(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
12. August 2021 (12.08.2021)

WIPO | PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2021/155932 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
D06M 15/227 (2006.01) *C08F 218/08* (2006.01)
D06M 15/263 (2006.01) *C08F 220/56* (2006.01)
D06M 15/333 (2006.01) *C08F 222/02* (2006.01)
D06M 15/285 (2006.01) *C08F 222/06* (2006.01)
D04H 1/64 (2012.01) *C09D 131/04* (2006.01)
C08F 210/02 (2006.01) *D04H 1/587* (2012.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2020/052993

(22) Internationales Anmeldedatum:
06. Februar 2020 (06.02.2020)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(71) Anmelder: **WACKER CHEMIE AG** [DE/DE]; Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

(72) Erfinder: **WÖLFLE, Heimo**; Kampenwandstr. 5, 83278 Traunstein (DE). **BAUERS, Florian**; Burgkirchener Str. 103, 84489 Burghausen (DE). **POTHS, Holger**; Eugen-Roth-Weg 4, 84489 Burghausen (DE).

(74) Anwalt: **SCHUDERER, Michael** et al.; Wacker Chemie AG, Hanns-Seidel-Platz 4, 81737 München (DE).

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

(84) Bestimmungsstaaten *(soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, 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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— *mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)*

(54) **Title:** FORMALDEHYDE-FREE BINDER COMPOSITION

(54) **Bezeichnung:** FORMALDEHYDFREIE BINDEMITTEL-ZUSAMMENSETZUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to an aqueous binder composition for fibre binding, obtainable by means of free-radically initiated polymerization of vinyl acetate and ethylene, in the presence of polyvinyl alcohol in an aqueous medium, characterized in that a) 50% to 94% by weight of vinyl acetate, b) 5% to 40% by weight of ethylene, c) 0.2% to 5% by weight of acrylamide and/or methacrylamide, d) 0.2% to 5% by weight of maleic anhydride and/or maleic acid, are copolymerized in the presence of a polyvinyl alcohol having a hydrolysis level of 80 to 99 mol%, where the figures in % by weight are each based on the total weight of the comonomers and in each case add up to 100% by weight.

(57) **Zusammenfassung:** Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Bindemittel-Zusammensetzung zur Faserbindung, erhältlich mittels radikalisch initiierter Polymerisation von Vinylacetat und Ethylen, in Gegenwart von Polyvinylalkohol in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass a) 50 bis 94 Gew.-% Vinylacetat, b) 5 bis 40 Gew.-% Ethylen, c) 0,2 bis 5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid, d) 0,2 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure, in Gegenwart eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 99 Mol-% copolymerisiert werden, wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere beziehen und sich jeweils auf 100 Gew.-% auf- addieren.

WO 2021/155932 A1

Formaldehydfreie Bindemittel-Zusammensetzung

Die Erfindung betrifft eine formaldehydfreie Bindemittel-Zusammensetzung und deren Verwendung zur Herstellung von textilen Flächengebilden.

Bindemittel-Zusammensetzungen für textile Flächengebilde enthalten als Bindemittel-Komponente im Allgemeinen Polymerisate auf Basis ethylenisch ungesättigter Monomere und liegen zumeist in wässriger Dispersion vor. Die Polymerisate enthalten üblicherweise Einheiten von vernetzenden Monomeren und können deswegen untereinander und gegebenenfalls auch mit Fasern vernetzen und damit zur Bildung von textilen Flächengebilden mit höherer Festigkeit beitragen. Dadurch kann eine dauerhafte Fixierung der Fasern sowie eine Erhöhung der Widerstandsfähigkeit der textilen Flächengebilde gegenüber mechanischer Belastung erreicht werden. Textile Flächengebilde sind auch bekannt unter dem Begriff Nonwovens und können beispielsweise nach dem Airlay-, Wetlay- oder Spunlay-Verfahren hergestellt werden.

