



(12) **UTLEGNINGSSKRIFT**

(19) NO

(11) **176718**

(13) B

(51) Int Cl⁶ C 08 J 3/03, C 08 L 33/24, D 06 M 15/285

Styret for det industrielle rettsvern

(21) Søknadsnr	901629	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	10.04.90	(85) Videreføringsdag	
(24) Løpedag	10.04.90	(30) Prioritet	12.04.89, DE, 3911942
(41) Alm. tilgj.	15.10.90		
(44) Utlegningsdato	06.02.95		

(71) Patentsøker	BASF AG, Carl-Bosch-Strasse 36, D-67063 Ludwigshafen, DE
(72) Oppfinner	Maximilian Angel, Mutterstadt, DE Andreas Einwiller, Mannheim, DE
(74) Fullmektig	Sigrun E. Græsbøll, Bryn & Aarflot AS, Oslo

(54) **Benevnelse** **Vandige plastdispersjoner, deres fremstilling og anvendelse**

(56) **Anførte publikasjoner** US 4814226, US 4289676

(57) **Sammendrag**

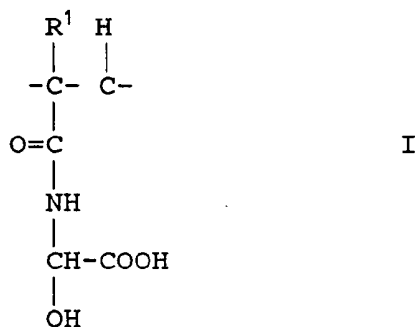
Vandige plastdispersjoner som kan oppnås ved at en vandig utgangsdispersjon av et polymerisat A, som har en glassovergangstemperatur på -50 til +60°C og er oppbygget av monoetylenisk umettede monomerer, som, bortsett fra karboksylgrupper og deres derivater, ikke har noen ytterligere grupperinger som er polymeriserbare eller kondenserbare med hverandre, og eventuelt butadien, sammenblandes med en vandig løsning av et polymerisat B, som i det vesentlige er oppbygget av N-hydroksykarboksymetylamider av akryl- og/eller metakrylsyre og/eller av vannløselige salter av disse N-hydroksykarboksymetylamidene, i begynnelsen av, i forløpet av og/eller etter ferdiggjøring av fremstillingen av de vandige utgangsdispersjonene under den, forutsetning, at faststoffandelen av polymerisat B, beregnet på totalmengden av polymerisat A og polymerisat B, oppgår til 0,5 til 10 vekt%.

Foreliggende oppfinnelse gjelder vandige plastdispersjoner, som består av en vandig utgangsdispersjon av et polymerisat A, som har en glasstemperatur fra -50 til $+60^{\circ}\text{C}$ og er oppbygget av monoetylenisk umettede monomerer, som, unntatt karboksylgrupper og deres derivater, ikke har ytterligere grupperinger som er polymeriserbare eller kondenserbare med hverandre, og eventuelt butadien, og en vandig løsning av et polymerisat B, som i det vesentlige er oppbygget av N-hydroksykarboksymetylamider av akryl- og/eller metakrylsyre og/eller av vannløselige salter av disse N-hydroksykarboksymetylamidene, under den forutsetning at faststoffandelen av polymerisat B, beregnet på totalmengden av polymerisat A og polymerisat B, er 0,5 til 10 vekt%.

Videre gjelder oppfinnelsen en fremgangsmåte for fremstilling av de ovenfor beskrevne plastdispersjoner, som angitt i krav 2.

Oppfinnelsen gjelder dessuten anvendelse av disse plastdispersjonene som bindemiddel ved fremstilling av ikke-vevede stoffer av fiberflor.

