



(10) **DE 10 2010 002 232 A1** 2011.08.25

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2010 002 232.2**

(22) Anmeldetag: **23.02.2010**

(43) Offenlegungstag: **25.08.2011**

(51) Int Cl.: **D06M 15/263 (2006.01)**

D06M 15/347 (2006.01)

D04H 1/64 (2006.01)

(71) Anmelder:

Evonik Röhm GmbH, 64293, Darmstadt, DE

(72) Erfinder:

Schmitt, Gerold, Dr., 63743, Aschaffenburg, DE;

Klesse, Wolfgang, Dr., 55127, Mainz, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
gezogene Druckschriften:

DE 17 20 603 C3

DE 17 20 605 B2

DE 28 18 763 A1

WO 02/1 00 912 A1

WO 00/06 643 A1

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Bezeichnung: **Benzophenonhaltige Dispersionen für Textilanwendungen**

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Zusammensetzung vorliegend als wässrige Dispersion Benzophenon-haltiger (Meth)acrylatpolymeren. Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der beschriebenen wässrigen Dispersionen für Textilanwendungen, insbesondere für eine Vliesverfestigung.

Beschreibung

Gebiet der Erfindung

[0001] Die vorliegende Erfindung beschreibt eine Zusammensetzung vorliegend als wässrige Dispersion Benzophenon-haltiger (Meth)acrylatpolymeren. Die Erfindung bezieht sich auf die Verwendung der beschriebenen wässrigen Dispersionen für Textilanwendungen, insbesondere für eine Vliesverfestigung.

Stand der Technik

[0002] Für Textilanwendungen, insbesondere für die Vliesverfestigung werden häufig thermisch härtende Dispersionen eingesetzt. Eine chemische Basis stellt die Kombination von Methacrylamid, Methacrylsäure und N-Methylolmethacrylamid als Vernetzungssystem dar. Es existieren auch die entsprechenden Systeme auf Acrylatbasis. Der mit einer derartigen Dispersion getränkte Vliesstoff wird thermisch behandelt (140°C). Dabei erfolgt eine kovalente Vernetzung. Ein Nachteil dieses Vernetzungssystems ist die Freisetzung von Formaldehyd während der Vernetzung. Zusätzlich sind diese Dispersionen erfahrungsgemäß nicht sehr scherstabil, was zu Problemen beim Auftrag auf die Textilien führen kann.

[0003] Polyacrylat-Dispersionen sind grundsätzlich bekannt. Schon seit geraumer Zeit verwendet man solche Dispersionen zur Beschichtung von verschiedenartigen Substraten, um diese zu versiegeln und zu schützen. Eine beispielhafte Anwendung betrifft die Versiegelung von mineralischen Substraten, wie Steinen, Betonen, Betondachsteinen, herkömmlichen Ziegeln und dergleichen mehr (vgl. dazu die US-PS 4,511,699 sowie die GB-PS 1 411 268).

[0004] Aus der EP 0 355 028 A1 ist ein Verfahren bekannt, bei dem Substrate an ihren Oberflächen mit wässrigen Polyacrylatdispersionen beschichtet und die Beschichtungen anschließend bei erhöhter Temperatur getrocknet werden. Hierbei wird für die Beschichtung ein Gemisch eingesetzt aus A) einer 20 bis 65 Gew.-%igen, eine Mindestfilmbildetemperatur von -30 bis +30°C aufweisenden wässrigen Dispersion eines Copolymerisats aus a) 20 bis 70% seines Gewichtes an (Meth)acrylestern von 3 bis zwanzig C-Atome enthaltenden, eine tertiäre CH-Gruppe aufweisenden Alkanolen, b) 30 bis 60% seines Gewichtes an Styrol, alpha-Methylstyrol, Methacrylsäuremethylester, (Meth)acrylsäure-tert.-butylester und/oder (Meth)acrylnitril und c) 0,2 bis 7% seines Gewichtes an 3 bis 5 C-Atome aufweisenden Mono- und/oder Dicarbonsäuren und/oder deren gegebenenfalls am N-Atom durch eine 1 bis 4 C-Atome enthaltende Alkylgruppe substituierten Amidin und B) 0,1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Menge des in der Komponente (A) enthaltenen Copolymerisats, eines aromatischen Ketons. Die Mischung wird dann zur Aushärtung vor oder nach dem Trocknen mit ultraviolettem Licht bestrahlt.

[0005] Als aromatisches Keton kommen gemäß der EP 0 355 028 A1 unter anderem beispielsweise Benzophenon und Benzophenonderivate wie 3,3'-Dimethyl-4-methoxybenzophenon, 3,- und 4-Hydroxybenzophenon, Benzophenon-2-carbonsäure, Benzophenon-3-carbonsäure, Benzophenon-4-carbonsäure und dergleichen sowie 2-, 3- und 4-Phenylbenzophenon, 2-, 3- und 4-Alkylbenzophenone mit 1 bis zehn C-Atomen in den Alkylresten, wie 2-, 3- und 4-Methylbenzophenon, 2-, 3-, 4-Nonylbenzophenon, Dialkylbenzophenone sowie auch olefinisch ungesättigte sowie wasserlösliche Benzophenonderivate in Frage.

[0006] Obwohl die Beschichtungen der EP 0 355 028 A1 bereits eine befriedigende Dauerhaftigkeit des Überzugs erkennen lassen, sind die Beschichtungen dennoch weiterhin verbesserungsbedürftig, insbesondere im Hinblick auf Eigenschaften wie Beständigkeit unter anderem gegen Witterung, gegen Lösungsmittel, gegen organische und anorganische Chemikalien, und im Hinblick auf Eigenschaften wie Härte des Überzugs, Trocknungsgeschwindigkeit der Beschichtung und dergleichen mehr. Aufgrund dieser Eigenschaften sind die beschriebenen Dispersionen zum Verfestigen von Textilien, insbesondere von Vliesstoffen ungeeignet.

[0007] Benzophenon und niedermolekulare Benzophenonderivate sind gebräuchliche Photoinitiatoren. Bei Bestrahlung bilden sich Radikale, welche die Polymerisation oder Vernetzung ethylenisch ungesättigter Monomere bewirken können.