In der industriellen Praxis haben sich bisher vorwiegend N-Methylolacrylamid-Einheiten (NMA) enthaltende Polymerisate als Bindemittel-Komponente durchgesetzt. N-Methylolacrylamid-Gruppen können mit den OH-Gruppen von Cellulose oder Stärke regieren und führen folglich zu kovalenten Bindungen zwischen Bindemittelpolymer und Faser. Nachteiligerweise wird im Zuge der Vernetzung derartiger Polymerisate Formaldehyd gebildet, was aus toxikologischen Gründen zu vermeiden ist. Zusätzlich enthalten solche Polymerisate in Folge ihrer Herstellung in vielen Fällen schon als Begleitstoff Formaldehyd, beispielsweise bei der Herstellung mittels Polymerisation unter Einsatz von Formaldehyd freisetzenden Initiatoren, wie Natriumformaldehydsulfoxylat.

Es besteht also Bedarf, den Formaldehyd-Gehalt in den Bindemittel-Zusammensetzungen zu minimieren und möglichst Formalde-

hyd-freie textile Flächengebilde auf effiziente Weise zugänglich zu machen.

In der EP 0 596 318 B1 wird zur Reduzierung des Formaldehyds in einer wässrigen Polymerdispersion bei der Polymerisation anstelle von Natriumformaldehydsulfoxylat Ascorbinsäure als Reduktionsmittel im Redox-Initiatorsystem verwendet. Die WO 2013/124417 A1 beschreibt einen NMA-haltigen Nonwovenbinder, bei dem die N-Methylolacrylamid-Monomereinheiten teilweise mit Acrylamid-Monomereinheiten ersetzt worden sind. Aus der WO 2017/189350 A1 ist die Verwendung von mit Polyvinylalkohol stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisaten, mit einer Kombination aus N-Methylolacrylamid- und Acrylamid-Comonomereinheiten, bekannt. Die WO 2013/085764 A1 beschreibt ein Faserbindemittel auf der Basis einer mit Polyvinylalkohol stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerdispersion, welche kein N-Methylolacrylamid enthält, und zur Verbesserung der Nassfestigkeit des Bindemittels Ammoniumchlorid enthält. Ein Nonwovenbinder in Form einer wässrigen, emulgatorstabilisierten Dispersion eines Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisats mit N-Butoxymethyl-Acrylamid- und Acrylamid-Monomereinheiten beschreibt die EP 0 609 849 A1. Die EP 0 184 153 B1 beschreibt formaldehydfreie, mit anionischem Emulgator stabilisierte Latexbindemittel auf der Basis von Acrylsäureester-Copolymerisaten mit Acrylamid- und Dicarbonsäure-Monomereinheiten. Die JP 2008-297523 A beschreibt Klebemittel auf der Basis von mit Polyvinylalkohol stabilisierten Vinylacetat-Ethylen-Copolymerisaten, welche noch Comonomereinheiten enthalten, die sich von Acrylamid und Acrylsäure ableiten.

Der Erfindung lag die Aufgabe zugrunde ein wässriges Bindemittel zur Faserbindung zur Verfügung zu stellen, welches auch ohne Zugabe von Vernetzungskatalysator zu hoher Nassfestigkeit des Faserverbundes führt, ohne Formaldehyd freizusetzen.

Gegenstand der Erfindung ist eine wässrige Bindemittel-Zusammensetzung zur Faserbindung, erhältlich mittels radikalisch initiierter Polymerisation von Vinylacetat und Ethylen, in Gegenwart von Polyvinylalkohol in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass

a) 50 bis 94 Gew.-% Vinylacetat,

b) 5 bis 40 Gew.-% Ethylen,

c) 0,2 bis 5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,

d) 0,2 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure,

in Gegenwart eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 99 Mol-% copolymerisiert werden,
wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere beziehen und sich jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

Vorzugsweise werden a) 70 bis 85 Gew.-% Vinylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert.

Vorzugsweise werden b) 15 bis 28 Gew.-% Ethylen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert.

Vorzugsweise werden c) 0,5 bis 2 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,7 bis 1,2 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert. Bevorzugt wird als Comonomer c) nur Acrylamid copolymerisiert.