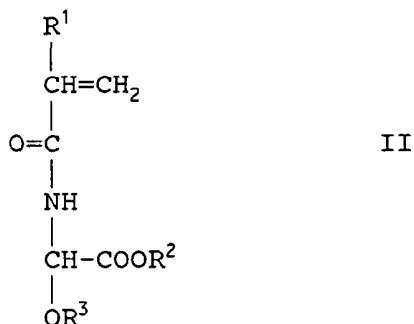
Som ikke-vevede stoffer sammenfattes tekstilflater, som fremstilles ved fastgjøring av løse opphopninger av enkelt-fibre (fiberflor). Fastgjøringen av fiberflor ved impregnering eller ved påføring av sjikt med vandige plastdispersjoner og etterfølgende fordampning av vannet er vanlig kjent. EP-A 19169 gjelder vandige dispersjoner av kopolymerisater som inneholder gjentatte enheter med den generelle formel I:



i hvilken R^1 betyr hydrogen eller metylgruppen, og hvor minst 85% av deres vekt utgjøres av akryl- og/eller metakrylsyre-estere med alkanoler som har 1-8 C-atomer og/eller vinylestere

av eddik- eller propionsyre og/eller vinylklorid, hvorved av de nevnte monomerene opp til 40% av deres vekt kan være erstattet av akrylnitril, styren eller butadien, såvel som opp til 0-5% av deres vekt av α, β -monoolefinisk umettede mono- og/eller dikarboksylysyrer som har 3-5 C-atomer og/eller deres amider. Disse dispersjonene anbefales som bindemiddel for fremstilling av ikke-vevede stoffer av fiberflor, for å oppnå ikke-vevede stoffer, som på den ene siden er vaske- og rense-bestandige og fra hvilke det under deres forarbeidelse og bruk på den annen side ikke frigjøres noe formaldehyd. De som eksempel åpenbarte dispersjonenes anvendelses-tekniske egenskaper er imidlertid ikke tilfredsstillende, da det med disse dispersjonene av fastgjorte fiberflor oppnås ikke-vevede stoffer som ikke er varmeforseglbare. Kombinasjonen av varmeforseglbarhet såvel som vaske- og rense-bestandighet er imidlertid av betydning særlig ved anvendelse av ikke-vevede stoffer på hygienområdet, hvor det mange ganger kreves en sammenbinding av ikke-vevede hygienestoffer med seg selv eller med andre substrater uten medanvendelse av tilleggs-klebestoffer.

Den eldre søknad P 37 34 752.7 gjelder vandige dispersjoner av kopolymerisater, som er oppbygget av 85-99,5 vekt% av α, β -monoolefinisk umettede karboksylsyreestere med 3-12 C-atomer, 0,5-10 vekt% av monomerer med den generelle formel II, i hvilken variablene R^2 og R^3 uavhengig av hverandre og uavhengig av R^1 har den samme betydning som R^1 ,



og 0-5 vekt% av α, β -monoetylenisk umettede mono- og/eller dikarboksylysyrer som har 3-5 C-atomer og/eller deres amider, hvorved opp til 35 vekt% av de innbyggede α, β -monoolefinisk

umettede karboksylsyreesterne kan være monokarboksylysyrer-vinylestere. Disse dispersjonene anbefales som bindemiddel for fremstilling av ikke-vevede stoffer av fiberflor, for å oppnå vaske- og rense-bestandige, ikke-vevede stoffer, ved hvis forarbeidelse og bruk det ikke frigjøres noe formaldehyd og som samtidig oppviser varmemeforseglbarhet. En ulempe ved disse dispersjonene er imidlertid at deres fremstilling må foregå ved hjelp av en kompleks emulsjonspolymerisasjonsfremgangsmåte med to trinn med forskjellig monomersammensetning.

Fra EP-A 281 083 er det kjent vandige plastdispersjoner, hvis filmer oppviser en forhøyet blokkfasthet og som likeledes er egnet som bindemidler i ikke-vevede stoffer. De tilhørende kopolymerisatene inneholder i det vesentlige vinylacetat, 1-20 vekt% etylen, 0,5-15 vekt% beregnet på vinylacetat, av akrylamidoglykolsyre eller beslektede forbindelser, såvel som 0,1-5 vekt% av et akrylamid.

Foreliggende oppfinnelse har som oppgave å fremstille plastdispersjoner, som kan oppnås på enkel måte og som spesielt er egnet for fastgjøring av fiberflor, hvorved det oppnås vaske- og rense-bestandige ikke-vevede stoffer, ved hvis forarbeidning det ikke frigjøres formaldehyd og som i tillegg oppviser en tilfredsstillende varmemeforseglingsevne.

