegen kann. Man erhält dabei Dispersionen, deren Copolymerisatgehalt im allgemeinen 30 bis 60 Gew.% beträgt.

Bei der Herstellung der wäßrigen Dispersionen der Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate, die Einheiten der allgemeinen Formel I enthalten, kann man bei der Emulsions-Copolymerisation, die z. B. nach dem Monomeren-Zulaufverfahren oder Emulsionszulaufverfahren durchgeführt werden kann, anstelle von N-Acrylamidoglykolsäure oder N-Methacrylamidoglykolsäure, Acryl- oder -methacrylamid in ausreichender Menge, d. h. im allgemeinen in Mengen von 1,5 bis 6, vorzugsweise von 1,5 bis 3,5 Gew.%, bezogen auf die gesamten Monomeren einsetzen und Glyoxylsäure in stöchiometrischer Menge, bezogen auf Acryl- oder Methacrylamid, in der wäßrigen Phase vorlegen oder ferner nach Maßgabe des Zulaufs der Monomeren zusammen mit den Monomeren oder getrennt für sich nach Maßgabe der Polymerisation dem Polymerisationsgemisch nach und nach zuführen. In diesem Fall arbeitet man vorzugsweise unter Verwendung von Persulfaten der obengenannten Art als Polymerisationsinitiatoren bei Temperaturen von 60 bis 85, insbesondere 70 bis 85 °C.

Die wäßrigen Dispersionen der Amidgruppen enthaltenden Copolymerisate, die wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I aufweisen, einem zusätzlich auch übliche Zusatzstoffe, z. B. Pigmente, Antioxidantien, Farbstoffe, Weichmacher und Filmbildehilfsmittel in den üblichen Mengen enthalten. Sie eignen sich mit besonderem Vorteil als Bindemittel für Faservliese aus den üblichen natürlichen und synthetischen Fasern, z. B. aus Baumwolle, Wolle, Polyäthylenglykolterephthalat, Polyamiden und/oder Polyolefinen, sowie aus Steinwolle, Asbestfasern usw.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung können doublierte, mit Faden verstärkte, genadelte, gewalzte und/oder geschrumpfte Vliese eingesetzt werden. Das Aufbringen der Bindemittel auf die Vliese kann in an sich üblicher Weise, durch Imprägnieren, Schaumimprägnieren, Sprühen, Pflatschen oder Bedrucken erfolgen. Nach dem Behandeln der Vliese mit den Bindemitteln und dem Abtrennen überschüssigen Bindemittels, z. B. durch Abquetschen, wird das imprägnierte Vlies im allgemeinen getrocknet und dann getempert. Das Trocknen kann beispielsweise im Verlauf von 1 bis 10 Minuten bei 100 bis 170 °C erfolgen, das Tempern innerhalb von 0,5 bis 3 Minuten bei Temperaturen von 110 bis 200 °C. Man wendet dabei im allgemeinen auch Bindemittel in einer solchen Menge an, daß der Gehalt des verfestigten Faservlieses an Copolymerisat 15 bis 60 Gew.%, bezogen auf die Menge des Fasermaterials beträgt.

Die in den folgenden Beispielen angegebenen Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht.

30

A. Herstellungsbeispiele

Beispiel 1

Zu einer Lösung von 0,3 Teilen Kaliumperoxidisulfat in 389 Teilen Wasser werden bei 85 °C eine Emulsion von 566 Teilen Äthylacrylat, 5,5 Teilen N-Methylolacrylamid, 27 Teilen N-Methacrylamidoglykolsäure und 6 Teilen Natriumdodecylsulfat in 382 Teilen Wasser sowie 50 Teile einer 4 %igen Kaliumperoxidisulfatlösung innerhalb von 2 Stunden unter Rühren nach und nach zugegeben. Anschließend gibt man bei der gleichen Temperatur innerhalb von 1 Stunde 25 Teile einer 4 %igen Kaliumperoxidisulfatlösung zu und rührt anschließend noch 2 Stunden bei 85 °C. Nach dem Abkühlen auf 40 °C gibt man noch 0,4 Teile Cumolhydroperoxid und 0,4 Teile Natriumformaldehydsulfoxylat zu und rührt 1 Stunde bei dieser Temperatur. Erhalten wird eine wäßrige Dispersion eines amidgruppenhaltigen Copolymerisates mit 4,5 Gew.% wiederkehrenden Einheiten der allgemeinen Formel I. Die Dispersion kann als solche als Bindemittel für Faservliese eingesetzt werden.

