

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 80105000.6

22 Anmeldetag: 22.08.80

51 Int. Cl.³: **D 21 H 1/48**
D 06 M 10/00, B 05 D 3/00
B 05 C 9/08

30 Priorität: 22.08.79 DE 2933998

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
11.03.81 Patentblatt 81/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH FR GB IT LI LU NL SE

71 Anmelder: **Wikolin Polymer Chemie GmbH**
Südweststrasse 17
D-2800 Bremen 21(DE)

84 Benannte Vertragsstaaten:
GB

71 Anmelder: **Otto Dürr Anlagenbau GmbH**
Spitalwaldstrasse 18
D-7000 Stuttgart 40 (Zuffenhausen)(DE)

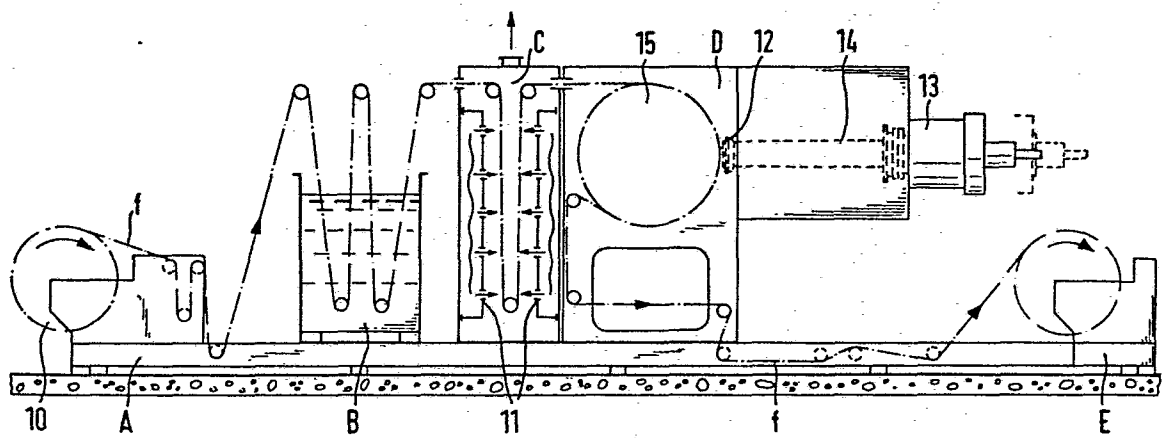
72 Erfinder: **Römer, Manfred**
Kirchbachstrasse 107
D-2800 Bremen(DE)

72 Erfinder: **Zeh, Werner**
Jurastrasse 14
D-7440 Nürtingen(DE)

74 Vertreter: **Abitz, Walter, Dr.-Ing. et al,**
Abitz, Morf, Gritschneder P.O. Box 86 01 09
D-8000 Munich 86(DE)

54 **Verfahren und Vorrichtung zur Herstellung eines imprägnierten Papier- oder Vliessubstrats.**

57 Imprägnierte Papier- oder Vliessubstrate werden hergestellt, indem die Substrate mit einer Lösung oder Dispersion eines durch Elektronenstrahlen härtbaren Harzes und/oder Monomeren imprägniert werden, worauf das Lösungsmittel entfernt und die Härtung des imprägnierten Substrats durch Elektronenbestrahlung bewirkt wird. In der hierzu verwendeten Vorrichtung sind, wie in der Zeichnung dargestellt, der Teil (C) zur Entfernung des Lösungsmittels und die Bestrahlungsvorrichtung (D) zu einem Bauaggregat vereint.



1 250479

VERFAHREN UND VORRICHTUNG ZUR HERSTELLUNG EINES
IMPRÄGNIERTEN PAPIER- ODER VLISSUBSTRATS

5

Die Erfindung betrifft die Imprägnierung von Vlies- oder
Papiermaterialien mit härtbaren Harzen und deren anschlies-
sende Härtung. Derart behandelte Vlies- oder Papiersub-
strate weisen im Vergleich mit den unbehandelten Substra-
ten verbesserte mechanische Eigenschaften und eine ver-
besserte chemische Widerstandsfähigkeit auf. Sie können
auf verschiedenen Gebieten Einsatz finden und sind bei-
spielsweise als Filtervliese oder Filterpapiere sowie zur
Herstellung von Filtermaterialien, wie beispielsweise Öl-
und Luftfilter für Kraftfahrzeuge, besonders geeignet.

15

Bisher wurden Filtervliese mit unvernetzten Phenolharzen
getränkt, die anschliessend bei erhöhter Temperatur ver-
netzt bzw. gehärtet wurden. Eine derartige Verfahrensweise
weist verschiedene Nachteile auf, die vorwiegend durch den
aufwendigen Härtungsvorgang bedingt werden. So muss die
Härtung bei hohen Temperaturen in der Grössenordnung von
160 bis 180°C erfolgen, ausserdem werden Härtungszonen von
30 bis 50 m Länge und Verweilzeiten von 60 bis 80 Minuten
benötigt, was zu einem hohen Energieaufwand, zu einem ho-
hen apparativen Aufwand und zu einer starken Umweltbela-
stung durch die bei der Auskondensation freiwerdenden
Phenolharzdämpfe führt.

20

25

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein wirt-
schaftliches Verfahren zur Belegung von Vlies- und Papier-
substraten mit Harzen bereitzustellen, das bei geringem
Energieaufwand und geringem apparativen Aufwand durchführ-
bar ist und zu Endprodukten mit überlegenen Eigenschaften
führt.

35

Es hat sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, dass zur Er-
reichung dieses Ziels die Verwendung von durch Elektronen-

- 1 strahlen härtbaren Harzen geeignet ist.

Bekanntlich können verschiedene Polymere durch energiereiche Strahlung, beispielsweise durch UV-Strahlung, α -,
5 β - und γ -Strahlung vernetzt werden. Derartige Vernetzungsreaktionen wurden bisher beispielsweise bei der Härtung von Lacken ausgenutzt.