Vorzugsweise werden d) 0,2 bis 3 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,4 bis 1,5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert. Bevorzugt wird als Comonomer e) nur Maleinsäureanhydrid copolymerisiert.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform können die Monomere c) und d) ganz oder teilweise mit Maleinamidsäure ersetzt werden.

Vorzugsweise werden keine Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert.

Die Polymerisate sind erhältlich mittels radikalisch initiierter Polymerisation. Die Herstellung der Polymerisate kann in an sich bekannter Weise beispielsweise nach dem Suspensionspolymerisationsverfahren oder vorzugsweise nach dem Emulsionspolymerisationsverfahren in Wasser erfolgen. Die Polymerisationstemperatur beträgt im Allgemeinen 20°C bis 120°C und es wird unter Druck, im Allgemeinen zwischen 5 bar und 100 bar, gearbeitet. Die Initiierung der Polymerisation kann mit den für die Emulsionspolymerisation oder Suspensionspolymerisation gebräuchlichen wasserlöslichen oder monomerlöslichen Initiatoren oder Redox-Initiator-Kombinationen erfolgen. Als Reduktionsmittel werden Ascorbinsäure, Isoascorbinsäure oder deren Salze oder formaldehydfreie Reduktionsmittel wie Brüggolith FF6 bevorzugt. Als Oxidationsmittel werden Persulfatverbindungen und Peroxidverbindungen bevorzugt, insbesondere Ammonium- oder Alkali-Persulfate oder Wasserstoffperoxid. Als Initiatoren werden vorzugsweise keine Formaldehyd-freisetzenden Substanzen, wie Formaldehydsulfoxylate, eingesetzt.

Die Polymerisation erfolgt in Gegenwart von vorzugsweise 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von jeweils 80 bis 99 Mol-%, vorzugsweise 85 bis 90 Mol-%, besonders bevorzugt 87 bis 89 Mol-%. Die Höppler-Viskosität in 4 %-iger wässriger Lösung der Polyvinylalkohole beträgt im Allgemeinen 2 bis 40 mPas, vorzugsweise 2 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015). Die genannten Polyvinylalkohole sind im Handel erhältlich und mittels dem Fachmann bekannter Verfahren zugänglich.

Gegebenenfalls können zusätzlich noch geringe Mengen an Emulgatoren bei der Polymerisation verwendet werden, beispielsweise 0,1 bis 2,0 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonome-

re. Vorzugsweise werden während der Polymerisation keine Emulgatoren verwendet. Die wässrigen Dispersionen haben im Allgemeinen einen Festgehalt von 40 bis 60 Gew.-% und bevorzugt 45 bis 55 Gew.-%. Die Brookfield-Viskosität der wässrigen Dispersionen beträgt vorzugsweise 50 bis 2000 mPas, besonders bevorzugt 100 bis 1500 mPas (bestimmt mit einem Brookfield-Viskosimeter bei 23°C bei 20 UPM bei einem Feststoffgehalt der Dispersionen von 49 bis 51 Gew.-%).

Die Bindemittel-Zusammensetzungen können auch ein oder mehrere Additive enthalten, beispielsweise Emulgatoren, wie Fettalkoholethoxylate mit niedrigen Ethoxylierungsgraden, insbesondere 2 bis 5, oder Di-Isotridecylsulfosuccinat oder deren Salze, wie Natriumsalze. Übliche Einsatzmengen an Emulgatoren betragen, bezogen auf das Trockengewicht des Polymerisats, 0 bis 1 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 0,6 Gew.-%. Mit Emulgatoren kann die Hydrophilie der mit solchen Bindemittel-Zusammensetzungen ausgerüsteten textilen Flächengebilde erhöht werden. Weitere Additive sind saure Katalysatoren, wie Ammoniumchlorid, Citronensäure oder Schwefelsäure. Saure Katalysatoren werden üblicherweise in Mengen von 0 bis 2 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 1 Gew.-% zugesetzt, bezogen auf das Trockengewicht des Polymerisats. Handelt es sich bei den sauren Katalysatoren um Brönstedt-Säuren, so wird von diesen so viel eingesetzt, dass ein pH-Wert von vorzugsweise 0 bis 4 und besonders bevorzugt von 2 bis 3 resultiert. Am meisten bevorzugt werden in der wässrigen Bindemittel-Zusammensetzung keine Katalysatoren verwendet.