45

Beispiel 2

Zu einer Lösung von 8 Teilen einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,24 Teilen Ascorbinsäure und 0,001 2 Teilen Eisen-(II)-sulfat in 602 Teilen Wasser gibt man bei 40 °C eine Lösung von 1 126 Teilen Äthylacrylat, 26 Teilen Acrylamid, sowie eine Lösung von 34 Teilen Glyoxylsäure-Monohydrat, 26 Teilen N-Methylolmethacrylamid, 12 Teilen Natriumdodecylsulfat und 200 Teilen Wasser, sowie 100 Teile einer Aktivatorlösung aus 2,4 Teilen Ascorbinsäure und 0,012 Teilen Eisen-(II)-sulfat in 97,6 Teilen Wasser innerhalb von 2 Stunden unter Rühren. Dann gibt man bei der gleichen Temperatur innerhalb einer weiteren Stunde noch weitere 20 Teile Aktivatorlösung der genannten Zusammensetzung zu. Nach dem Abkühlen erhält man eine wäßrige Dispersion eines Amidgruppen enthaltenden Copolymerisats, das 4,5 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I enthält und die sich als solche als Bindemittel für Faservliese eignet.

60

Beispiel 3

Zu einem Gemisch von 4 Teilen einer 30 %igen wäßrigen Lösung von Wasserstoffperoxid, 0,12 Teilen Ascorbinsäure und 0,000 6 Teilen Eisen-(II)-sulfat in 425 Teilen Wasser gibt man bei 45 °C eine Emulsion von 284 Teilen Äthylacrylat, 284 Teilen n-Butylacrylat, 23 Teilen N-Methylolmethacrylamid (eingesetzt als 45 %ige wäßrige Lösung), 13 Teilen Acrylamid und 6 Teilen Natriumdodecylsulfat in 401 Teilen Wasser sowie 50 Teile einer wäßrigen Aktivatorlösung aus 1,2 Teilen Ascorbinsäure und 0,000 6 Teilen Eisen-(II)-

65

sulfat in 48,8 Teilen Wasser innerhalb von 2 Stunden. Anschließend gibt man bei der gleichen Temperatur innerhalb einer weiteren Stunde 10 Teile weitere Aktivatorlösung der angegebenen Zusammensetzung zu. Nach dem Abkühlen setzt man 17 Teile Glyoxylsäure-Monohydrat zu und erhält eine wäßrige Dispersion eines Amidgruppen enthaltenden Copolymerisats, das 4,4 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I enthält. Die Dispersion eignet sich als solche sowie auch nach Zugabe üblicher Zusatzstoffe als Bindemittel für Faservliese, beispielsweise bei der Herstellung von Einlagevliesen.

Beispiel 4

Man arbeitet wie in Beispiel 1 angegeben, setzt aber als Monomere lediglich 566 g Äthylacrylat und 27 g N-Acrylamidoglykolsäure ein. Man erhält unter sonst gleichen Bedingungen eine wäßrige Dispersion, die als solche als Bindemittel für Faservliese eingesetzt werden kann.

B. Beispiele zur Verwendung der nach den Beispielen 1 bis 4 hergestellten Dispersionen als Bindemittel für Faservliese :

Beispiel 5

Ein kreuzgelegtes Faservlies (Flächengewicht 40 g/m²), bestehend aus 65 Teilen Polyamid-Stapelfasern (3,3 dtex/60 mm Stapellänge) und 35 Teilen Polyester-Stapelfasern (1,7 dtex/40 mm Stapellänge), wird im Vollbad-Imprägnierverfahren mit den Bindemitteln der Beispiele 1-4 getränkt. Der Feststoffgehalt der Flotten beträgt 15 %.

Den Ansätzen wird jeweils 1 % Maleinsäure (fest bezogen auf Kunststoff fest) als Vernetzungskatalysator zugesetzt. Getrocknet und kondensiert werden die nach dem Tränken abgequetschten Substrate 6 Minuten bei 150 °C. Der Abquetschdruck des Foulards wird so gewählt, daß das Faser/Binder-Verhältnis nach dem Trocknen 2 : 1 beträgt.

Die fertigen Vliesstoffe werden einem Chemisch-Reinigungstest in Perchloräthylen unterworfen. (DIN 54 303, Teil 1). Die Auswertung der Ergebnisse führt zu folgender Beurteilung :

Die mit den Polymerisaten 1, 2 und 3 gebundenen Substrate überstehen den Chemisch-Reinigungsprozeß ohne erkennbare oberflächliche Schädigung. Der mit dem Binder 4 verfestigte Vliesstoff zeigt nur leichtes Ausfasern.