10 Im Rahmen der Erfindung wurde nunmehr gefunden, dass die Elektronenstrahlhärtung auch auf die Belegung von Vlies- und Papiersubstraten anwendbar ist, wobei es auch möglich wird, eine Teilbelegung unter Beibehaltung einer Restpermeabilität der behandelten Substrate zu erzielen.

15 Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von mit Harzen belegten Papier- oder Vliessubstraten, durch Imprägnieren der Substrate mit einem Harz- und/oder Monomer und anschliessende Härtung. Das erfindungsgemässe Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, dass man das Sub-
20 strat mit einer Lösung oder Dispersion mindestens eines durch Elektronenstrahlung härtbaren Harzes und/oder Monomeren tränkt und die Härtung durch Elektronenstrahlung bewirkt. Das Lösungsmittel wird vor dem Härten entfernt.

25 Beim erfindungsgemässen Verfahren wird das zu behandelnde Substrat zunächst mit einer Lösung oder Dispersion, bevorzugt einer Lösung, eines Harzes oder Monomeren in einer geeigneten inerten organischen Flüssigkeit getränkt.

30 Als Monomere oder Harze kommen durch Elektronenstrahlung härtbare Verbindungen in Frage. Besonders geeignete Monomere sind polyacrylierte und/oder polymethacrylierte Polyole, wobei polyacrylierte Polyole wegen der grösseren Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt sind.
35

1 Polyole, die den erfindungsgemäss verwendbaren Monomeren zugrundeliegen, können gerad- oder verzweigt-kettig sein und in der Kette ein oder mehrere Heteroatome, z.B. in Form von Sauerstoffbrücken, enthalten. Sie weisen vorzugsweise 2 bis 5 etwa 10, insbesondere 5 bis 9 und besonders bevorzugt 5 oder 6 Kohlenstoffatome auf. Sie enthalten bevorzugt 2 bis etwa 5 und insbesondere 2, 3 oder 4 Hydroxylfunktionen. Bevorzugte Beispiele für derartige Polyole sind:

10 Trimethylolpropan, Pentaerythrit bzw. Pentaerythritol, Hexandiol, insbesondere Hexan-1,6-diol und Polyäthylenglykole oder Propylenglykole, wie Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol.

15 Die Hydroxylgruppen der genannten Polyole können gänzlich oder teilweise durch Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert sein.

Spezielle Beispiele für erfindungsgemäss einsetzbare Mono-
20 mere sind Trimethylolpropantriacylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltetraacylat, Pentaerythritoltriacylat, Hexan-1,6-dioldiacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxäthylacrylat, 2-Hydroxypropyl-
25 acrylat, Hexandiolmonoacrylat und Butandiolmonoacrylate und die entsprechenden Methacrylate oder gemischten Acrylat-Methacrylate.

Die Monomeren können allein oder im Gemisch, gegebenenfalls
30 mit hoch- oder niedrigmolekularen Präpolymerisaten eingesetzt werden.

Besonders geeignete Monomere sind Pentaerythritoltriacylat bzw. Pentaerythritolacrylat-Gemische mit einem durchschnitt-
35 lichen Veresterungsgrad von 3 bis 3,3 und mit einer Viskosität von 600 bis 1200 mPa.s (gemessen bei 20°C mit dem

Brookfield-Viskosimeter, Typ RVT).

Als Harze kommen hoch- oder niedrigmolekulare Harze oder Oligomere in Frage, die in den verwendeten inerten organischen Flüssigkeiten löslich sind. Beispiele hierfür sind lösliche Polyurethanacrylate, gebildet aus den vorgenannten hydroxyfunktionellen Acrylatmonomeren.

Bevorzugt liegt das Molekulargewicht solcher Harze oder Oligomere im Bereich von 800 - 8000 und ihre Viskositäten gehen von 1000 - 50000 mPa.s. Der Gehalt an acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigten Monomereinheiten beträgt beispielsweise 2 - 6 pro Molekül.

Derartige Harze werden nach üblichen Verfahrensweisen hergestellt, beispielsweise wie in der DE-OS 25 30 896 und der DE-OS 25 42 314 beschrieben. Beispielsweise wird ein Polyol mit einem Diisocyanat zur Reaktion gebracht. Der erreichte Gehalt an freien NCO-Gruppen wird dann abgesättigt mit hydroxyfunktionellen Acrylat- oder Methacrylatmonomeren. Der Fachmann kann Mengen und Reaktionsbedingungen so wählen, dass die gewünschten Molekulargewichte und der gewünschte Gehalt an acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigten Monomereinheiten erzielt werden. Die Viskositäten können beispielsweise durch entsprechende Verdünnung der Harze mit Monomeren variiert werden.

Als Ausgangsmaterialien für die als Harze bzw. Oligomere beispielsweise verwendbaren Polyurethan-Acrylate können folgende Rohstoffe zum Einsatz kommen:

Isocyanate wie:

- a) 4,4-Diphenylmethandiisocyanat
- b) Toluylendiisocyanat
- c) Hexamethylendiisocyanat
- d) 4,4-Dicyclohexylmethandiisocyanat