I overensstemmelse dermed ble de innledningsvis definerte, vandige plastdispersjonene funnet.

Som byggestener for polymerisat A kommer ved siden av butadien fortrinnsvis etylen, α, β -monoetylenisk umettede mono- og dikarboksylsyrer med 3-5 C-atomer såvel som deres usubstituerte amider, særlig foretrukket akryl- og metakrylsyre såvel som videre malein- og itakonsyre og mono- eller diamider som er avledet fra disse karboksylsyrene, estere av α, β -monoetylenisk umettede monokarboksylsyrer med 2-5 C-atomer og alkanoler som har 1-8 C-atomer, spesielt esterene av akryl- og metakrylsyre, av hvilke akrylsyreesterne er foretrukket, vinylestere av alifatiske monokarboksylsyrer som har opp til 6 C-atomer, akryl- og metakrylnitril, vinylaromatiske monomerer som styren, vinyltoluener, klorstyrener eller tert.-butylstyrener såvel som vinylhalogenider som vinyl- og vinylidenklorid i betraktning.

Særlig foretrukne akrylsyreestere er metylakrylat, etylakrylat, isopropylakrylat, n-butylakrylat, isobutylakrylat så vel som 2-etylheksylakrylat, mens n-butylmetakrylat, isobutylmetakrylat såvel som 2-etylheksylmetakrylat foretrekkes av esterne av metakrylsyre. Foretrukne vinylestere er vinylacetatet og vinylpropionatet, mens styren foretrekkes av de vinylaromatiske monomerene.

Totalt velges vektandelene av de monomerer som deltar i oppbyggingen av polymerisat A ved hjelp av forholdet til Fox, slik at polymerisat A oppviser en glasstemperatur på -50 til +60, fortrinnsvis fra -50 til -5°C. Etter Fox (T.G. Fox, Bull. Am. Phys. Soc., (Ser. II) 1, 123 (1956) gjelder i god tilnærming for glasstemperaturen for blandingspolymerisater:

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

hvorved $X^1, X^2, \dots, X^n$ betyr massebrøkene for monomerene 1, 2, ..., n og $T_g^1, T_g^2, \dots, T_g^n$ betyr glasstemperaturene i grad Kelvin for polymerene som er oppbygget bare av én av monomerene 1, 2, ..., eller n. Glasstemperaturene for disse homopolymerisatene av de ovenfor anførte monomerene er kjente og er f.eks. oppført i J. Brandrup, E.H. Immergut, Polymer Handbook 1. utg. J. Wiley, New York 1966 og 2. utg. J. Wiley, New York 1975.

Fremstillingen av de vandige utgangsdispersjonene som inneholder polymerisatene A foregår hensiktsmessig ved énttrinns-polymerisasjon av de aktuelle monomerene i vandig medium under kjente betingelser for emulsjonspolymerisasjon i nærvær av vannløselige, radikal-dannende initiatorer og emulgatorer såvel som eventuelt i nærvær av beskyttelseskolloider og regulatorer såvel som ytterligere hjelpemidler. Som vannløselige polymerisasjonsinitiatorer kommer fremfor alt peroksyder som f.eks. natriumperoksydisulfat, hydrogenperoksyd eller kombinerte systemer, som inneholder et organisk reduksjonsmiddel, et peroksyd og en liten mengde av en metallforbindelse som er løselig i polymerisasjonsmediet, hvis metallkomponent kan opptre

i flere valenstrinn, f.eks. askorbinsyre/jern(II)-sulfat/hydrogenperoksyd, i betraktning.

Som emulgatorer har spesielt etoksylerte alkylfenoler (EO-grad: 3 til 30, alkylrest C_8 - C_{10}), alkalimetallsaltene av deres sulfaterte derivater, alkalimetallsaltene av alkylsulfonsyrer som natrium-n-dodecylsulfonat eller natrium-n-tetradecylsulfonat såvel som alkalimetallsaltene av alkylarylsulfonsyrer som natrium-n-dodecylbensensulfonat eller natrium-n-tetradecylbensensulfonat vist seg egnet. Emulsjonspolymerisasjonstemperaturen er vanligvis fra 0 til 100, fortrinnsvis 20-90°C.