[0008] Carlini et al. berichten in Polymer, 1983, Vol. 24, May, Seite 599 ff. von Polymeren, die in der Seitenkette Benzophenon-Chromophore enthalten, und von deren Verwendung als hochwirksame Photoinitiatoren. Es werden Copolymere von Acryloxybenzophenon mit Menthylacrylat, Methylacrylat oder 1-Acryloxy-2-ethoxyethan offenbart. Die beschriebenen Copolymere weisen ca. 10 bis 90 Mol-% an Acryloxybenzophenon-Einheiten auf und eignen sich zur Photoinitiation der Polymerisation. Eine exakte Spezifizierung des Molekulargewichts der vorgestellten Photoinitiatoren findet in der genannten Veröffentlichung nicht statt.

[0009] Die US 5,900,472 A beschreibt copolymerisierbare Benzophenon Photoinitiatoren. Es werden Benzophenonderivate mit zwei bis vier (Meth)acrylat-Gruppen gezeigt sowie UV-härtbare Überzüge vorgestellt, die durch Umsetzung der mehrwertigen Benzophenonderivate mit (Meth)acrylat unter Strahlungseinwirkung erhältlich sind. Der US 5,900,472 A zufolge sind die Überzüge, welche unter Einsatz der mehrwertigen Benzophenone erhältlich sind, den bis dahin bekannten Überzügen mit bekannten Photoinitiatoren insoweit überlegen, als sie eine verringerte Neigung zum „Ausbluten“ (Migration) zeigen. Bis dato neigte unverbraucher Photoinitiator zu diesem Phänomen, was seine Anwendung auf wenige Möglichkeiten einschränkte wozu die Verwendung zur Beschichtung oder Imprägnierung von Textilien nicht gehörte.

[0010] In WO 2002100912 werden UV-härtbare wässrige Dispersionen zur Beschichtung von Cellulose, insbesondere für Hygieneartikel beschrieben. Ziel ist hier, die Beständigkeit gegenüber Wasser zu verbessern. Auf die Beschichtung bzw. Imprägnierung von Textilien ist dieses System aufgrund ganz anderer Materialanforderungen und einem gänzlich anders gartetem Zweck der Beschichtung nicht übertragbar.

[0011] In DE 1 720 603 und in DE 1 720 605 Polyvinylacetate mit copolymerisierten Benzophen-funktionalen Acrylaten zur Verwendung als Textilimprägniermittel beschrieben. Nachteil von Polyvinylacetaten ist jedoch die Verseifungsneigung im alkalischen. Auch von Nachteil sind der teilkristalline Charakter und die hohe Glasübergangstemperatur, die zu einer ungewollten Versteifung der Fasern führen kann. In DE 1 720 605 ist zusätzlich eine Dispersion mit 54 Gew.-% Butylacrylat, 41 Gew.-% Methylmethacrylat und 4,5 Gew.-% eines Benzophenon-acrylamids offenbart. Der hohe MMA-Anteil und die Härte der Acrylamide führen gleichfalls zu besonders steifen Ketten.

Aufgabe

[0012] In Anbetracht des eingangs genannten und diskutierten Standes der Technik war es Aufgabe der Erfindung, neuartige Zusammensetzungen für die Beschichtung von Textilien, insbesondere zur Verwendung als Verfestiger für Vliesstoffe, zur Verfügung zu stellen.

[0013] Die Zusammensetzung selbst soll möglichst einfach und möglichst vielfältig einsetzbar oder anwendbar sein. Dabei soll die Zusammensetzung allen arbeitstechnischen Vorschriften genügen und vor allem auch gesundheitlich möglichst unbedenklich sein. In diesem Zusammenhang soll ein Augenmerk auch auf der VOC-Freiheit (keine volatilen organischen Verbindungen) der Zusammensetzung liegen.

[0014] Daneben sollen die Überzüge möglichst schnell und möglichst vollständig härten und/oder trocknen und die bearbeiteten Textilien bzw. Vliesstoffe eine längere Brauchbarkeit aufweisen. Hierzu soll eine möglichst gute, das heißt vollständige und intensive Vernetzung der Beschichtung bei der Härtung erzielbar sein.

[0015] Weitere nicht explizit genannte Aufgaben ergeben sich aus dem Gesamtzusammenhang der nachfolgenden Beschreibung, Ansprüche und Beispiele.

Lösung

[0016] Gegenstand der Erfindung ist der Einsatz von Benzophenonmethacrylat anstelle des oben beschriebenen Vernetzungssystems basierend auf der Kombination von Methacrylamid, Methacrylsäure und N-Methylolmethacrylamid zur Beschichtung bzw. Imprägnierung von Vliesstoffen und/oder Textilien. Derartige System werden nicht thermisch sondern mittels UV-Licht vernetzt. Der Anwender ist damit in der Lage nach der Beschichtung bzw. Imprägnierung eines textilen Flächengewebes, insbesondere eines Textils oder eines Vliesstoffes eine formaldehydfreie Vernetzung durchzuführen. Er kann nach Vortrocknung der Dispersion auf dem Vliesstoff relativ schnell mittels UV vernetzen, was zusätzlich zu einer Zeitersparnis gegenüber thermisch härtenden Systemen führt.

[0017] Ferner sind die erfindungsgemäßen Benzophenon-haltigen-Polymethacrylat Dispersionen deutlich scherstabiler als die N-Methylolmethacrylamidhaltigen Systeme. Die Ergebnisse zeigen ferner eine gut Beständigkeit gegen Koch- und Triwäsche, ohne dass unerwünschte Nebenreaktionen, wie eine weitere, nachträgliche Aushärtung, die z. B. bei der Untersuchung der N-Methylolhaltigen Referenz beobachtet wurden, auftreten. Unter Triwäsche wird im Zusammenhang dieser Patentschrift die chemische Reinigung mit Trichlorethylen verstanden. Dabei sind diese Ergebnisse auf andere chemische Reinigungsmethoden bzw. Trockenreinigungsmethoden, z. B. mit Perchlorethylen übertragbar.