Beispiel 6

Ein Faservlies, bestehend aus 100 % Polyamid-Fasern (3,3 dtex/40 mm Stapellänge) mit einem Flächengewicht von 45 g/m², wird mit den Bindemitteln der Beispiele 1-4 getränkt (Ansätze wie unter Beispiel 1), der Binderüberschuß zwischen 2 Walzen abgequetscht und das imprägnierte Substrat 6 Minuten bei 140 °C getrocknet und kondensiert. Das Faser/Binder-Verhältnis beträgt in allen Fällen 2 : 1. Die Ergebnisse des Streifenzugversuches (DIN 53 857, Blatt 2) sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengestellt :

Tabelle 1

Streifen-Zugversuch				
Polymerisat	(daN/5 cm Streifen)			
	1	2	3	4
Hochstzugkraft (F _u), trocken	800 daN	710 daN	750 daN	970 daN
Hochstzugkraft (F _{uw}), wassernaß	600 daN	520 daN	500 daN	550 daN

Beispiel 7

Ein kreuzgelegtes Krempelvlies, bestehend aus 100 % Viskose-Fasern mit 1,7 dtex Titer und 40 mm Stapellänge, das ein Flächengewicht von 50 g/m² besitzt, wird in gleicher Weise wie bei den Beispielen 5 und 6 mit den Polymerdispersionen 1-4 verfestigt. Die Ergebnisse der Streifen-Zugversuche an den Vliesstoffen mit einem Faser/Binder-Verhältnis 7 : 3 sind in der folgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

(Siehe Tabelle 2 Seite 6 f.)

Tabelle 2

Streifen-Zugversuch					
5	Polymerisat	(daN/5 cm Streifen)			
		1	2	3	4
10	Höchstzugkraft (F _H), trocken	840 daN	900 daN	880 daN	850 daN
	Höchstzugkraft (F _{Hw}), wassernaß	370 daN	310 daN	320 daN	390 daN
	Höchstzugkraft (F _{HU}), perchloräthylen-naß	440 daN	490 daN	390 daN	220 daN

15 C. Vergleichsversuche

Vergleichsdispersion I

20 Nach den Angaben in Beispiel 1 wird ein Gemisch von 566 Teilen Äthylacrylat, 13 Teilen N-Methylolmethacrylamid (40 %ige wäßrige Lösung) und 13 Teilen Acrylsäure polymerisiert.

Vergleichsdispersion II

25 Nach den Angaben in Beispiel 1 wird ein Monomergemisch aus 566 Teilen Äthylacrylat und 45,5 Teilen N-Methylolmethacrylamid (45 %ige wäßrige Lösung) unter sonst gleichen Bedingungen polymerisiert.

Die Vergleichsdispersionen I und II werden den in den Beispielen 5 bis 7 angegebenen Prüfbedingungen unterworfen und dabei folgende Ergebnisse erhalten:

30 Im Chemisch-Reinigungstest (Beispiel 5) übersteht das mit Dispersion II gebundene Substrat ohne erkennbare oberflächliche Schädigung, das mit Dispersion I verfestigte Vlies zerfällt völlig.

Im Streifenzugversuch (Beispiel 6) an einem Polyamidvliesstoff wird für Dispersion I eine Höchstzugkraft (F_H), trocken von 700 daN, für Dispersion II von 710 daN erhalten und die Höchstzugkraft (F_{HW}), wassernaß für Dispersion I mit 190 daN, für Dispersion II mit 260 daN bestimmt.

35 Im Streifenzugversuch (Beispiel 7) an Viskosevliesstoff wurden für die Dispersionen I und II die in der folgenden Tabelle 3 zusammengestellten Werte erhalten:

Tabelle 3

Streifenzugversuch (daN/5 cm Streifen)		
Dispersion	I	II
45 Höchstzugkraft (F _H), trocken	780 daN	800 daN
Höchstzugkraft (F _{HW}), wassernaß	170 daN	320 daN
50 Höchstzugkraft (F _{HL}), perchloräthylen-naß	120 daN	450 daN

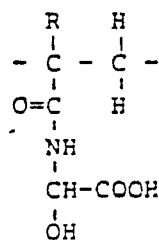
55 Patentansprüche

1. Verwendung von wäßrigen Dispersionen eines amidgruppenhaltigen Emulsions-Copolymerisates, das mindestens 85 % seines Gewichts