Die erfindungsgemäße Verwendung zur Herstellung der textilen Flächengebilde erfolgt im Allgemeinen indem Fasern mit einer oder mehreren erfindungsgemäßen, wässrigen Bindemittel-Zusammensetzung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet werden. Das Trocknen erfolgt vorzugsweise bei Temperaturen von ≤ 160°C, besonders bevorzugt 120 bis 160°C und am meisten bevorzugt bei 140 bis 160°C.

Die Fasern basieren im Allgemeinen auf natürlichen oder synthetischen, insbesondere organischen, Materialien. Beispiele hierfür sind Kunstfasern auf Basis von faserbildenden Polymeren wie Viskose-, Polyester-, Polyamid-, Polypropylen-, Polyethylen-Fasern. Beispiele für natürliche Fasermaterialien sind Holz-, Wolle-, Baumwolle-, Jute-, Flachs-, Hanf-, Kokos-, Ramie-, Sisal-Fasern und insbesondere Cellulose-Fasern. Die Fasern können lose oder auch in Form von Bündeln oder gewebten Textilien, Garnen oder vorzugsweise in Form von Nonwovens, wie Vliesen, Gelegen oder Gewirken, eingesetzt werden. Die Nonwovens können gegebenenfalls thermisch oder mechanisch vorverfestigt, beispielsweise genadelt, sein.

Die Fasern können beliebige Längen aufweisen, vorzugsweise 5 mm bis 100 mm, besonders bevorzugt 7 mm bis 75 mm und am meisten bevorzugt 10 mm bis 60 mm. Die Fasern können die üblichen Durchmesser haben, vorzugsweise Durchmesser von 0,1 µm bis 1 mm, besonders bevorzugt 0,5 µm bis 100 µm und am meisten bevorzugt 1 µm bis 50 µm.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der textilen Flächengebilde wird die wässrige Bindemittelzusammensetzung in einer Menge von vorzugsweise 1 bis 50 Gew.-%, besonders bevorzugt 10 bis 30 Gew.-% und am meisten bevorzugt 15 bis 25 Gew.-% eingesetzt, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der Fasern. Der Anteil der Fasern beträgt vorzugsweise 40 bis 99 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 90 Gew.-% und am meisten bevorzugt 70 bis 80 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Gesamtgewicht der textilen Flächengebilde.

Zur erfindungsgemäßen Herstellung der textilen Flächengebilde kann dabei so vorgegangen werden, dass vor der Verfestigung die Fasern flächenhaft ausgebreitet werden. Die Verfahren hierzu sind bekannt und primär von der Anwendung, in die das verfestigte Fasermaterial geht, abhängig. Die Fasern können beispielsweise mittels einer Luftlege-, Nasslege-, Direktspinn-

oder Krempelvorrichtung ausgelegt werden. Gegebenenfalls kann vor der Verfestigung mit Bindemittel noch mechanisch verfestigt werden, beispielsweise durch Kreuzlegen, Nadeln oder Wasserstrahlverfestigung. Anschließend kann die Bindemittel-Zusammensetzung auf die ausgelegten Fasern aufgebracht werden, wobei die Bindemittel-Zusammensetzungen flächenförmig, punktförmig oder musterartig aufgebracht werden kann. Anschließend können die Fasern durch Anwendung von Temperatur und gegebenenfalls Druck gebunden werden.

Die wässrige Bindemittel-Zusammensetzung eignet sich auch zur Herstellung von Laminaten, wobei zwei Faserlagen miteinander verklebt werden, oder eine Faserlage mit einem weiteren Substrat verklebt wird. Dabei kann so vorgegangen werden, dass eine Faserlage ausgelegt wird, wobei die Bindemittel-Zusammensetzung nach dem Auslegen aufgebracht wird, und eine weitere Faserlage, beispielsweise durch Luftlegen, aufgelegt wird. Statt der zweiten Faserlage kann auch ein anderes Substrat, beispielweise eine Kunststofffolie, aufgelegt werden. Anschließend erfolgt die Bindung durch Anwendung von Temperatur und gegebenenfalls Druck. Mit dieser Verfahrensweise werden beispielsweise Dämmstoffe aus Reißbaumwolle zugänglich, welche mit einem Faservlies als Deckvlies dauerhaft kaschiert sind.