[0018] Insbesondere werden die gestellten Aufgaben gelöst durch Verwendung einer im Folgenden beschriebenen wässrigen Dispersion, enthaltend besonders weiche, Benzophenonfunktionelle Poly(meth)acrylate, zur Beschichtung und/oder Imprägnierung von Textilien bzw. Vliesstoffen:

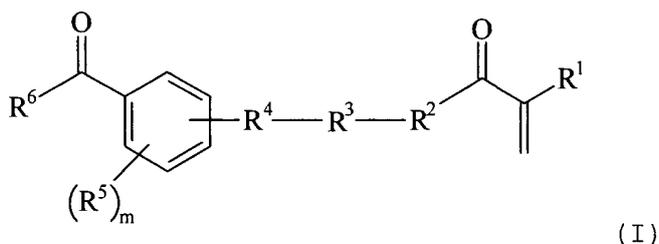
Unter Textilien versteht man in der Regel flexible Materialien, die aus einem Faserverbund zusammengesetzt sind. Diese können aus Fasern oder Garnen zusammengesetzt sein und z. B. als Gewebe, Gestricke oder Gewirke vorliegen. Synonyme Begriffe für Textilien im Bereich der Bekleidungsindustrie sind Stoff oder Tuch. In der Regel bestehen Textilien aus tierischen Fasern wie Seide, Wolle oder Rosshaar; aus pflanzlichen Fasern wie Baumwolle, Bast-, Hanf-, Flachs-, Leinenfasern, Jute, Nessel, Sisal- oder Kokosfasern; aus synthetischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, Polyimiden, Polypropylen, oder Polyethylen; aus mineralischen Fasern wie Asbest, Mineralwolle oder Basalt; oder aus Mischungen verschiedener Fasern. Die Herstellung kann beispielsweise mittels Weben oder Stricken erfolgen. Neben der Bekleidungsindustrie können Textilien beispielsweise auch im Wohnbereich, in der Möbelindustrie, der Bauindustrie, der Automobilindustrie, zum Brandschutz oder als technisches Textil in diversen anderen industriellen Bereichen zur Anwendung kommen.

[0019] Unter Vliesstoffen versteht man textile Flächengewebe aus einzelnen Fasern. Die Formulierung Vliesstoff in diesem Text impliziert gleichzeitig Vliese, bei denen es sich in der Regel um nicht verfestigte Vliesstoffe handelt. Auch umfasst ist der weit gebräuchliche Begriff der Nonwoven für Vliesstoffe. Bei den Vliesstoffen kann es sich sowohl um Wirrwarr- als auch um faserorientierte Vliesstoffe handeln. Vliesstoffe können gebildet werden aus mineralischen Fasern wie Glas, Asbest, Mineralwolle oder Basalt; aus tierischen Fasern wie Seide oder Wolle; aus pflanzlichen Fasern wie Baumwolle; aus modifizierten pflanzlichen Fasern wie Cellulose; aus synthetischen Polymeren wie Polyamiden, Polyestern, PVC, Polypropylen, Polyethylen, Polyphenylsulfid, Polyacrylnitril, Polyimid, Polytetrafluorethylen, Nomex, Kevlar oder Polyamidimid; oder aus Mischungen verschiedener Fasern. Die Herstellung kann mittels Spinnverfahren, insbesondere Trocken-, Nass-, Schmelz- oder Matrixspinnen, oder über Verfestigungsverfahren, insbesondere mechanische, chemische oder thermische Verfestigungsverfahren, erfolgen.

[0020] Neben Vliesen bzw. Vliesstoffen kann das erfindungsgemäße Verfahren auch an Filzen und/oder Watten angewendet werden.

[0021] Die erfindungsgemäßen Dispersionen enthalten ein oder mehrere Poly(meth)acrylate, welche eine oder mehrere Verbindungen der Formel (I) als Comonomerbausteine aufweisen. Diese Poly(meth)acrylate sind bevorzugt erhältlich durch eine Emulsionspolymerisation. Im einzelnen setzen sich die erfindungsgemäß verwendeten Poly(meth)acrylate wie folgt zusammen:

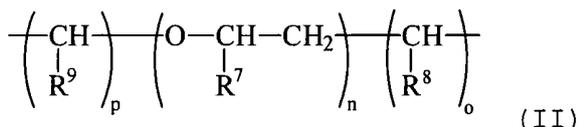
a) 0,5 bis 25,0 Gewichtsprozent wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I), vorzugsweise eines Benzophenon(meth)acrylats,



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl, bevorzugt Methyl bedeutet;

R² für Sauerstoff steht;

R³ für einen Rest der allgemeinen Formel II steht



worin

R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind,

n eine ganze Zahl von Null bis zweihundert ist,

o und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von Null bis zwei sind, wobei für den Fall, dass die Summe von n und o und p Null ist, R³ eine Bindung ist;

R⁴ eine Bindung, Sauerstoff oder O-CO-C, bevorzugt eine Bindung ist;

R⁵ für Wasserstoff, Halogen oder einen eins bis zwanzig Kohlenstoffatome aufweisenden Rest steht, der gegebenenfalls mit Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel substituiert ist, wobei m für eine ganze Zahl von eins bis vier steht; und

R⁶ für einen Aryl- oder Heterocyclrest, bevorzugt für einen Phenylrest steht;
und

b) eine Mischung weiterer Verbindungen darstellt, bestehend aus 40,0 bis 99,5 Gew.-% unfunktionaler Acrylaten, die von a) verschieden sind, 0 bis 59,5 Gew.-% unfunktionaler Methacrylate, die von a) verschieden sind, und/oder Styrol, 0 bis 5,0 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 0 bis 10 Gew.-% Acrylamide und/oder Methacrylamide und/oder Acrylnitril und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, wobei die Komponenten a) und b) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben.

[0022] Bevorzugt handelt es sich bei allen R⁵ um Wasserstoff. Auch bevorzugt sind p, o und n alle gleich Null.