60 a) eines Gemischs aus 40 bis 60 Gewichtsteilen Styrol und/oder Acrylnitril und 60 bis 40 Gewichtsteilen Butadien oder

b) Acryl- und/oder Methacrylsäureester 1 bis 8 C-Atome enthaltender Alkanole und/oder Vinylester der Essig- oder Propionsäure und/oder Vinylchlorid und gegebenenfalls zusätzlich bis 40 Gew.% der gesamten Monomeren b) an Acrylnitril, Styrol oder Butadien, sowie 0 bis 5 % seines Gewichts an α,β-monoolefinisch ungesättigten 3 bis 5 C-Atome aufweisenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren Amide und 3 bis 10 Gew.-% wiederkehrende Einheiten der allgemeinen Formel I

5

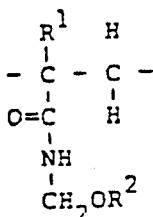


10

in der R für H und/oder CH₃ steht, einpolymerisiert enthalten, zum Verfestigen von Faservliesen.

2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das amidgruppenhaltige Copolymerisat 3 bis 6 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel I und zusätzlich 0,5 bis 1,5 Gew.% Einheiten der allgemeinen Formel II

15



20

25 enthält, in der R¹ für H oder CH₃ und R² für H oder einen 1 bis 4 C-Atome enthaltenden Alkylrest stehen.

Claims

30

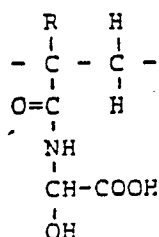
1. Use of an aqueous dispersion of an amide-containing emulsion copolymer which contains in copolymerized form not less than 85 % by weight of

a) a mixture of from 40 to 60 parts by weight of styrene and/or acrylonitrile and from 60 to 40 parts by weight of butadiene or

35

b) esters of acrylic acid and/or methacrylic acid with alkanols of 1 to 8 carbon atoms and/or vinyl esters of acetic or propionic acid and/or vinyl chloride, optionally together with up to 40 % by weight, based on total monomers b), of acrylonitrile, styrene or butadiene, and from 0 to 5 % by weight of α,β-monoolefinically unsaturated monocarboxylic acids and/or dicarboxylic acids of 3 to 5 carbon atoms and/or their amides, and from 3 to 10 % by weight of recurring units of the general formula I

40

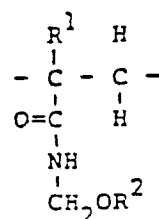


45

50 where R is H and/or CH₃, for bonding nonwovens.

2. Use as claimed in claim 1, wherein the amide-containing copolymer contains from 3 to 6 % by weight of units of the general formula I together with from 0.5 to 1.5 % by weight of units of the general formula II

55



60

65 where R¹ is H or CH₃ and R² is H or alkyl of 1 to 4 carbon atoms.

Revendications

1. Utilisation de dispersions aqueuses d'un copolymère en émulsion comprenant des radicaux amide, qui contient, incorporés par polymérisation, à raison d'au moins 85 % de son poids,

5 a) un mélange de 40 à 60 parties en poids de styrène et/ou d'acrylonitrile et de 60 à 40 parties en poids de butadiène, ou

b) des esters des acides acrylique et/ou méthacrylique d'alcanols contenant de 1 à 8 atomes de carbone et/ou des esters vinyliques de l'acide acétique ou propionique et/ou du chlorure de vinyle et éventuellement, complémentirement, jusqu'à 40 % en poids des monomères totaux b) de l'acrylonitrile, du styrène ou du butadiène, comme aussi de 0 à 5 % de son poids d'acides mono- et/ou di-carboxyliques, contenant de 3 à 5 atomes de carbone, α,β -monooléfiniquement insaturés et/ou de leurs amides et de 3 à 10 % en poids d'unités récurrentes de la formule générale I



dans laquelle R représente H et/ou CH_3 , en vue du renforcement de mats de fibres.

2. Utilisation suivant la revendication 1, caractérisée en ce que le copolymère comprenant des radicaux amide contient de 3 à 6 % en poids d'unités de la formule générale et, complémentirement, 0,5 à 1,5 % d'unités de la formule générale II



dans laquelle R^1 représente H ou CH_3 et R^2 représente un radical alkyle contenant de 1 à 4 atomes de carbone.