Geeignet sind die Bindemittel-Zusammensetzungen auch zur Herstellung von voluminösen Vliesstoffen oder Watten, die beispielsweise als Halbzeuge für die Herstellung von Formteilen aus Fasermaterialien oder als Polster-, Isolier- und Filterwatten Verwendung finden. Dazu können die Bindemittel-Zusammensetzungen auf die Fasern aufgebracht und durch Temperaturerhöhung, bevorzugt in einem Formwerkzeug, verfestigt werden.

Bei den erfindungsgemäß hergestellten textilen Flächengebilden handelt es sich vorzugsweise um Vliesstoffe, insbesondere Tissues, Filze, Watten oder grobmaschige, lockere Gewebe, Gestricke oder Gewirke. Die textilen Flächengebilde können bei-

spielsweise im Automobilsektor, für Haushaltsprodukte wie Tischdecken, Hygieneartikel, wie Toilettenpapier, in der Bekleidungsindustrie, für medizinische Textilien oder Geotextilien eingesetzt werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Erläuterung der Erfindung:

Bindemittel-Zusammensetzung:

Zur Testung wurden wässrige Dispersionen von Vinylacetat-Ethylen-Copolymer-Dispersionen mit einem Festgehalt von ca. 55 % hergestellt.

Die Herstellung erfolgte mittels Emulsionspolymerisation von 76 bis 78 Gew.-% Vinylacetat, 21 bis 22 Gew.-% Ethylen und den in Tabelle 1 angegebenen Mengen in Gew.-% von Acrylamid (AA), Acrylsäure (AS), Maleinsäureanhydrid (MSA) und N-Methylolacrylamid (NMA).

Die Polymerisation erfolgte jeweils in einem Druckreaktor in einem Temperaturintervall von 40 bis 75°C und bei einem Druck von bis zu 85 bar.

Es wurde in Gegenwart von 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, eines Polyvinylalkohols (PVOH) mit einer Höppler-Viskosität von 5 mPas (4%ige wässrige Lösung) und einem Hydrolysegrad von 88 Mol-% polymerisiert.
Zur Initiierung wurde Wasserstoffperoxid und Brüggolith FF6 eingesetzt.

Tabelle 1:

Beispiel	AA (%)	AS (%)	MSA (%)	NMA (%)	Stabilisierung
Bsp. 1	1	0	1	0	PVOH
Bsp. 2	1	0	2	0	PVOH
Vbsp. 1	0	0	0	0	PVOH
Vbsp. 2	0	0	0,5	0	PVOH
Vbsp. 3	1	1	0	0	PVOH
Vbsp. 4	0	0	0	1	PVOH
Vbsp. 5	1	1	0	0	Emulgator
Vbsp. 6	1	1	0,5	0	Emulgator

Bestimmung der Nassfestigkeitswerte für Airlaid-Vliesstoffe:

Auf ein thermisch vorgebundenes Airlaidvlies (75 g/m²; 88 % Fluff pulp und 12 % PP/PE-Bikomponentenfasern; 0,85 mm Dicke) wurde die mit Wasser auf einen Festgehalt von 20 % verdünnte Polymerdispersion des jeweiligen (Vergleichs)Beispiels mittels einer Sprühflotte mit einem halbautomatischen Sprühaggregat nach dem Airlessverfahren (Schlitzdüsen Unijet 8001 E; 5 bar) homogen beidseitig besprüht und anschließend in einem Labor-Durchlufttrockner (Mathis LTF; Fa. Mathis / CH) für 3 min bei 160°C getrocknet (Auftragungsmenge: 20 Gew.-% Polymer bezogen auf Gesamtgewicht aus Polymer und Vlies).

Pro Reißfestigkeitsprüfung wurden je 10 Vliesstreifen (20 cm Einspannlänge; 5 cm Einspannlänge) in Querrichtung zur Maschinenproduktionsrichtung angefertigt. Zur Messung der Nassreißfestigkeiten wurden die Streifenproben vor der Messung jeweils 1 min in Wasser gelagert.

Die Nassreißfestigkeiten wurden analog der DIN EN 29073 (Teil 3: Prüfverfahren für Vliesstoffe, 1992) bestimmt und die Messproben mittels einer Höchstzugkraftmessung an einer Zwick® 1445-Prüfmaschine (100 N Messdose) mit einer TestXpert®-Software Version 11.02 (Fa. Zwick Roell) bei einer Einspannlänge von 100±1 mm, einer Einspannbreite von 15±1 mm und bei einer Deformationsgeschwindigkeit von 150 mm/min durchgeführt.

Die Ergebnisse der Austestung sind in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2:

Beispiel	AA(%)	AS(%)	MSA(%)	NMA(%)	Nassfestigkeit (N/5cm)*
Bsp. 1	1	0	1	0	1032 / -
Bsp. 2	1	0	2	0	1381 / -
Vbsp. 1	0	0	0	0	361 / -
Vbsp. 2	0	0	0,5	0	861 / -
Vbsp. 3	1	1	0	0	556 / 609
Vbsp. 4	0	0	0	1	1020 / 1570
Vbsp. 5	1	1	0	0	149 / -
Vbsp. 6	1	1	0,5	0	383 / 415

* = ohne Katalysator / mit 1% Zitronensäure, - = nicht gemessen

Beispiele 1 und 2 zeigen, dass mit der erfindungsgemäßen Bindemittel-Zusammensetzung hohe Nassreißfestigkeiten, selbst ohne Katalysatorzusatz, erhalten werden.
In NMA-haltigen Bindemittel-Zusammensetzungen, wie der von Vergleichsbeispiel 4, werden niedrigere Werte erhalten, mit dem zusätzlichen Nachteil der Freisetzung von Formaldehyd.

Im Unterschied zu der mit Polyvinylalkohol stabilisierten Bindemittel-Zusammensetzung in Beispiel 1 und 2 wurden mit der mit Emulgator stabilisierten Bindemittel-Zusammensetzung von Vergleichsbeispiel 5 und 6 nur ungenügende Werte erhalten.

Patentansprüche

1. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung zur Faserbindung, erhältlich mittels radikalisch initiierter Polymerisation von Vinylacetat und Ethylen, in Gegenwart von Polyvinylalkohol in wässrigem Medium, dadurch gekennzeichnet, dass
a) 50 bis 94 Gew.-% Vinylacetat,
b) 5 bis 40 Gew.-% Ethylen,
c) 0,2 bis 5 Gew.-% Acrylamid und/oder Methacrylamid,
d) 0,2 bis 5 Gew.-% Maleinsäureanhydrid und/oder Maleinsäure,
in Gegenwart eines Polyvinylalkohols mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 99 Mol-% copolymerisiert werden,
wobei sich die Angaben in Gew.-% jeweils auf das Gesamtgewicht der Comonomere beziehen und sich jeweils auf 100 Gew.-% aufaddieren.

2. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass a) 70 bis 85 Gew.-% Vinylacetat, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert werden.

3. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass b) 15 bis 28 Gew.-% Ethylen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert werden.

4. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass c) 0,5 bis 2 Gew.-% Acrylamid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert werden.

5. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass d) 0,2 bis 2 Gew.-% Maleinsäureanhydrid, bezogen auf das Gesamtgewicht der Comonomere, copolymerisiert werden.

6. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Comonomere c) und d) ganz oder teilweise mit Maleinamidsäure ersetzt werden.

7. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass keine Acrylsäure und/oder Methacrylsäure copolymerisiert werden.

8. Wässrige Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass in Gegenwart eines oder mehrerer Polyvinylalkohole mit einem Hydrolysegrad von 80 bis 99 Mol-% und einer Höppler-Viskosität in 4%iger wässriger Lösung von 2 bis 15 mPas (Methode nach Höppler bei 20°C, DIN 53015) copolymerisiert wird.

9. Verwendung einer wässrigen Bindemittel-Zusammensetzung nach Anspruch 1 bis 8 zur Herstellung von textilen Flächengebilden.

10. Verwendung nach Anspruch 9, wobei Fasern mit der wässrigen Bindemittel-Zusammensetzung in Kontakt gebracht und anschließend getrocknet werden.

11. Verwendung nach Anspruch 9 oder 10, dadurch gekennzeichnet, dass in der wässrigen Bindemittel-Zusammensetzung keine Katalysatoren enthalten sind.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/EP2020/052993

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

D06M 15/227(2006.01)i; ***D06M 15/263***(2006.01)i; ***D06M 15/333***(2006.01)i; ***D06M 15/285***(2006.01)i; ***D04H 1/64***(2012.01)i; ***C08F 210/02***(2006.01)i; ***C08F 218/08***(2006.01)i; ***C08F 220/56***(2006.01)i; ***C08F 222/02***(2006.01)i; ***C08F 222/06***(2006.01)i; ***C09D 131/04***(2006.01)i; ***D04H 1/587***(2012.01)i

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)

D06M; D04H; C08F; C09J; C09D

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 practicable, 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.
A	JP 2008297523 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 11 December 2008 (2008-12-11) cited in the application example 1	1-11
A	US 4339552 A (LINDEMANN MARTIN K) 13 July 1982 (1982-07-13) claims 1-5	1-11
A	WO 9608597 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; LUMPP ANDREAS [DE]; KOEGLER GERHARD [DE]) 21 March 1996 (1996-03-21) the whole document	1-11

☐ 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 application or patent 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	Date of mailing of the international search report
14 October 2020	**13 November 2020**
Name and mailing address of the ISA/EP **European Patent Office** **p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk** **Netherlands** Telephone No. **(+31-70)340-2040** Facsimile No. **(+31-70)340-3016**	Authorized officer **Rella, Giulia** Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/EP2020/052993

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP 2008297523 A	11 December 2008	CN 101319021 A	10 December 2008
		JP 5388424 B2	15 January 2014
		JP 2008297523 A	11 December 2008
US 4339552 A	13 July 1982	NONE	
WO 9608597 A1	21 March 1996	DE 4432945 A1	21 March 1996
		EP 0781359 A1	02 July 1997
		ES 2118623 T3	16 September 1998
		FI 971068 A	14 March 1997
		US 5763022 A	09 June 1998
		WO 9608597 A1	21 March 1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/052993

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. D06M15/227 D06M15/263 D06M15/333 D06M15/285 D04H1/64
C08F210/02 C08F218/08 C08F220/56 C08F222/02 C08F222/06
C09D131/04 D04H1/587

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
D06M D04H C08F C09J C09D

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.
A	JP 2008 297523 A (SHOWA HIGHPOLYMER) 11. Dezember 2008 (2008-12-11) in der Anmeldung erwähnt Beispiel 1	1-11
A	US 4 339 552 A (LINDEMANN MARTIN K) 13. Juli 1982 (1982-07-13) Ansprüche 1-5	1-11
A	WO 96/08597 A1 (WACKER CHEMIE GMBH [DE]; LUMPP ANDREAS [DE]; KOEGLER GERHARD [DE]) 21. März 1996 (1996-03-21) das ganze Dokument	1-11

☐ 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" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. 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 erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14. Oktober 2020	13/11/2020

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Rella, Giulia

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (April 2005)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2020/052993

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
JP 2008297523 A	11-12-2008	CN 101319021 A	10-12-2008
		JP 5388424 B2	15-01-2014
		JP 2008297523 A	11-12-2008
US 4339552 A	13-07-1982	KEINE	
WO 9608597 A1	21-03-1996	DE 4432945 A1	21-03-1996
		EP 0781359 A1	02-07-1997
		ES 2118623 T3	16-09-1998
		FI 971068 A	14-03-1997
		US 5763022 A	09-06-1998
		WO 9608597 A1	21-03-1996