[0023] Eine derartige Zusammensetzung erlaubt auf nicht ohne weiteres vorhersehbare Weise unter Inkorporation von polymergebundenen UV-härtbaren (Meth)acrylatpolymeren in an sich bekannten Acrylatdispersionen die Schaffung von Beschichtungen oder Überzügen auf Textilien bzw. Vliesstoffen mit vorteilhaften Eigenschaften.

[0024] Vorteil des Systems bei der Beschichtung und/oder Imprägnierung von textilen Flächengeweben mit erfindungsgemäßen Zusammensetzungen besteht auch darin, dass weder zusätzliche Photoinitiatoren für die UV-Härtung benötigt werden, noch mit einer Migration des UV-aktiven Teils zu rechnen ist, da die UV-aktive Substanz als einpolymerisiertes Monomer in die entsprechende Beschichtung eingebaut ist.

[0025] Ein ganz besonderer Vorteil insbesondere für Anwendungen an Textilien oder Vliesen ist die Aushärtung ohne Freisetzung einer niedermolekularen Verbindung wie beispielsweise im Stand der Technik Formaldehyd. Damit ist das erfindungsgemäße Verfahren gegenüber dem Stand der Technik in Bezug auf ökologische und toxikologische Gesichtspunkte von großem Vorteil.

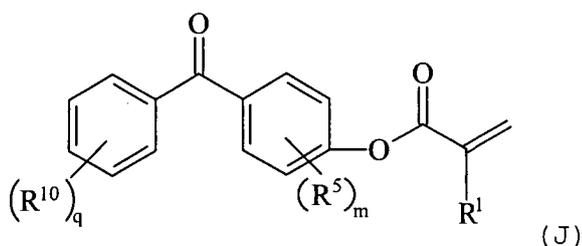
[0026] Die Verarbeitung der erfindungsgemäßen Dispersionen zur Imprägnierung und/oder Beschichtung von Textilien oder Vliesstoffen setzt sich aus einem Auftragen der wässrigen Dispersion auf das textile Flächengewebe, anschließendes Trocknen und eine daran anschließende, zumeist kontinuierlich in einer Bandanlage erfolgende UV-Aushärtung. Bevorzugt wird im Fall einer Beschichtung zwischen dem Trocknen und der UV-Aushärtung gewartet, bis die Filmbildung der Beschichtung abgeschlossen ist. Dies dauert in der Regel nur wenige Sekunden. Das Auftragen kann durch Streichen, einen Walzenauftrag, Aufdrucken, Aufsprühen, Tränken oder Foulardieren, bevorzugt durch Foulardieren erfolgen. Die Foulardierung wiederum besteht zumindest aus den Prozessschritten Tränken des Materials (Textil oder Vliesstoff) in der Dispersion und Abquetschen über Walzen.

[0027] Bei der Verarbeitung von Textilien und/oder Vliesstoffen ist das erfindungsgemäße Verfahren mit einer UV-Härtung gegenüber einer thermischen Härtung nach Stand der Technik in mehrfacher Hinsicht von Vorteil. Zum einen ist der Energieaufwand deutlich geringer, zum anderen können die für das Foulardieren und anschließende Aushärten benötigten Anlagen deutlich platzsparender und technisch weniger aufwendig geplant werden. Eine deutlich langwierigere thermische Aushärtung benötigt naturgemäß mehr Platz als eine kurze Einheit zur UV-Härtung.

[0028] Darüber hinaus kann bei Anwendung des erfindungsgemäßen Verfahrens beobachtet werden, dass die erfindungsgemäßen Dispersionen deutlich weniger zur Koagulation neigen, als die Dispersionen des Standes der Technik. Darüber hinaus zeigen die Materialien eine bessere Scherstabilität und damit eine bessere, potentiell auch schnellere Verarbeitbarkeit.

[0029] Weiter ist bemerkenswert, dass es sich bei den in der erfindungsgemäßen Zusammensetzung enthaltenen vorzugsweise Benzophenon-haltigen Verbindungen, primär um Monomere handelt, die in Dispersionen eine Aushärtung über UV-Vernetzung bewirken, und nicht um polymere Photoinitiatoren. Dies stellt einen wesentlichen Unterschied zum bekannten Stand der Technik dar.

[0030] Eine besonders bevorzugte Ausführungsform der Erfindung richtet sich auf solche Verfahren, worin als Verbindungen a) solche Verbindungen eingesetzt werden, welche der allgemeinen Formel (J) entsprechen. Hierbei handelt es sich beim Monomer a) um wenigstens ein Benzophenon(meth)acrylat der allgemeinen Formel (J)



worin R^1 und R^5 und sowie m die bereits bei den Formeln (I) angegebenen Bedeutungen besitzen. Die Bedeutung von R^{10} ist analog zu der von R^5 , die von q analog zu der von m . Ganz besonders zweckmäßig wird als Komponente a) zur Erzeugung des Polymers für die erfindungsgemäße Zusammensetzung das Benzophenonmethacrylat eingesetzt.

[0031] Die Verbindungen der Formeln (I) bzw. (J) sind entweder gewerblich zu erhalten oder werden nach literaturbekannten Verfahren hergestellt. Zu den möglichen Verfahren der Herstellung gehört beispielsweise die Umesterung von (Meth)acrylaten mit den entsprechenden Alkoholen.

[0032] Die Monomerzusammensetzung des Benzophenon-haltigen Polymers umfasst weiterhin ein oder mehrere ethylenisch-ungesättigte Comonomere b), die sich mit a) copolymerisieren lassen, von diesen jedoch verschieden sind. Der Anteil der Comonomere liegt bevorzugt im Bereich von 75,0 bis 99,5 Gew.-%. Die Komponenten a) und b) ergeben zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung.

[0033] Insbesondere setzen sich die Comonomere b) aus folgenden Bestandteilen zusammen:
 40 bis 99,5 Gew.-%, bevorzugt 50 bis 98 Gew.-% unfunktionaler Acrylate, die von a) verschieden sind,
 0 bis 59,5 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 40 Gew.-% unfunktionaler Methacrylate, die von a) verschieden sind, und/oder Styrole,
 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure
 0 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt 0 Gew.-% Acrylamide und/oder Methacrylamide und/oder Acrylnitril und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, bevorzugt Acrylnitril.