- 1 Polyole wie:
- 5
- 10
- 15
- 20 Hydroxyfunktionelle,
mit NCO-Gruppen reaktive
Acrylatmonomere und
Methacrylatmonomere wie:
- 25
- 30 Die hergestellten Harze
werden je nach benötigter
Viskosität mit Monomeren
verdünnt auf Konzentra-
tionen von 40 bis 80 %
mit:
- 35
- a) Polypropylenglykole, Poly-
äthylenglykole mit den
Molekulargewichten 400,
1000, 2000, 3000, 4000
- b) Polyester auf der Basis
aliphatischer und aromati-
scher Dicarbonsäuren, vor-
zugsweise Adipinsäure und
Sebacinsäure und difunk-
tionellen aliphatischen
Alkoholen, wie Äthylen-
glykol und Neopentylgly-
kol, Diäthylenglykol,
Hexandiol-1,6 sowie poly-
funktionellen Alkoholen
wie Trimethylolpropan
und Pentaerythritol.
- 2-Hydroxyäthylacrylat
2-Hydroxyäthylmethacrylat
2-Hydroxypropylacrylat
2-Hydroxypropylmethacrylat
Butandiolmonoacrylat
Hexandiolmonoacrylat
Pentaerythritoltriacyrlat
- Hexandiol-1,6-diacrylat
Butandiol-1,4-diacrylat
Triäthylenglykoldiacrylat
Tetraäthylenglykoldiacrylat
Dipropylenglykoldiacrylat
Tripropylenglykoldiacrylat
Tetrapropylenglykoldiacrylat

1 Im folgenden ist ein Beispiel für eine spezielle Rezeptur angegeben:

- 1 Äquivalent Polypropylenglykol MG 400
- 2 Äquivalente Toluylendiisocyanat 80/20
- 5 1 Äquivalent 2-Hydroxyäthylacrylat

Das hieraus erhaltene Produkt wird 50%ig in Hexandiol-1,6-diacrylat gelöst.

10 MG_{Harz} = 980 Viskosität: 600 bis 1200 mPa.s
Funktionalität: 2

Geeignete inerte organische Flüssigkeiten zur Auflösung oder Dispersion der Monomeren oder Harze sind übliche inerte organische Lösungsmittel, wie aliphatische Alkohole mit beispielsweise 1 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Methanol und Äthanol, aliphatische Ketone mit beispielsweise 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, insbesondere Dimethylketon und Methyläthylketon, sowie Ester, insbesondere Essigsäurealkylester mit beispielsweise 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, z.B. Methylacetat und Äthylacetat. Diese Lösungsmittel können entweder allein oder im Gemisch eingesetzt werden.

25 Das Monomere und/oder Harz wird in dem Lösungsmittel zur Tränkung der Vlies- bzw. Papiersubstrate in Konzentrationen von 1,0 bis 50 Gew.%, bezogen auf die Summe des Gewichts von Monomeren und/oder Harz und Lösungsmittel, eingesetzt. Die Lösungen enthalten somit 1,0 bis 50 Gew.teile Monomeres und/oder Harz und 99 bis 50 Gew.teile Lösungsmittel. Bevorzugte Bereiche liegen bei 2,0 bis 40 Gew.teilen Monomerem und/oder Harz und 98,0 bis 60 Gew.teile Lösungsmittel. Beispielsweise können 10, 20, 30, 40 oder 50 Gew.teile Monomeres und/oder Harz und 90, 80, 70, 60 bzw. 50 Gew.teile Lösungsmittel verwendet werden. Die Konzentration des Monomeren und/oder Harzes in dem

250479

7

- 1 Lösungsmittel hängt letztlich von dem gewünschten Be-
 legungsgrad des Substrats mit dem Monomeren bzw. Harz
 ab.
- 5 Das zu behandelnde Substrat kann in beliebiger Weise mit
 der Lösung bzw. der Dispersion des Monomeren und/oder
 Harzes in den genannten Lösungsmitteln imprägniert
 werden. Bevorzugt führt man eine Tauchbehandlung durch.
 Anschliessend an die Tauchbehandlung durchläuft das Sub-
 10 strat eine Abtropfzone sowie eine Trockenzzone, in der je
 nach dem Lösungsmittel Temperaturen von etwa 120 bis
 140°C eingehalten werden. Aus der Trocknungszone wird
 das Lösungsmittel in reinem Zustand zurückgewonnen und
 kann erneut für den gleichen Zweck oder für andere Zwecke
 15 eingesetzt werden.

Die Menge des auf dem Substrat verbleibenden Harzes bzw.
 Monomeren ist unabhängig von der Tauchzeit in der Lösung
 und hängt lediglich von der Konzentration der verwen-
 20 deten Lösung ab. Die Konzentration der eingesetzten Lösung
 richtet sich daher innerhalb der vorstehend angegebenen
 Bereiche nach dem gewünschten Belegungsgrad bzw. den ge-
 wünschten Eigenschaften, wie z.B. dem Permeationsgrad
 des herzustellenden Vlies- oder Filtermaterials. Bevor-
 25 zugte Bereiche für die Belegung liegen je nach dem Ver-
 wendungszweck des Endproduktes bei 5 bis 45 Gew.%, ins-
 besondere bei 5 bis 40 Gew.%, beispielsweise bei 10 bis
 25 Gew.% oder bei 15, 25 oder 45 Gew.%, bezogen auf die
 Masse des Substrats. Je nach der Art des verwendeten
 30 Vliesstoffs oder Papier- bzw. Filterpapiermaterials er-
 geben im allgemeinen folgende Harz/Oligomer-Konzentra-
 tionen die im folgenden aufgeführten Belegungen (gemessen
 als Vliesmassenerhöhung in %):

35	2,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	5,0 %
	5,0 %ig - do-	7,5 % - 10 %
	7,5 %ig - do-	10,0 % - 15 %
	10,0 %ig - do-	15,0 % - 25 %

- 1 12,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM) 25,0 % - 35 %
 15,0 %ig - do - 35,0 % - 45 %
 FK = Festkörper (Harz/Oligomer)
 LM = inertes Lösungsmittel

5

Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die so vorbe-
handelten Vlies- bzw. Papiermaterialien lagerungsstabil
sind. So können beispielsweise behandelte Vlies- oder
Papierbahnen in Form von Rollen transportiert und ge-
10 lagert werden. Selbst wenn derartige Rollen in seitlich
stehender Form über längere Zeiträume vor der Vernetzung
gelagert werden, wird keine Wanderungstendenz des imprä-
gnierten Materials aufgrund der Schwerkraft beobachtet,
vielmehr verbleibt das aufgebrachte ungehärtete Monomere
15 bzw. Harz in gleichmässiger Weise über das Substrat ver-
teilt.

Hierdurch ergibt sich der Vorteil, den Tränkungs- und
den Härtungsvorgang zeitlich getrennt und gegebenenfalls
20 an verschiedenen Orten durchführen zu können. Auch eröff-
net sich die Möglichkeit, die so vorbehandelten Substrate
vor der eigentlichen Härtung einer Zwischenverarbeitung
zu unterziehen. Beispielsweise können die getränkten und
abgetrockneten "Mutterrollen" mittels üblicher Schneide-
25 und/oder Faltwerkzeuge beliebig zu konfektionierten Pro-
dukten verarbeitet werden. Auch ist es möglich, schon
jetzt Klebestellen mittels für diese Zwecke üblicher
Klebstoffe auszubilden. Dabei bietet sich die Möglich-
keit, Klebstoffe einzusetzen, die gleichzeitig mit den
30 aufgebrachten Tränkharzen bzw. Tränkmonomeren durch die
spätere Einwirkung von Elektronenstrahlen ausgehärtet
werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die ge-
tränkten "Mutterrollen" direkt, gegebenenfalls nach zwi-
schenzeitlicher Lagerung, dem Härtungsvorgang zu unter-
35 ziehen und die eigentliche Konfektionierung zur end-
gültig gewünschten Form, z.B. durch Schneiden, Falten

1 und/oder Kleben, nach dem Härtungsvorgang vorzunehmen.
Überraschenderweise hat sich gezeigt, dass die erfindungsgemäss gehärteten Materialien besonders gut verarbeitbar sind. Sie lassen sich beispielsweise leicht
5 zu gefalteten Formen verarbeiten, wobei im Vergleich mit den konventionell mit Phenolharzen behandelten und gehärteten Produkten die Neigung zur Bildung von Bruchstellen vermindert wird. Hierdurch wird neben der verbesserten mechanischen und chemischen Widerstandsfähigkeit auch die Bildung unerwünschter Stäube verhindert.
10 Derartige Stäube stellen bei der Verarbeitung neben den sich hieraus ergebenden Reinigungsproblemen zusätzlich ein Gesundheitsrisiko dar, da phenolische Produkte zu den cancerogenen Substanzen zu rechnen sind.

15 Die erfindungsgemäss getränkten Vlies- bzw. Papiermaterialien werden schliesslich vor oder nach einer möglichen Konfektionierungsbehandlung gehärtet. Die Aushärtung des ungesättigten Acrylatharzes erfolgt durch Radikalkettenpolymerisation, die zu einem Kettenwachstum mit hohem
20 dreidimensionalem Verzweigungsgrad führt. Um die Radikalkettenpolymerisation zu bewirken, werden die der Tränk-, Abtropf- und Trocknungsbehandlung unterzogenen Substrate einer kurzfristigen Bestrahlung mit energiereichen Strahlen
25 von geringer Dosis unterworfen. Man bedient sich hierzu bevorzugt einer Elektronen- bzw. β -Strahlung. Die Strahlung kann durch übliche Elektronenquellen erzeugt werden. Im allgemeinen bedient man sich ein- oder mehrstufiger Elektronenbeschleuniger. Es hat sich als besonders
30 günstig erwiesen, den Härtungsvorgang unter Verwendung der nachstehend beschriebenen erfindungsgemässen Vorrichtung durchzuführen.

35 Bei der Verwendung ein- oder mehrstufiger Elektronenbeschleuniger haben sich Beschleunigungsspannungen von etwa 150 bis 500 kV als geeignet erwiesen. Im allgemeinen lassen sich Beschleunigungsspannungen von 200 kV oder Be-

1 schleunigungsspannungen von 150 bis 200 kV mit gutem Erfolg einsetzen.

Im Rahmen der Erfindung hat es sich gezeigt, dass die Eindringtiefe der Elektronenstrahlung vom spezifischen Gewicht des imprägnierten Substrats, also von Substrat + imprägniertem Monomerem und/oder Harz, abhängt. So reicht beispielsweise eine Elektronenspannung von 150 bis 180 kV dazu aus, in ein erfindungsgemäss imprägniertes Substrat mit einem
10 spezifischen Gewicht von 1 in eine Tiefe von etwa 120 μm bis 160 μm einzudringen.

Die Härtungsgeschwindigkeit ist abhängig von der angewendeten Bestrahlungsdosis. Im allgemeinen haben sich Dosierungen
15 von 0,1 bis etwa 16 Mrad, vorzugsweise 0,1 bis 10 Mrad, und besonders bevorzugt von 1 bis etwa 10 oder von 4 bis 8 Mrad als zufriedenstellend zur Erzielung günstiger Produktionsgeschwindigkeiten erwiesen.

In der Praxis wird im allgemeinen das erfindungsgemäss imprägnierte Substrat, gegebenenfalls in konditionierter
20 Form, bahnförmig unter einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, an einem Fenster vorbeigeführt, aus dem die Elektronenstrahlung austritt. Der Abstand des Substrats von dem Austrittsfenster liegt im allgemeinen bei 10 bis
25 50 mm. Bei dieser Arbeitsweise werden je nach der Nutzbreite des eingesetzten Elektronenbeschleunigers bei den vorstehend angegebenen Dosierungen Produktionsgeschwindigkeiten erzielt, die in der Praxis zwischen 30 und 60 m pro Minute liegen. Durch diese kurzen Reaktionszeiten bzw.
30 hohen Produktionsgeschwindigkeiten gestaltet sich das erfindungsgemässe Verfahren besonders vorteilhaft.

Das erfindungsgemässe Verfahren lässt sich auf sämtliche üblichen Vlies- und Papiermaterialien anwenden. So können
35 beispielsweise erfindungsgemäss Vlies- und Papiermaterialien auf Cellulosebasis sowie auf Kunststoffbasis mit Harzen belegt werden. Geeignet sind beispielsweise Filter-

1 papiere auf Cellulose- oder Kunststoffbasis sowie Vlies-
materialien auf Cellulose- und Kunststoffbasis, wie sie für
die Herstellung von Ölfiltern in der Kraftfahrzeugindustrie,
von Luftfiltern in der Vergaser- bzw. Kraftfahrzeugindu-
5 strie oder von technischen Filtern für verschiedenste
Zwecke, beispielsweise für hydraulische Systeme, sowie an-
dere technische Zwecke, z.B. Klimaanlage, verwendet wer-
den. Als besonders günstig hat sich das erfindungsgemässe
Verfahren bei Anwendung auf Produkte mit einem Cellulose-
10 gehalt oder auf Cellulosebasis erwiesen. Dabei stört ein
Ligningehalt der Cellulose nicht. Ein besonderer Vorteil,
der sich bei der Verwendung von Materialien auf der Basis
reiner Cellulose ergibt, liegt darin, dass die erhaltenen
Produkte praktisch weiss bleiben, so dass sich bei Ver-
15 wendung der fertiggestellten Produkte als Filtermaterialien
eine Indikatorwirkung auf eventuelle Verschmutzungen des
Filters ergibt. Eine derartige Indikatorwirkung ist bei
der konventionellen Belegung mit Phenolharzen nicht möglich,
da mit Phenolharzen keine weisse Färbung beibehalten wird,
20 sondern Verfärbungen bis zur dunkelbraunen Farbe auftre-
ten.

Ebenfalls lassen sich bestimmte, dem Verwendungszweck ange-
passte Einfärbungen der Filterpapiere herstellen, welche
25 als Indikator bei grösserer Lagerhaltung fungieren können
(Beispiel: Luftfilter blau, Ölfilter grün, Kraftstoff gelb).

Durch die erfindungsgemässe Verfahrensweise lassen sich je
nach der Menge der Belegung der eingesetzten Substrate mit
30 Harzen völlig imprägnierte undurchlässige Produkte bis zu
Produkten herstellen, die in Abhängigkeit vom eingesetzten
Ausgangssubstrat und der Menge der Teilbelegung eine steuer-
bare Restpermeabilität aufweisen und somit beispielsweise
als Filtermaterialien für die verschiedensten Zwecke, bei-
35 spielsweise als Öl- oder Luftfilter in der Kraftfahrzeug-
industrie sowie als Filter für weitere technische Zwecke,
wie etwa hydraulische Systeme oder Klimaanlage Verwendung

250479

- 1 finden können. Dabei erweisen sich die erfindungsgemäss
belegten Substrate als widerstandsfähig gegen mechanische,
chemische und Temperaturbeeinflussungen. Die auspolymeri-
sierten Tränkhharze liegen als Resite vor, d.h. sie sind
5 in organischen Lösungsmitteln unlöslich und nicht mehr
schmelzbar, was beispielsweise für den Einsatz in Kraft-
fahrzeugen bei hohen Motortemperaturen günstig ist.

- Gegenüber der konventionellen Belegung mit Phenolharzen
10 zeichnet sich das erfindungsgemässe Verfahren vor allem
durch den geringeren Energieaufwand, d.h. durch den Weg-
fall hoher Härtungstemperaturen und durch die Verringe-
rung des apparativen Aufwands (es sind keine langen Ofen-
kanäle mehr erforderlich) sowie durch die erhöhte Durch-
15 satzgeschwindigkeit aus. Darüber hinaus ergeben sich keine
Gefährdung von Umwelt und Arbeitsplätzen durch die Ent-
wicklung schädlicher Dämpfe, da bei der Polymerisation
der erfindungsgemäss eingesetzten Tränkhharze keine
niedrigmolekularen Spalt- bzw. Reaktionsprodukte freige-
20 setzt werden. Weitere Vorteile liegen darin, dass die er-
haltenen getränkten Zwischenprodukte lagerungsstabil sind
und keiner Massenwanderung unterliegen. Im Gegensatz zur
bisherigen Belegung mit Phenolharzen lassen sich die
eingesetzten Lösungsmittel leicht zurückgewinnen und
25 können für verschiedenste Zwecke weiterverwendet werden.
Die erhaltenen Produkte sind besonders stabil und unter-
liegen keinen Verfärbungen. Zudem fällt beim erfindungs-
gemässen Verfahren die thermische Belastung der Substra-
te weg. Es können daher empfindlichere Substrate als
30 bisher eingesetzt werden. Veränderungen der eingesetzten
Vliesmaterialien durch die ionisierende Wirkung der
Elektronenstrahlen wurden nicht festgestellt.

- 35 Eine kürzeste Behandlungszeit bei geringer Raumbeanspru-
chung der für das erfindungsgemässe Verfahren benötigten
Anlage ergibt sich, wenn mindestens das Entfernen des Lö-

- 1 sungsmittels und die Elektronenbestrahlung des Substrats
- gegebenenfalls auch das Tränken oder Beschichten mit
dem Lösungsmittel bzw. mit einer Lösung aus Imprägnier-
und Lösungsmittel - bei vorzugsweise kontinuierlich durch-
5 laufendem Substratband in aufeinanderfolgenden Arbeits-
gängen vorgenommen wird..

Des weiteren bezieht sich die Erfindung auf eine Vorrich-
tung zur Ausübung des erfindungsgemässen Verfahrens.

10

In der Zeichnung ist ein Ausführungsbeispiel für eine
solche Vorrichtung schematisch dargestellt.

- In einem - in der Praxis mehrteiligen - Gehäuseaggregat
15 ist A eine Zufuhr- oder Vorratskammer oder -station für
ein zu behandelndes Materialband oder Substrat f, z.B.
ein auf eine Vorratsrolle 10 aufgewickeltes Band aus einem
Vlies- oder Papier-Filtermaterial, B ein Tauchbad zum
Durchtränken des Substrats mit einem in einem Lösungsmit-
20 tel gelösten Imprägniermittel bzw., sofern das Material-
band f bereits mit Imprägniermittel beschichtet zugeführt
wird, mit dem Lösungsmittel, C eine Kammer zum Wieder-
entfernen des Lösungsmittels unter Verwendung einer oder
mehrerer Düsen 11, D ein die Bestrahlungsvorrichtung 12
25 mit Elektronenbeschleuniger 13, Scanner 14 und Bestrah-
lungskanal 15 enthaltendes Bestrahlungs-Gehäuseteil und
E eine Auslaufkammer oder -station für das behandelte
Material- oder Substratband f.

- 30 Entsprechend dem Ausführungsbeispiel wird das mit einer
bestimmten Geschwindigkeit von der Vorratsrolle 10 ablau-
fende Materialband f kontinuierlich durch die Gehäuse-
teile oder -kammern bzw. -stationen A bis E hindurchge-
führt. Im Tauchbad B wird das Substrat zunächst mit dem
35 in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten strahlenver-
netzbaaren Imprägniermittel, z.B. einem Acrylharz, durch-
tränkt. Das Lösungsmittel hat hierbei die Aufgabe, das

1 Eindringen des Imprägniermittels in das Substrat zu ermöglichen und damit eine Transportfunktion für das Imprägniermittel zu erfüllen. Anschliessend wird das weiterlaufende durchtränkte Substrat in der Kammer C -
5 gegebenenfalls nach Durchlaufen einer Abtropfzone - durch Anblasen mittels der Düsen 11, z.B. Heissluftdüsen, die von einem in oder am Gehäuseaggregat angeordneten Gebläse beliefert werden können, wieder von dem Lösungsmittel befreit. Es kann daher unmittelbar danach durch den mit
10 einem Inertgas, z.B. Stickstoff, gefüllten Bestrahlungskanal 15 des Bestrahlungsgehäuseteils D geführt werden, in welchem das Imprägniermittel durch Elektronenbestrahlung vernetzt und das Substrat dadurch gehärtet und versteift wird.

15 Als besonders wirtschaftlich hat sich für den vorerwähnten Zweck eine Elektronenbestrahlung mit einer Beschleunigungsspannung von 150 bis 200 kV erwiesen. Zur Beschleunigung der Polymerisation und des dadurch bewirkten Er-
20 härtungsvorganges ist eine grossflächige Bestrahlung mit in Laufrichtung verbreitertem, im Scanner 14 aufgefächertem Strahlbereich vorgesehen. Bei einer Bestrahlungsdauer von etwa 0,05 bis 0,5 sec kann dadurch eine Laufgeschwindigkeit des Materialbandes f von z.B. 30 bis
25 60 m/sec erreicht werden. Diese Bestrahlung reicht im allgemeinen aus, um eine Eindringtiefe mit einer Vernetzung von z.B. 120 bis 160 g/m² in der imprägnierten Schicht zu erzielen.

30 In der schematischen Zeichnung sind einfache Wege des Substratbandes f durch die Kammern B, C und E dargestellt. Durch zusätzliche Umlenkungen können diese Wege je nach Anforderung verlängert werden. Die Erfindung ist auch nicht unbedingt darauf beschränkt, dass das
35 Material- oder Substratband erst im Tauchbad B oder in einer anderen geeigneten Auftragsvorrichtung mit dem Imprägniermittel unter Verwendung eines Lösungsmittels

1 durchtränkt bzw. beschichtet wird. Ist das auf die Vorrats-
rolle 10 aufgespulte oder in sonstiger Weise zugeführte
Material- oder Substratband bereits mit einem Imprägnier-
mittel äusserlich beschichtet, braucht gegebenenfalls
5 das Tauchbad B nur das erforderliche Lösungsmittel zu ent-
halten. Sofern das Band bereits in einem Zustand zugeführt
wird, in dem es bereits mit einem gelösten Imprägnier-
mittel behandelt worden ist, kann das Tauchbad B auch ganz
entfallen. Auch kann A und/oder B ein Teil des gemeinsamen
10 Gehäuseaggregats bilden.

B e i s p i e l 1

Nach der erfindungsgemässen Verfahrensweise wurde ein
15 Filterpapier unter folgenden Bedingungen behandelt:

Tränkharz: Pentaerythritoltriacrylat (durchschnittlicher
Veresterungsgrad 3,3, Viskosität 600-900 mPa.s)

Lösungsmittel: Äthanol/Äthylacetat 1:1

20 Harzgehalt: 10 %

Tauchzeit: 20 Sekunden

Abtropfzeit: 10 Sekunden

Abdampfzeit: 7 Minuten

Gewichtszunahme des Papiers: 25 $\pm$ 5 %

25 Elektronenstrahler: 150 kV bei einer Nutzbreite von 20 cm
Dosis: 6Mrad

Inertisierung: Stickstoff

Man erhält ein als Filtermaterial brauchbares Produkt, das
30 keine Verfärbung aufweist. Bei den vorstehend angegebenen
Zeiten für den Tauchvorgang, das Abtropfen und Abdampfen
handelt es sich um Laborwerte, die in der industriellen
Praxis verkürzt werden können.

250479

16

1 B e i s p i e l 2

Herstellung eines Oligomeren, das für die Vliesträngung
(Papier etc.) geeignet ist.

5

a) Rezeptur:

	1 Eq. Polypropylenglykol MG 1000	500 g
	2 Eq. Toluylendiisocyanat 80/20	174 g
10	20 ppm Nitrobenzol	
	1 Eq. 4-Hydroxybutylacrylat	144,2 g
	(Butandiolmonoacrylat)	
	4 Eq.	818,2 g

15 60%ig gelöst in Hexandioldiacrylat:

	Pos. 1	366,66 g	Polypropylenglykol MG 1000
	Pos. 2	127,60 g	Toluylendiisocyanat 80/20
	Pos. 3	105,74 g	4-Hydroxybutylacrylat
	Pos. 4	<u>400,00 g</u>	Hexandioldiacrylat
20		1000,00 g	

b) Herstellungsvorschrift:

25 Pos. 1 und Pos. 2 werden in einen 2 l-Dreihalskolben
gegeben.

Der Kolben ist ausgerüstet mit einem Kondensator
(wassergekühlt), einem Rührwerk mit Patentstopfen,
der es erlaubt, während des Herstellungsvorganges den
30 Kolben mit Stickstoff abzudecken (wegen der NCO/Wasser-
Reaktion), sowie einem Thermometer für die Temperatur-
führung.

35 Pos. 1 und 2 werden auf 75°C unter Rühren für 2 Stunden
erhitzt.

250479

17

- 1 Nun wird die NCO-Zahl bestimmt, NCO-Soll = $6,24 \% \pm 0,1 \%$.

- 5 Ist der NCO-Wert erreicht, werden 5 bis 20 ppm Nitrobenzol zugegeben (Thermostabilisator für 4-Hydroxybutylacrylat) und die Pos. 3 zugesetzt.

Die Temperatur wird nun für 3 Stunden bei 75°C gehalten.

- 10 Nach 3 Stunden wird die NCO-Zahl bestimmt, NCO-Soll = 0,00 %.

- 15 Ist kein freies NCO mehr vorhanden, wird die Pos. 4 zugegeben und gründlich gemischt. Nach dem Mischen wird der Reaktorinhalt auf ca. 40°C abgekühlt und das Harz abgefüllt.

20

25

30

35

1

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung eines imprägnierten Papier- oder Vliessubstrats unter Verwendung von Harz und/oder Monomer als Imprägnierungsmittel und mit dem Imprägnieren nachfolgendem Härten des Substrats, dadurch gekennzeichnet, dass man das Substrat mit mindestens einem durch Elektronenstrahlen härtbaren gelösten oder dispergierten Harz und/oder Monomer tränkt oder beschichtet und danach die Härtung durch Elektronenbestrahlung bewirkt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man Harze und/oder Monomere auf der Basis von Acrylsäure- und/oder Methacrylsäureestern mit Polyolen einsetzt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man das Imprägnierungsmittel vor dem Einsatz durch ein harzlösendes oder -dispergierendes, im wesentlichen als Transportmittel für das Harz und/oder Monomer dienendes Lösungsmittel löst oder dispergiert, hierauf das Lösungsmittel wieder entfernt und anschließend das Substrat der Elektronenbestrahlung aussetzt.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass man eine Lösung oder Dispersion mit einer Konzentration von 1 bis 50 Gew.% und vorzugsweise 10 bis 50 Gew.% an Harzen und/oder Monomeren, bezogen auf das Gewicht der Lösung oder Dispersion, einsetzt.
5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass das Substrat mit beschleunigten freien Elektronen bestrahlt wird, durch die eine mindestens annähernd der Stärke des Substratbandes entsprechende Eindringtiefe der Strahlung erreicht wird.

- 1 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass man bei einer Dosis der
Elektronenbestrahlung von 0,1 bis 16 Mrad und vorzugs-
weise von 1 bis 10 Mrad arbeitet.
- 5 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch
gekennzeichnet, dass die Bestrahlungsbreite der Breite
des Substratbandes - insbesondere zur effektiven
Energieausnutzung - durch Fokussierung der Elektronen-
10 strahlen anpassbar ist.
8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch
gekennzeichnet, dass die Bestrahlung des Vliesstoff-
bandes - insbesondere zur Anpassung an verschiedene
15 chemische Reaktionsmechanismen des Substrates - mittels
einer in Laufrichtung des Bandes verbreiterten Bestrah-
lung bzw. Strahlenwirksamkeit vorgenommen wird.
- 20 9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Entfernen des Lö-
sungsmittels und das Bestrahlen in unmittelbar aufein-
anderfolgenden Arbeitsgängen bei durch beide Arbeits-
gänge durchlaufendem Substratband vorgenommen wird.
- 25 10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet,
dass auch das Tränken oder Beschichten des Substrat-
bandes mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem Imprägnier-
und dem Lösungsmittel in zusammenhängender Arbeits-
gangfolge mit dem Entfernen des Lösungsmittels und dem
30 Bestrahlen bei durch alle diese Arbeitsgänge durch-
laufendem Substratband vorgenommen wird.
11. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Lösungsmittel mittels
35 Anblasens des Substrats durch einen Luft- oder Gas-
strom, z.B. Heissluftstrom, entfernt wird.

- 1 12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das aus dem Substrat ent-
fernte Lösungsmittel einer weiteren Verwendung zuge-
führt wird.
- 5
13. Vorrichtung zur Ausübung des Verfahrens nach einem
der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet,
dass die Vorrichtung (C) zum Entfernen des Lösungs-
mittels und die Vorrichtung (D) zum Bestrahlen des
10 vom Lösungsmittel befreiten Substratbandes zu einem
gemeinsamen baulichen Aggregat vereinigt sind.
14. Vorrichtung nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet,
dass das gemeinsame bauliche Aggregat auch die Vor-
15 richtung (B) zum Tränken oder Belegen des Substrats
mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem Imprägnier- und
Lösungsmittel umfasst.
15. Vorrichtung nach Anspruch 13 oder 14, gekennzeichnet
20 durch Führungsmittel, durch die das Substratband (f)
in laufendem Zustande von einer Zufuhr- oder Vorrats-
stelle (10) - gegebenenfalls durch ein Tauchbad (B)
oder einer entsprechenden Beschichtungsvorrichtung -
der Vorrichtung (C) zum Entfernen des Lösungsmittels
25 und anschliessend der Vorrichtung (D) zum Bestrahlen
zugeführt wird.
16. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 15, da-
durch gekennzeichnet, dass zum Entfernen des Lösungs-
30 mittels Düsen (11) zum Anblasen des Substratbandes
(f) mittels Luft- oder Gasstrahlen vorgesehen sind.
17. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 13 bis 16, da-
durch gekennzeichnet, dass die Vorrichtung einen
35 Elektronenbeschleuniger (13), ein Elektronenstrahl-
Ablenkssystem (14) für zwei zueinander senkrechte

- 1 Richtungen (in Laufrichtung und quer zur Laufrichtung des Substrates) sowie ein Elektronenstrahl-Austrittsfenster (Lenard-Fenster) zum aufgefächerten Bestrahlen des Substratbandes aufweist.

5

10

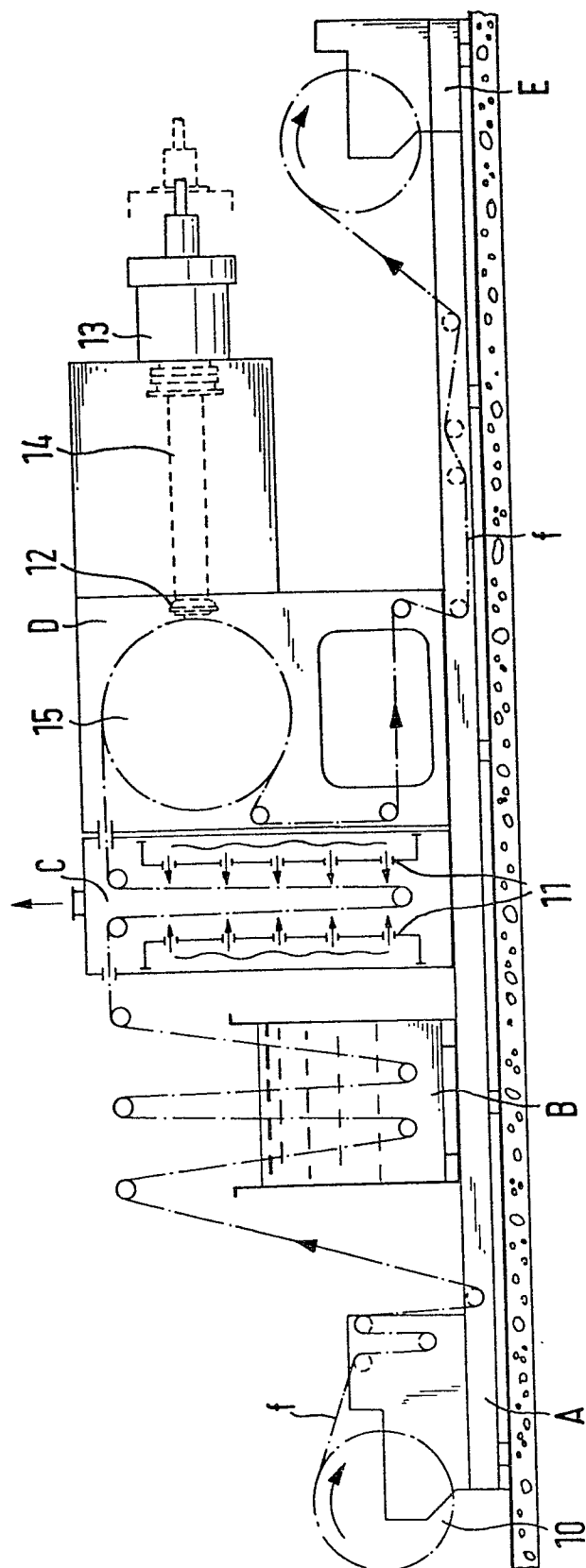
15

20

25

30

35





Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024703

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5000

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
X	FR - A - 2 241 384 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE) * Seite 1, Zeile 1 bis Seite 6, Zeile 14 *	1-5	D 21 H 1/48 D 06 M 10/00 B 05 D 3/00 B 05 C 9/08
	--		
X	US - A - 4 091 167 (T. OKADA et al.) * Spalte 1, Zeilen 8-25; Spalte 2, Zeilen 45-68; Spalte 3, Zeilen 28-47; Spalte 4, Zeile 13 bis Spalte 5, Zeile 31; Beispiel 1 *	1,2,4-6	
	--		
	FR - E - 66 034 (COMPAGNIE FRANCAISE THOMSON-HOUSTON) * Zeichnung; Seite 1, linke Spalte Absätze 1,2; Seite 2, linke Spalte, Zeile 27 bis Seite 3, linke Spalte, Zeile 1; Seite 4, linke Spalte, Zeile 12 bis Seite 6, rechte Spalte, Zeile 2 *	1-10	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.) B 05 D 3/00 D 06 M 10/00 D 21 H 1/48 3/02 5/00 F 26 B 7/00 20/00
	--		
	DE - A - 2 029 145 (CONSERVATOME) * Ansprüche 1,3,8,10; Figuren 1,2,5,23,24,26; Seite 4, Zeilen 1-12; Seite 5, Zeile 9 bis Seite 7, Zeile 13; Seite 9, Zeile 4 bis Seite 15 letzte Zeile; Seite 24, 2 letzte Absätze; Seite 29, Zeile 12 bis Seite 34, letzte Zeile *	1-11, 13-16	
	--		
	DE - A - 2 150 374 (BERGER, JENSON & NICHOLSON)	1-11	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X: von besonderer Bedeutung A: technologischer Hintergrund O: nichtschriftliche Offenbarung P: Zwischenliteratur T: der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E: kollidierende Anmeldung D: in der Anmeldung angeführtes Dokument L: aus andern Gründen angeführtes Dokument &: Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	02-12-1980	NESTBY	



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0024703

Nummer der Anmeldung

EP 80 10 5000

-2-

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. ³)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der Maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	
	* Seite 2, 2 letzte Absätze; Seiten 3-17 * -----		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. ³)