Emulsjonspolymerisasjonen kan foregå som satsprosess eller i form av en tilførselsfremgangsmåte. Foretrukket er tilførselsfremgangsmåten i hvilken det startes med en del av polymerisasjonssatsen, denne delen oppvarmes til polymerisasjonstemperaturen og deretter tilføres resten kontinuerlig i adskilte tilførsler, av hvilke én inneholder monomerene i ren eller i emulgert form. Tilførselen av monomerene som vandig emulsjon foretrekkes. Den tallmidlere molekylvekten M_n for det dispergerte polymerisatet er vanligvis $5 \cdot 10^3$ til $5 \cdot 10^6$, foretrukket 10^5 til $2 \cdot 10^6$. Med fordel fremstilles utgangsdispersjonen med et faststoffinnhold fra 35 til 65 vekt%.

Fremstillingen av de vandige løsningene av polymerisat B foregår vanligvis ved radikal-polymerisasjon i vandig løsning og beskrives blant annet i J. Polymer Sci., Polym. Lett. utg. 17 (1979) s. 369-378. Som vannløselige polymerisasjonsinitiatorer kan som regel de samme substanser anvendes som også er egnet for fremstilling av utgangsdispersjon (A). Vanligvis anvendes de, beregnet på monomerene, i mengder på 0,1 til 3 vekt%. Med fordel polymeriseres det i nærvær av mindre mengder av emulgatorer (opp til 10 vekt%, beregnet på monomerene), hvorved fortrinnsvis de samme emulgatorer anvendes som for fremstilling av utgangsdispersjonen (A). Polymerisasjonstemperaturen er vanligvis 45-95, fortrinnsvis 60-85°C. Polymerisasjonen kan også gjennomføres som satsprosess eller i form av en tilførselsfremgangsmåte. Foretrukket er tilførselsfremgangsmåten, hvorved det på spesielt foretrukket måte startes med en vandig løsning som inneholder monomerene og hydrogenperoksyd som første del av et

kombinert initiatorsystem, det oppvarmes til polymerisasjonstemperaturen, og deretter tilføres kontinuerlig en vandig løsning av den annen del av det kombinerte initiatorsystemet som inneholder det organiske reduksjonsmidlet og den løselige metallforbindelsen i løpet av noen timer mens polymerisasjonstemperaturen bibeholdes og etter-polymeriseres deretter i 1-2 timer. Den vektmiddlere molekylvekten M_w ligger vanligvis i området fra 10^5 til 10^6 .

Da N-hydroksykarboksymetylamidene av akryl- og/eller metakrylsyre bare er moderat vannløselige, anvendes for fremstilling av vandige løsninger av polymerisat B foretrukket deres alkalimetall- eller ammoniumsalter, spesielt deres natrium- og kaliumsalter, som er bedre løselige i vann. Særlig foretrukket foregår polymerisasjonen i vandige løsninger som inneholder blandinger av frie syrer og deres tilsvarende alkalimetall- eller ammoniumsalter og som fortrinnsvis oppviser en pH-verdi fra 2 til 7, særlig foretrukket fra 2 til 4. Aktiviteten til polymerene B påvirkes ikke vesentlig om disse inneholder innpolymeriserte mengder på opp til 20% av sin vekt av ytterligere vannløselige monomerer som akrylsyre, metakrylsyre eller deres amider.