[0034] Unter Acrylaten werden hier sämtliche, von a) verschiedene, funktionalisierte oder nicht funktionalisierte Acrylate verstanden. Bevorzugt sind nicht funktionalisierte Alkylacrylate. Besonders bevorzugt sind Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat, Ethylhexylacrylat oder Mischungen dieser Acrylate.

[0035] Unter Methacrylaten werden hier sämtliche, von a) verschiedene, funktionalisierte oder nicht funktionalisierte Methacrylate verstanden. Bevorzugt sind nicht funktionalisierte Methalkylacrylate. Besonders bevorzugt sind Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat oder Mischungen dieser Methacrylate.

[0036] Unter Styrolen werden Styrol oder substituierte Styrole, wie z. B. α -Methylstyrol oder α -Ethylstyrol, bevorzugt nicht substituiertes Styrol verstanden.

[0037] Unter Hydroxyalkyl(meth)acrylaten werden (Meth)acrylate mit einer Hydroxygruppe wie 3-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 3,4-Dihydroxybutyl(meth)acrylat, 2-Hydroxyethyl(meth)acrylat, 2-Hydroxypropyl(meth)acrylat, 2,5-Dimethyl-1,6-hexandiol(meth)acrylat, 1,10-Decandiol(meth)acrylat verstanden.

[0038] Bevorzugt wird die Monomerzusammensetzung b) derart gewählt, dass die erfindungsgemäß verwendeten (Meth)acrylatpolymere eine Glasübergangstemperatur kleiner 15°C , bevorzugt kleiner 5°C und besonders bevorzugt kleiner 0°C aufweisen.

[0039] Die in den erfindungsgemäß verwendeten Dispersionen enthaltenen Polymere werden generell durch radikalische Polymerisation erhalten. Die übliche freie radikalische Polymerisation ist unter anderem in Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition ausführlich beschrieben.

[0040] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird die Polymerisation unter Verwendung mindestens einen Polymerisationsinitiators für die radikalische Polymerisation gestartet. Hierzu gehören unter anderem die in der Fachwelt weithin bekannten Azoinitiatoren oder organische Peroxide.

[0041] Die erfindungsgemäßen Polymeren können in Substanz oder auch in Lösung erhalten werden, bevorzugt jedoch ist die Emulsionspolymerisation.

[0042] Die Polymerisation kann entweder in An- oder Abwesenheit eines Kettenüberträgers durchgeführt werden. Bevorzugt wird die Polymerisation in Anwesenheit eines Kettenüberträgers oder so genannten Reglers durchgeführt. Als Kettenüberträger können typische, für radikalische Polymerisationen beschriebene Spezies eingesetzt werden. Bevorzugt werden Mercaptane verwendet. Diese werden in einer bevorzugten Ausführungsform in einer Menge von 0,05 bis 5 Gew.-% eingesetzt, bezogen auf die Gesamtmasse der Komponenten a) und b).

[0043] Das Molekulargewicht der Benzophenon(meth)acrylat-haltigen Copolymeren kann über einen weiten Bereich variieren. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wählt man die Mengen an Monomeren, Polymerisationsinitiator, Kettenüberträger und gegebenenfalls Lösungsmittel vorzugsweise derart, dass ein Gewichtsmittel des Molekulargewichtes im Bereich von 10^3 und 10^6 g/mol, bevorzugt im Bereich von 10^4 bis kleiner als 10^6 g/mol, zweckmäßigerweise im Bereich von 2×10^4 bis kleiner als 10^6 g/mol, insbesondere im Bereich von 5×10^4 bis kleiner als 10^6 g/mol erhalten wird. Besonders bevorzugt sind Molekulargewichte im Bereich von 10^5 bis 10^6 g/mol. Diese Werte beziehen sich jeweils auf das Gewichtsmittel des Molekulargewichts (Mw).

[0044] Die Molekulargewichte können nach bekannten Methoden bestimmt werden. Bevorzugt wird die Gelpermeationschromatographie (GPC), auch bekannt unter „Size Exclusion Chromatography“ (SEC) eingesetzt. Es sollte bevorzugt gegen Polymethylacrylat- oder Polystyrolstandards, bevorzugt gegen einen Polystyrolstandard gemessen werden.

[0045] Die Polymerisation zum Erhalt der erfindungsgemäßen Polymere kann bei Normaldruck, Unter- oder Überdruck durchgeführt werden. Auch die Polymerisationstemperatur ist unkritisch. Im Allgemeinen liegt sie jedoch im Bereich von -20° – 200°C , vorzugsweise im Bereich von 0° – 180°C , günstigerweise im Bereich von 50° – 180°C , besonders bevorzugt im Bereich von 50° – 130°C , und insbesondere im Bereich von 60° – 120°C .

[0046] Die Zusammensetzungen eignen sich insbesondere in Form von wässrigen Dispersionen zur Herstellung von Überzügen, Beschichtungen und Imprägnierungen insbesondere für Textilien bzw. Vliesstoffe.

[0047] Das in der wässrigen Dispersion enthaltene Wasser stellt bei der Beschichtung von Textilien bzw. Vliesstoffen z. B. in Bezug auf eine schnelle Trocknung kein Problem dar. Darüber hinaus ist ein Waschgang nach der Beschichtung der Fasern sehr wahrscheinlich.

[0048] Die gegebenenfalls getrockneten oder vorgetrockneten Beschichtungen bzw. Imprägnierungen können anschließend durch Bestrahlen mit UV-Licht vernetzt werden, wobei man gut haftende Überzüge erhält, die eine hohe Kohäsion und eine gute Schälfestigkeit bei vorzüglicher Alterungsbeständigkeit aufweisen. Dabei braucht nicht unter Inertgasatmosphäre bestrahlt zu werden, man kann vielmehr an der Luft arbeiten. Als UV-Strahler können die üblichen Strahler z. B. Quecksilberdampf-nieder-, -mittel- und -hochdrucklampen eingesetzt werden, die Leistungen von z. B. 80 bis 160 Watt/cm haben können. Dabei ermöglichen Lampen mit höherer Leistung im Allgemeinen eine schnellere Vernetzung. In manchen Fällen kann bei der vernetzenden Bestrahlung gleichzeitig durch den IR-Anteil der Lampen restliches Lösungsmittel oder Wasser entfernt werden.

[0049] Die Beschichtung oder Imprägnierung von Textilien oder Vliesstoffen kann verschiedene anwendungsspezifische Vorteile haben. Zum einen werden die Oberflächeneigenschaften des Textils bzw. Vliesstoffs z. B. in Bezug auf Feuchtigkeitsaufnahmefähigkeit oder Haptik verändert. Darüber hinaus wird eine Verfestigung des textilen Flächengewebes bewirkt. Eine Beschichtung kann auch gleichzeitig als Bindemittel für Pigmente zum Einfärben dienen. Auch möglich ist die Anwendung als Klebstoff für Beflockungen.

Beispiele

[0050] Die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsbeispiele dienen zur weiteren Erläuterung der Erfindung, ohne dazu zu dienen, diese in irgendeiner Form einzuschränken. Anhand der Beispiele wird vor allem gezeigt, dass die im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Dispersionen, und damit das erfindungsgemäße Verfahren, im Vergleich zum Stand der Technik zumindest gleichwertig bzgl. der Stoffeigenschaften des Endprodukts sind. Insbesondere die apparativen Vorteile anhand der UV-Vernetzung sowie die toxikologischen und ökologischen Vorteile der vorliegenden Erfindung wurden bereits umfassend dargelegt.

Herstellung der Emulsionspolymerisate

[0051] Alle Emulsionspolymerisate wurden im Zulaufverfahren hergestellt.

Beispiele 1–2

[0052] Zunächst wurden in einem PE-Becherglas Butylacrylat (BA), Methylmethacrylat (MMA), Methacryloyl-oxybenzophenon, Methacrylsäure (MAS) (Mengen der Monomere sind der Tabelle 1 zu entnehmen), 3,0 g Ammonium-peroxodisulfat (APS), 6,67 g Disponil FES 32 (30%ig) und Wasser (Menge, siehe Tabelle 1) mittels Ultra-Turrax 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

[0053] In einem 2L-Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden kann und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 390 g Wasser und 0,833 g Disponil FES 32 (30%ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 0,75 g Ammoniumperoxodisulfat (APS), gelöst in 10 g Wasser, versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten zudosiert.

[0054] Nach Zulaufende wurde 1 h bei 80°C und 1 h bei 50°C nachgerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert. Nach Zulaufende wurde mit 2,2 g 25%iger Ammoniaklösung neutralisiert und mit 42,86 g 70%iger wässriger Triton X 305-Lösung nachstabilisiert. Die Endneutralisation wurde mit 5,8 g 25%iger Ammoniaklösung vorgenommen.

Tabelle 1

Vorlage	BA	MMA	Methacryloyl-oxybenzophenon	MAS	Wasser
Beispiel 2	570,0 g	390,0 g	34,06 g	10,0 g	615,23 g
Beispiel 3	570,0 g	360,0 g	68,12 g	10,0 g	616,57 g

[0055] Die hergestellte Emulsion aus Beispiel 1 hatte einen Feststoffgehalt von 49,8 Gew.-%, einen pH-Wert von 7,65, eine Viskosität von 125 mPas und einen r_{N5} -Wert von 67 nm.

[0056] Die hergestellte Emulsion aus Beispiel 2 hatte einen Feststoffgehalt von 49,7 Gew.-%, einen pH-Wert von 7,75, eine Viskosität von 159 mPas und einen r_{N5} -Wert von 65 nm.

[0057] Die Bestimmung des Teilchenradius erfolgte durch PCS (Photon Correlation Spectroscopy), wobei sich die angegebenen Daten auf den r_{50} -Wert beziehen (50% der Teilchen sind kleiner, 50% sind größer). Hierzu wurde ein Beckman Coulter N5 Submicron Particle Size Analyzer eingesetzt.

Vergleichsbeispiele 1

[0058] Zunächst wurden in einem PE-Becherglas 540,0 g Butylacrylat (BA), 410,0 g Methylmethacrylat (MMA), 50,85 g N-Methylolmethacrylamid, 10,0 g Methacrylamid, 10,0 g Methacrylsäure (MAS), 3,0 g Ammonium-peroxodisulfat (APS), 16,67 g Disponil FES 32 (30%ig) und 585,28 g Wasser mittels Ultra-Turrax 3 Minuten bei 4000 UpM emulgiert.

[0059] In einem 2L-Glasreaktor, der mit einem Wasserbad temperiert werden kann und mit einem Blattrührer ausgestattet war, wurden 390 g Wasser und 0,75 g Disponil FES 32 (30%ig) vorgelegt, auf 80°C erhitzt und mit 0,75 g Ammoniumperoxodisulfat (APS), gelöst in 10 g Wasser, versetzt. 5 Minuten nach der APS-Zugabe wurde hierzu die zuvor hergestellte Emulsion innerhalb 240 Minuten zudosiert.

[0060] Nach Zulaufende wurde 1 h bei 80°C und 1 h bei 50°C nachgerührt. Danach wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und die Dispersion über VA-Siebgewebe mit 0,09 mm Maschenweite abfiltriert. Nach Zulaufende wurde mit 19,04 g 70%iger wässriger Triton X 305-Lösung nachstabilisiert.

[0061] Die hergestellte Emulsion aus Vergleichsbeispiel 1 hatte einen Feststoffgehalt von 49,4 Gew.-%, einen pH-Wert von 2,7, eine Viskosität von 62,5 mPas und einen r_{N5} -Wert von 67 nm.

Polyestervlies

[0062] Die weiteren Untersuchungen erfolgten auf einem Polyestervlies 70/30 PES (1,7/3,3 dtex) der Firma Gebr. Rödgers AG. Dieses Polyestervlies hat ein Flächengewicht von 50 g/m² und hat folgende Stabilisierung: vorvernadelt mit 25 Stichen/cm, 15 mm tief mit Nadeln 36 R.