De vandige plastdispersjonene ifølge oppfinnelsen oppnås fortrinnsvis ved at det i begynnelsen av, i forløpet av og/eller etter fullført fremstilling av en utgangsdispersjon (A) innrøres en vandig løsning av et polymerisat B i denne, hvorved det foretrukket innrøres i en ferdiggjort utgangsdispersjon, og de mengder som skal anvendes måles slik at faststoffandelen av polymerisat B, beregnet på totalmengden av polymerisat A og polymerisat B er til 0,5 til 10, foretrukket 2-5 vekt%. Av særlig fordel er det at sammenblandingen av en utgangsdispersjon A og en vandig løsning av et polymerisat B for fremstilling av en bestemt plastdispersjon ifølge oppfinnelsen kan foregå hos produsenten eller først hos forbrukeren. Plastdispersjonene ifølge oppfinnelsen egner seg spesielt som bindemidler for fremstilling av ikke-vevede stoffer av fiberflor som de gir varmforsseglingsevne såvel som vaske- og rense-bestandighet, d.v.s. spesielt en høy våtfasthet, og et mykt grep. Ved deres

bruk for å binde fiberflor anvendes fortrinnsvis plastdispersjoner ifølge oppfinnelsen med et totalt faststoffinnhold på 10 til 30 vekt%. Derved kan det som hjelpemidler blant annet medianvendes ytre mykgjørere, inerte fyllstoffer, fortykningsmidler, farvestoffer, midler for økning av aldringsbestandighet eller flammebeskyttelsesmidler i de vanlige mengdene. Plastdispersjonene ifølge oppfinnelsen egner seg såvel for fastgjøring av fiberflor av naturfibre som plante-, dyre- eller mineralfibre, som også av fiberflor av syntetiske fibre, hvorved fiberflorene kan være nåtlet, valset, krympet og/eller forsterket med garn. Eksempler er fibre av bomull, ull, polyamider, polyestere, polyolefiner, syntetisk cellulose (viskose), stenull eller asbestfibre. Dessuten egner plastdispersjonene ifølge oppfinnelsen seg for impregnering av og belegning på tekstilflater som er vevet og/eller oppviser en maskeoppbygging, såvel som bindemidler for tekstil-trykkpastaer, papirstrykemasser, sjiktpåføringsmasser, lærbeskyttelsessjikt, som overtrekksmiddel for folier såvel som utrustningsmidler for tekstiler.

Plastdispersjonene ifølge oppfinnelsen kan ved sin anvendelse som bindemiddel for fiberflor påføres på i og for seg kjent måte, f.eks. ved fukting, sprøyting, påstrykning eller påtrykning. Deretter fraskilles som regel overskudd av bindemiddel, f.eks. ved klemming mellom to valser som løper mot hverandre, den bindemiddelholdige fiberfloren tørkes og holdes deretter i noen minutter under varme, hvorved det vanligvis anvendes temperaturer fra 110 til 200, fortrinnsvis fra 120 til 170°C. Bindemiddelandelen i ikke-vevede stoffer er vanligvis fra 20 til 60, fortrinnsvis fra 20 til 35 vekt% (beregnet på tørrstoff).

Eksempler

Eksempel 1

Fremstilling av en vandig polyakrylamidoglykolsyre-løsning B1

En løsning av 150 g akrylamidoglykolsyre, 1,5 g av en 40 vekt%ig, vandig løsning av en blanding av like deler Na-n-dodecylsulfonat og Na-n-tetradecylsulfonat såvel som 1 g av en 30 vekt%ig, vandig hydrogenperoksydløsning i 1248 g vann ble oppvarmet til en polymerisasjonstemperatur på 80°C og tilsettes i løpet av 2 timer kontinuerlig en løsning av 0,3 g askorbinsyre og 0,001 g jern(II)sulfat i 100 g vann under opprettholdelse av denne temperaturen. Deretter ble det etter-polymerisert i 1 time ved 80°C.

Faststoffinnholdet i den oppnådde, lav-viskøse, vandige løsningen var 10 vekt%.

Eksempel 2 og 3

Fremstilling av plastdispersjonene B2 og B3 ifølge oppfinnelsen

B2

I 2000 g av en 50 vekt%ig, vandig utgangsdispersjon av rent polyetylakrylat som er fremstilt ved énttrinns-emulsjons-polymerisasjon, ble det innrørt 350 g av løsning B1. Det ble oppnådd en stabil plastdispersjon med et faststoffinnhold på 44 vekt%.

B3

I 2000 g av en 50 vekt%ig, vandig utgangsdispersjon av et kopolymerisat av 52,5 vekt% etylakrylat, 31,5 vekt% metylakrylat, 10 vekt% styren og 6 vekt% n-butylakrylat som er fremstilt ved énttrinns-emulsjonspolymerisasjon, ble det innrørt 250 g av løsning B1. Det ble oppnådd en stabil plastdispersjon med et faststoffinnhold på 45 vekt%.

Eksempel 4

Undersøkelse av fiberflor som er bundet på forskjellig måte

A)

En fiberflor av polyester-fibre som er lagt på langs (fiberorientering foretrukket i én retning, lengderetningen) hvilke fibre har en lengde på 40 mm og en gjennomsnittlig fiberfinhet på 1,7 dtex (1 dtex tilsvarer en fibermasse på $1 \cdot 10^{-4}$ g ved en fiberlengde på 1 m) ble i uavhengige forsøk fuktet med plastdispersjonene B2 og B3, som på forhånd var fortynnet til et enhetlig faststoffinnhold på 20 vekt%, for fraskilling av overskudd av dispersjonsandelen bragt mellom to mot hverandre løpende valser og deretter utsatt i 4 min. for en temperatur på 150°C. Bindemiddel-andelen i det således oppnådde ikke-vevede stoff var i alle tilfeller 33 vekt% ved en flatesluttvekt på 50 g/m². Deretter ble 50 mm brede strimler av dette ikke-vevede stoffet, ved en fri innspenningslengde på 10 cm, vannfuktig og etter varmeforsegling (forseglingsbetingelser: 2 sek., 170°C, 6 bar, forseglingsflate 5 cm², forsegling på undersiden av en strimmel mot oversiden av en strimmel) for beregning av den høyeste trekk-kraften (parallell med fiberfortrinnsretningen) utsatt for et strimmeltrekkforsøk analogt med DIN 53857. Resultatene fremgår av tabell 1. Tabell 1 inneholder i tillegg resultatet av et sammenligningsforsøk V, hvor det istedenfor plastdispersjonen ifølge oppfinnelsen ble anvendt en 20 vekt%ig plastdispersjon, som er oppnådd ved fortynning av en dispersjon ifølge fremstillingseksempel 4 fra EP 19169.

Tabell 1

	Høyeste trekk-kraft [N]	
	vannfuktig	etter forsegling
B2	33	19,3
B3	47	15,0
V	55	0

B)

Som A), men fiberfloren besto av viskose-fibre med lengde 40 mm og en gjennomsnittlig fiberfinhet på 3,3 dtex. Resultatene fremgår av tabell 2.

Tabell 2

	Høyeste trekk-kraft [N]	
	vannfuktig	etter forsegling
B2	37	8,8
B3	38	11,6
V	39	0

P a t e n t k r a v

1. Vandige plastdispersjoner,
k a r a k t e r i s e r t v e d at de består av en vandig utgangsdispersjon av et polymerisat A, som har en glass-temperatur på -50 til +60°C og er oppbygget av monoetylenisk umettede monomerer, som, bortsett fra karboksylgrupper og deres derivater, ikke har noen ytterligere grupperinger som er polymeriserbare eller kondenserbare med hverandre, og eventuelt butadien, i blanding med en vandig løsning av et polymerisat B, som i det vesentlige er oppbygget av N-hydroksykarboksymetyl-amider av akryl- og/eller metakrylsyre og/eller av vannløselige salter av disse N-hydroksykarboksymetylamider, under den forutsetning at faststoffandelen av polymerisat B, beregnet på totalmengden av polymerisat A og polymerisat B, er 0,5 til 10 vekt%.
2. Fremgangsmåte for fremstilling av vandige plastdispersjoner ifølge krav 1, k a r a k t e r i s e r t v e d at i begynnelsen av, i forløpet av og/eller etter fullført fremstilling av en vandig utgangsdispersjon av et polymerisat A sammenblandes denne utgangsdispersjon og en vandig løsning av et polymerisat B under den forutsetning at faststoffandelen av polymerisat B, beregnet på totalmengden av polymerisat A og polymerisat B, blir 0,5 til 10 vekt%.
3. Anvendelse av vandige plastdispersjoner ifølge krav 1, som bindemidler for fremstilling av ikke-vevede stoffer av fiberflor.