Probenvorbereitung

[0063] Es wurde Vliesmaterial der Abmessung 25 cm-30 cm mit abgenähten Randbereichen verwendet. Die Randbereiche wurden zur Verminderung von Verformungen abgenäht. Das Vlies wurde über einen Zeitraum von 5 min in die entsprechende Dispersion getaucht, foulardiert und in Abhängigkeit von der verwendeten Dispersion entweder im Trockenschrank 5 min bei 140°C (Vergleichsbeispiel) oder durch UV-Bestrahlung (Beispiele 1 und 2) ausgetrocknet. Vor der Bestrahlung wurden die mit den Beispieldispersionen ausgestatteten Proben 5 min bei 80°C im Trockenschrank erhitzt. Für die lichtinduzierte Verfestigung wurde eine UV-Bestrahlungsanlage mit linearer Leistungsregelung und kontinuierlicher Warenführung der Firma Printconcept unter Verwendung eines Hg-Breitbandstrahlers mit folgenden Kennwerten eingesetzt:

Maximale Intensität: 365 nm

Maximale Leistung: 160 W/cm

Lampenbreite: 30 cm

[0064] Es wurden Doppelmessungen mit jeweils zwei Proben durchgeführt.

[0065] Darüber hinaus wurden folgende Messungen gleichfalls mindestens in Doppelbestimmung durchgeführt:

– Gravimetrische Bestimmung des aufgebracht Binderanteils (jeweils 14 Messungen).

Die Angaben der Gewichtszunahme erfolgt prozentual bezogen auf das Gewicht des trockenen Vlieses.

– Kochwäsche mit gravimetrischer Bestimmung des Gewichtsverlusts in Vierfachbestimmung. Die Probe wird ausgewogen (T_1) und in 150 mL einer wässrigen Lösung, die 3,3 g Seife (Marseiller Seife) und 2,2 g kalciniertes Soda enthält, 10 min. bei 90° im Linitestgerät behandelt Anschließend wird das Gewebe einmal mit 90°C heißem und einmal mit kaltem Wasser (jeweils ca. 100 mL) gespült und 30 min bei 80°C getrocknet. Nach halbstündigem Liegen bei Raumtemperatur wird ausgewogen (T_2). Der Gewichtsverlust ist die Differenz zwischen T_1 und T_2 . Die Differenz wird prozentual, bezogen auf das Gewicht T_1 des behandelten Gewebestreifens angegeben.

– Tri-Wäsche mit 1,1,2-Trichlorethylen mit gravimetrischer Bestimmung des Gewichtsverlusts in Vierfachbestimmung. Die Probe wird ausgewogen (T_1) und in 150 mL Trichloräthylen 20 min. bei 20° im Linitestgerät behandelt Anschließend wird das Gewebe in 100 mL reinem Trichloräthylen gespült und 30 min bei 80°C getrocknet. Nach halbstündigem Liegen bei Raumtemperatur wird ausgewogen (T_2). Der Triwaschverlust ist die Differenz zwischen T_1 und T_2 . Die Differenz wird prozentual, bezogen auf das Gewicht T_1 des behandelten Gewebestreifens angegeben.

– Zugprüfung mit einer Zweigle nach DIN EN 29073-3 mit folgenden Prüfbedingungen:

200 mm Einspannlänge; 50 mm Breite; 5 cN Vorspannung;

100 mm/min Geschwindigkeit; 20 mm/min Geschwindigkeit bis Vorspannung; 99% Kraftabfall

– Bestimmung der Biege- und Kompressionseigenschaften mittels Kawabata-Messung

mit Probenabmessung 20 cm-20 cm; Die Biegeprüfung wurde mit 20 cm langen und 2 cm breiten Streifen nur in Längsrichtung durchgeführt.

[0066] Alle prozentualen Angaben in den folgenden Tabellen sind, wenn nicht anders vermerkt, Angaben in Gewichtsprozent.

Tabelle 2: Anteil des Bindemittels auf verschiedenen Vliesproben

Vlies	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2
1	102,9%	88,9%	99,6%
2	93,7%	87,7%	98,9%
3	96,9%	84,9%	96,7%
4	105,5%	95,7%	94,4%
5	102,8%	79,3%	92,3%

6	98,3%	77,5%	91,8%
7	87,1%	76,9%	86,8%
8	101,3%	81,4%	86,6%
9	103,6%	86,8%	80,3%
10	149,8%	88,4%	85,0%
11	86,7%	93,3%	91,6%
12	98,6%	93,3%	86,7%
13	105,1%	98,2%	96,3%
14	132,0%	104,5%	90,7%
Durchschnitt	105,3%	88,3%	91,3%

[0067] Der Bindemittelanteil des Vergleichsbeispiels nach Stand der Technik ist etwas höher als der Anteil der erfindungsgemäßen Beispiele. Dieses Ergebnis ist jedoch in Bezug auf die Werte nicht sehr signifikant.

Tabelle 3: Gravimetrisch ermittelte Gewichtsänderung nach der Kochwäsche

Vlies	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2
1	+0,5%	-0,4%	-0,2%
2	+0,2%	-0,4%	-0,2%
3	+0,8%	-0,4%	-0,3%
4	+0,7%	-0,5%	-0,5%
Durchschnitt	+0,5%	-0,4%	-0,3%

Tabelle 4: Gravimetrisch ermittelte Gewichtsänderung nach der Tri-Wäsche

Vlies	Vergleichsbeispiel 1	Beispiel 1	Beispiel 2
5	-0,5%	-4,2%	-3,1%
6	-0,8%	-2,7%	-3,8%
7	-0,9%	-3,6%	-2,6%
8	-1,2%	-2,5%	-3,5%
Durchschnitt	-0,8%	-3,2%	-3,1%

[0068] Aus den Ergebnissen der Tabellen 3 und 4 ergibt sich, dass die Gewichtsverluste bei der erfindungsgemäß durchgeführten Vliesverfestigung etwas höher ausfallen als bei der entsprechenden Ausrüstung mit der Dispersion nach Stand der Technik. Die Gewichtszunahme der Ergebnisse des Vergleichsbeispiels in Tabelle 3 ist auf absorbiertes Wasser zurückzuführen.

ZITATE ENHALTEN IN DER BESCHREIBUNG

Diese Liste der vom Anmelder aufgeführten Dokumente wurde automatisiert erzeugt und ist ausschließlich zur besseren Information des Lesers aufgenommen. Die Liste ist nicht Bestandteil der deutschen Patent- bzw. Gebrauchsmusteranmeldung. Das DPMA übernimmt keinerlei Haftung für etwaige Fehler oder Auslassungen.

Zitierte Patentliteratur

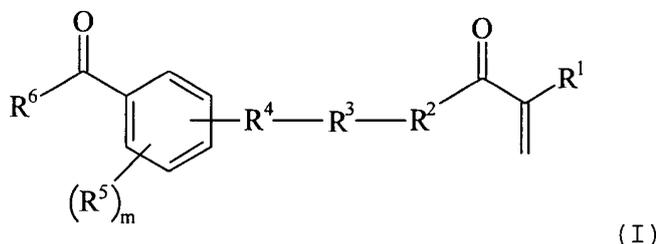
- US 4511699 [0003]
- GB 1411268 [0003]
- EP 0355028 A1 [0004, 0005, 0006]
- US 5900472 A [0009, 0009]
- WO 2002100912 [0010]
- DE 1720603 [0011]
- DE 1720605 [0011, 0011]

Zitierte Nicht-Patentliteratur

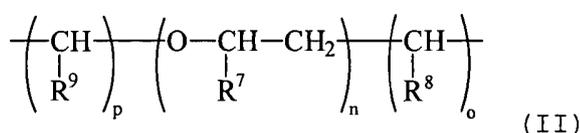
- Carlini et al. berichten in Polymer, 1983, Vol. 24, May, Seite 599 ff. [0008]
- Ullmanns' Encyclopedia of Industrial Chemistry, Sixth Edition [0039]
- DIN EN 29073-3 [0065]

Patentansprüche

1. Verwendung einer wässrigen Dispersion zur Beschichtung und/oder Imprägnierung von Textilien oder Vliesstoffen, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Dispersion eines oder eine Mehrzahl von (Meth)acrylatpolymeren, die eine oder eine Mehrzahl der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) einpolymerisiert enthalten und die erhältlich sind durch Emulsionspolymerisation einer Mischung aufweisend
- a) 0,5 bis 25,0 Gewichtsprozent wenigstens einer Verbindung der allgemeinen Formel (I)



worin R¹ Wasserstoff oder Methyl bedeutet;
 R² für Sauerstoff steht;
 R³ für einen Rest der allgemeinen Formel II steht



- worin
 R⁷, R⁸, R⁹ unabhängig voneinander Wasserstoff oder Methyl sind,
 n eine ganze Zahl von Null bis zweihundert ist,
 o und p unabhängig voneinander eine ganze Zahl von Null bis zwei sind, wobei für den Fall, dass die Summe von n und o und p Null ist, R³ eine Bindung ist;
 R⁴ eine Bindung, Sauerstoff oder O-CO-O ist;
 R⁵ für Wasserstoff, Halogen oder einen eins bis zwanzig Kohlenstoffatome aufweisenden Rest steht, der gegebenenfalls mit Sauerstoff, Stickstoff und/oder Schwefel substituiert ist, wobei m für eine ganze Zahl von eins bis fünf steht; und
 R⁶ für einen Aryl- oder Heterocyclylrest steht;
 und
 b) einer Mischung weiterer Verbindungen, bestehend aus 40,0 bis 99,5 Gew.-% unfunktionaler Acrylaten, die von a) verschieden sind, 0 bis 59,5 Gew.-% unfunktionaler Methacrylate, die von a) verschieden sind, und/oder Styrol, 0 bis 5,0 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure und 0 bis 10 Gew.-% Acrylamide und/oder Methacrylamide und/oder Acrylnitril und/oder Hydroxyalkylmethacrylate, wobei die Komponenten a) und b) zusammen 100 Gew.-% der polymerisierbaren Bestandteile der Mischung ergeben.

2. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Methyl ist, dass R² Sauerstoff ist, dass alle R⁵ Wasserstoff sind, dass R⁴ für eine Bindung steht, dass R⁶ Phenyl ist, und dass p = o = n = Null ist.

3. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Acrylaten der Mischung b) um Ethylacrylat, Propylacrylat, Butylacrylat oder Ethylhexylacrylat oder um Mischungen dieser Acrylate handelt.

4. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei den Methacrylaten der Mischung b) um Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylmethacrylat, Ethylhexylmethacrylat oder um Mischungen dieser Methacrylate handelt.

5. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylatpolymere eine Glasübergangstemperatur kleiner 5 °C aufweisen.

6. Verwendung einer Dispersion nach zumindest einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die (Meth)acrylatpolymere zusammengesetzt sind aus 1,0 bis 10,0 Gew.-% der Verbindung a), 50,0 bis

98,0 Gew.-% Acrylaten, 0 bis 40,0 Gew.-% Methacrylaten und 1,0 bis 3,0 Gew.-% Acrylsäure und/oder Methacrylsäure.

7. Verwendung einer Dispersion nach einem der vorhergehenden Ansprüche 1 bis 6 zur Beschichtung und/oder Imprägnierung von Textilien oder Vliesstoffen, dadurch gekennzeichnet, dass die Beschichtung und/oder Imprägnierung durch Auftragen, anschließendes Trocknen und daran anschließendes Aushärten mittels UV-Strahlung erfolgt.

8. Verwendung einer Dispersion nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem Auftragen um ein Streichen, einen Walzenauftrag, Aufdrucken, Aufsprühen, Tränken oder Foulardieren, bevorzugt um Foulardieren handelt.

9. Textiles Flächengewebe, dadurch gekennzeichnet, dass es mit einem Benzophenon-funktionellen Polymethacrylat beschichtet oder imprägniert ist.

10. Textiles Flächengewebe gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass es sich bei dem textilen Flächengewebe um ein Textil, einen Stoff, ein Tuch, ein Gewebe, ein Gewirke, ein Gestricke, ein Vlies, einen Vliesstoff, eine Watte oder ein Filz handelt.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen