



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer :

**0 024 703
B2**

(12)

NEUE EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der neuen Patentschrift :
30.07.86

(21) Anmeldenummer : 80105000.6

(22) Anmeldetag : 22.08.80

(51) Int. Cl.⁴ : **D 21 H 1/48**, D 06 M 10/00,
B 65 D 3/00, B 05 C 9/08,
B 01 D 39/18

(54) Verfahren zur Herstellung von Filtermaterialien.

(30) Priorität : 22.08.79 DE 2933998

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung :
11.03.81 Patentblatt 81/10

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenter-
teilung : 13.04.83 Patentblatt 83/15

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die Entscheidung
über den Einspruch : 30.07.86 Patentblatt 86/31

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

(56) Entgegenhaltungen :

DE-A- 2 029 145

DE-A- 2 150 374

DE-B- 1 113 677

DE-B- 1 174 740

FR-A- 2 241 384

FR-E- 66 034

US-A- 4 091 167

US-A- 4 146 417

TAPPI, Sept. 1975, Bd. 78, Nr. 9, Seiten 125-128

H. Jörder, "Textilien auf Vliesbasis" 1977, P. Keppler
Verlag KG, Heusenstamm, Seite 77

R. Krcma, "Handbuch der Textilverbundstoffe" 1970,
Deutscher Fachverlag, Frankfurt am Main, Seite 129
Melliand Textilberichte, 1/1968, Seiten 51-56

(73) Patentinhaber : Morton Thiokol GmbH
Südweststrasse 17
D-2800 Bremen 21 (DE)

Dürr GmbH
Spitalwaldstrasse 18
D-7000 Stuttgart 40 (DE)

(72) Erfinder : Römer, Manfred
Kirchbachstrasse 107
D-2800 Bremen (DE)
Erfinder : Zeh, Werner
Jurastrasse 14
D-7440 Nürtingen (DE)

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

EP 0 024 703 B2

Beschreibung

In der FR-A-2 241 384 ist die Herstellung von Papiersubstraten durch Aufpropfen von Polymeren mit gegebenenfalls Monomeren auf Lignocellulose-Papiermaterialien beschrieben. Derartige Papiermaterialien sollen ein hohes Absorptionsvermögen für Wasser aufweisen und sind für Filtermaterialien für Öl- und Luftfilter nicht geeignet. In der US-A-4 091 167 wird Pappe mit einem Imprägniermittel aus einer Lösung eines Präpolymeren und eines Monomeren imprägniert, worauf mit Elektronenstrahlen gehärtet wird. Die Herstellung von Filtermaterialien wird hierdurch nicht angesprochen.

In Tappi, September 1975, Vol. 78, Nr. 9, Seiten 125-128 wird die Herstellung von Filtern aus Nadelvliesen aus Polyester beschrieben. Diese Nadelvliese werden mit Acrylpolymeren auf Ölbasis behandelt und durch Strahlung gehärtet. Die erhaltenen Filtermaterialien werden jedoch als unzufriedenstellend und verbesserungsbedürftig bezeichnet.

In der DE-A-2 150 374 wird allgemein die Härtung von Acrylharzen beschrieben; ein Bezug zur Herstellung von Filtermaterialien besteht nicht. Die DE-A-1 113 677 und die DE-B-1 174 740 betreffen ein Verfahren zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften von Textilien aus cellulose-haltigen Fasern, wobei die Textilien knitterfest oder dimensionsstabil gemacht werden sollen.

Bisher wurden zur Herstellung von Öl- und Luftfiltern Filterpapiere mit unvernetzten Phenolharzen getränkt, die anschließend bei erhöhter Temperatur vernetzt 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 hohen apparativen Aufwand und zu einer starken Umweltbelastung durch die bei der Auskondensation freiwerdenden Phenolharzdämpfe führt.

Die Erfindung hat sich daher die Aufgabe gestellt, ein wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung von Filtermaterialien für Kraftfahrzeuge bereitzustellen, das bei geringem Energieaufwand und geringem apparativen Aufwand durchführbar ist und zu Endprodukten mit überlegenen Eigenschaften führt.

Es hat sich im Rahmen der Erfindung gezeigt, daß zur Erreichung dieses Ziels die Verwendung von durch Elektronenstrahlen härtbaren Harzen geeignet ist.

Bekanntlich können verschiedene Polymere durch energiereiche Strahlung, beispielsweise durch UV-Strahlung, α -, β - und γ -Strahlung vernetzt werden. Derartige Vernetzungsreaktionen wurden bisher beispielsweise bei der Härtung von Lacken ausgenutzt (DE-A-2 029 145).

Im Rahmen der Erfindung wurde nunmehr gefunden, daß die Elektronenstrahlhärtung auch auf die Teilbelegung von Papiersubstraten auf Cellulosebasis unter Beibehaltung einer Restpermeabilität der behandelten Substrate anwendbar ist.

Die Erfindung betrifft daher ein Verfahren zur Herstellung von Filtermaterialien für Öl- und Luftfilter für Kraftfahrzeuge durch Imprägnieren eines Papiersubstrats auf Cellulosebasis mit Harz und Monomer und nachfolgendes Härten des Substrats. Das erfindungsgemäße Verfahren ist dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat mit einer Lösung oder Dispersion von mindestens einem durch Elektronenstrahlen härtbaren Polyurethan-Acrylat-Harz aus Isocyanaten, Polyolen und hydroxyfunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Acrylat- und Methacrylatmonomeren und Monomer trinkt, die eine Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% Harz und Monomer, bezogen auf das Gewicht der Lösung oder Dispersion enthält, hierauf das Lösungsmittel entfernt und danach die Härtung durch Elektronenbestrahlung bewirkt.

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

Polyole, die den erfindungsgemäß verwendbaren Harzen 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 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:

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

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

Spezielle Beispiele für erfindungsgemäße einsetzbare Monomere sind Trimethylolpropantriacylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltriacylat, Hexan-1,6-dioldiacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylenglykoldiacrylat, Tripropylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, Hexandioldimonoacrylat und Butandioldimonoacrylate und die entsprechenden Methacrylate oder gemischte Acrylat-Methacrylate.

Besonders geeignete Monomere sind Pentaerythritoltriacylat bzw. Pentaerythritolacrylat-Gemische mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 3 bis 3,3 und mit einer Viskosität von 600 bis 1 200 mPa · s (gemessen bei 20 °C mit dem Brookfield-Viskosimeter, Typ RVT).

Als Polyurethanharze kommen hoch- oder niedermolekulare 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 800-8 000 und ihre Viskositäten gehen von 1 000-50 000 mPa · s. Der Gehalt an acrylisch und/oder methacrylisch ungesättigten Monomereinheiten beträgt beispielsweise 2-6 pro Molekül.

Derartige Harze wurden nach üblichen Verfahrensweisen hergestellt, beispielsweise wie in der DE-A-2 530 896 und der DE-A-2 542 314 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 umgesättigten Monomereinheiten erzielt werden. Die Viskositäten können beispielsweise durch entsprechende Verdünnung der Harze mit Monomeren variiert werden.

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

Isocyanate wie :

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

Polyole wie :

a) Polypropylenglykole, Polyäthylenglykole mit den Molekulargewichten 400, 1 000, 2 000, 3 000, 4 000

b) Polyester auf der Basis aliphatischer und aromatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Adipinsäure und Sebacinsäure und difunktionellen aliphatischen Alkoholen, wie Äthylenglykol und Neopentylglykol, Diäthylenglykol, Hexandiol-1,6 sowie polyfunktionellen Alkoholen wie Trimethylolpropan und Pentaerythritol.

Hydroxyfunktionelle, mit NCO-Gruppen reaktive Acrylatmonomere und Methacrylatmonomere wie :

- 2-Hydroxyäthylacrylat
- 2-Hydroxyäthylmethacrylat
- 2-Hydroxypropylacrylat
- 2-Hydroxypropylmethacrylat
- Butandiolmonoacrylat
- Hexandiolmonoacrylat
- Pentaerythritoltriacylat

Die hergestellten Harze werden je nach benötigter Viskosität mit Monomeren verdünnt auf Konzentrationen von 40 bis 80 % mit :

- Hexandiol-1,6-diacrylat
- Butandiol-1,4-diacrylat
- Triäthylenglykoldiacrylat
- Tetraäthylenglykoldiacrylat
- Dipropylenglykoldiacrylat
- Tripropylenglykoldiacrylat
- Tetrapropylenglykoldiacrylat

Im folgenden ist ein Beispiel für eine spezielle Rezeptur angegeben :

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

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

MG_{Harz} = 980
 Viskosität : 600 bis 1 200 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.

Das Monomere und das Harz werden in dem Lösungsmittel zur Tränkung der Papiersubstrate in Konzentrationen von 1,0 bis 50 Gew.-%, bezogen auf die Summe des Gewichts von Monomeren und Harz und Lösungsmittel, eingesetzt. Die Lösungen enthalten somit 1,0 bis 50 Gew.-Teile Monomeres und Harz und 99 bis 50 Gew.-Teile Lösungsmittel. Bevorzugte Bereiche liegen bei 2,0 bis 40 Gew.-Teilen Monomeren und Harz und 98,0 bis 60 Gew.-Teile Lösungsmittel. Beispielsweise können 10, 20, 30, 40 oder 50 Gew.-Teile Monomeres und Harz und 90, 80, 70, 60 bzw. 50 Gew.-Teile Lösungsmittel verwendet werden. Die Konzentration des Monomeren und Harzes in dem Lösungsmittel hängt letztlich von dem gewünschten Belegungsgrad des Substrats mit dem Monomeren bzw. Harz ab.

Das zu behandelnde Substrat kann in beliebiger Weise mit der Lösung bzw. der Dispersion des Monomeren und Harzes in den genannten Lösungsmitteln imprägniert werden. Bevorzugt führt man eine Tauchbehandlung durch. Anschließend an die Tauchbehandlung durchläuft das Substrat eine Abtropfzone sowie eine Trockenzone, 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 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 des verwendeten Lösung ab. Die Konzentration der eingesetzten Lösung richtet sich daher innerhalb der vorsehend angegebenen Bereiche nach dem gewünschten Belegungsgrad bzw. den gewünschten Eigenschaften, wie z. B. dem Permeationsgrad des herzustellenden Filtermaterials. Bevorzugte Bereiche für die Belegung liegen je nach dem Verwendungszweck des Endproduktes bei 5 bis 45 Gew.-%, insbesondere 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 Papier- bzw. Filterpapiermaterials ergeben im allgemeinen folgende Harz/Oligomer-Konzentrationen die im Folgenden aufgeführten Belegungen (gemessen als Papiermassenerhöhung in %) :

2,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	5,0 %
5,0 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	7,5 %-10 %
7,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	10,0 %-15 %
10,0 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	15,0 %-25 %
12,5 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	25,0 %-35 %
15,0 %ig Harz/Oligomer (FK in LM)	35,0 %-45 %
FK = Festkörper (Harz/Oligomer)	
LM = inertes Lösungsmittel	

Überraschenderweise hat sich gezeigt, daß die so vorbehandelten Papiermaterialien lagerungsstabil sind. So können beispielsweise behandelte Papierbahnen in Form von Rollen transportiert und gelagert werden. Selbst wenn derartige Rollen in seitlich stehender Form über längere Zeiträume vor der Vernetzung gelagert werden, wird keine Wanderungstendenz des imprägnierten Materials aufgrund der Schwerkraft beobachtet, vielmehr verbleibt das aufgebrachte ungehärtete Monomere bzw. Harz in gleichmäßiger Weise über das Substrat verteilt.

Hierdurch ergibt sich der Vorteil, den Tränkungs- und den Härtungsvorgang zeitlich getrennt und gegebenenfalls an verschiedenen Orten durchführen zu können. Auch eröffnet 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- und/oder Faltwerkzeuge beliebig zu konfektionierten Produkten verarbeitet werden. Auch ist es möglich, schon jetzt Klebestellen mittels für diese Zwecke üblicher Klebstoffe auszubilden. Dabei bietet sich die Möglichkeit, Klebstoffe einzusetzen, die gleichzeitig mit den aufgetragenen Tränkhärtungen bzw. Tränkmonomeren durch die spätere Einwirkung von Elektronenstrahlen ausgehärtet werden. Selbstverständlich ist es auch möglich, die getränkten « Mutterrollen » direkt, gegebenenfalls nach zwischenzeitlicher Lagerung, dem Härtungsvorgang zu unterziehen und die eigentliche Konfektionierung zur endgültig gewünschten Form, z. B. durch Schneiden, Falten 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 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. Derartige Stäube stellen bei Verarbeitung neben den sich hieraus ergebenden Reinigungsproblemen zusätzlich ein Gesundheitsrisiko dar, da phenolische Produkte zu den cancerogenen Substanzen zu rechnen sind.

Die erfindungsgemäß getränkten Papiermaterialien werden schließlich vor oder nach einer mögli-

chen Konfektionierungsbehandlung gehärtet. Die Aushärtung des ungesättigten Acrylatharzes erfolgt durch Radikalkettenpolymerisation, die zu einem Kettenwachstum mit hohem dreidimensionalem Verzweigungsgrad führt. Um die Radikalkettenpolymerisation zu bewirken, werden die der Tränk-, Abtropf- und Trocknungsbehandlung unterzogenen Substrate einer kurzfristigen Bestrahlung mit energiereichen Strahlen 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 günstig erwiesen, den Härtungsvorgang unter Verwendung der nachstehend beschriebenen Vorrichtung durchzuführen.

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 Beschleunigungsspannungen 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 Monomeren und/oder Harz, abhängt. So reicht beispielsweise eine Elektronenspannung von 150 bis 180 kV dazu aus, in ein erfindungsgemäß imprägniertes Substrat mit einem spezifischen Gewicht von 1 in eine Tiefe von etwa 120 μm bis 16 βm einzudringen.

Die Härtungsgeschwindigkeit ist abhängig von der angewendeten Bestrahlungsdosis. Im allgemeinen haben sich Dosierungen 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 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 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. hohen Produktionsgeschwindigkeiten gestaltet sich das erfindungsgemäße Verfahren besonders vorteilhaft.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich auf sämtliche üblichen Papiermaterialien auf Cellulosebasis anwenden. Geeignet sind Filterpapiere auf Cellulosebasis, wie sie für die Herstellung von Ölfiltern in der Kraftfahrzeugindustrie, von Luftfiltern in der Kraftfahrzeugindustrie verwendet werden. 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 Verwendung 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, sondern Verfärbungen bis zur dunkelbraunen Farbe auftreten.

Ebenfalls lassen sich bestimmte, dem Verwendungszweck angepaßte Einfärbungen der Filterpapiere herstellen, welche als Indikator bei größerer Lagerhaltung fungieren können (Beispiel: Luftfilter blau, Ölfiler grün).

Durch die erfindungsgemäße Verfahrensweise lassen mit je nach der Menge der Belegung der eingesetzten Substrate mit Harzen Produkten herstellen, die in Abhängigkeit vom eingesetzten Ausgangssubstrat und der Menge der Teilbelegung eine steuerbare Restpermeabilität aufweisen und somit als Filtermaterialien für Öl- oder Luftfilter in der Kraftfahrzeugindustrie Verwendung finden können. Dabei erwiesen sich die erfindungsgemäß belegten Substrate als widerstandsfähig gegen mechanische, chemische und Temperaturbeeinflussungen. Die auspolymerisierten Tränkhharze liegen als Rasite vor, d. h. sie sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich und nicht mehr schmelzbar, was beispielsweise für den Einsatz in Kraftfahrzeugen bei hohen Motortemperaturen günstig ist.

Gegenüber der konventionellen Belegung mit Phenolharzen zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren vor allem durch den geringeren Energieaufwand, d. h. durch den Wegfall hoher Härtungstemperaturen und durch die Verringerung des apparativen Aufwands (es sind keine langen Ofenkanäle mehr erforderlich) sowie durch die erhöhte Durchsatzgeschwindigkeit aus. Darüber hinaus ergeben sich keine Gefährdung von Umwelt und Arbeitsplätzen durch die Entwicklung schädlicher Dämpfe, da bei der Polymerisation der erfindungsgemäß eingesetzten Tränkhharze keine niedrigmolekularen Spalt- bzw. Reaktionsprodukte freigesetzt werden. Weitere Vorteile liegen darin, daß die erhaltenen getränkten Zwischenprodukte lagerungsstabil sind und keiner Massenwanderung unterliegen. Im Gegensatz zur bisherigen Belegung mit Phenolharzen lassen sich die eingesetzten Lösungsmittel leicht zurückgewinnen und können für verschiedenste Zwecke weiterverwendet werden. Die erhaltenen Produkte sind besonders stabil und unterliegen keinen Verfärbungen. Zudem fällt beim erfindungsgemäßen Verfahren die thermische Belastung der Substrate weg. Es können daher empfindlichere Substrate als bisher eingesetzt werden. Veränderungen der eingesetzten Papiermaterialien durch die ionisierende Wirkung der Elektronenstrahlen wurden nicht festgestellt.

Eine kürzeste Behandlungszeit bei geringer Raumbeanspruchung der für das erfindungsgemäße Verfahren benötigten Anlage ergibt sich, wenn mindestens das Entfernen des Lösungsmittel 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 durchlaufendem Substratband in aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen vorgenommen wird.

Das erfindungsgemäße Verfahren läßt sich günstig mit einer Vorrichtung durchführen, wie sie beispielsweise in der Figur dargestellt wird, dabei sind die Vorrichtung (C) zum Entfernen des Lösungsmittels und die Vorrichtung (D) zum Bestrahlen des vom Lösungsmittel befreiten Substratbandes zu einem gemeinsamen baulichen Aggregat vereinigt.

In einem — in der Praxis mehrteiligen — Gehäuseaggregat 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 Papier-Filtermaterial, B ein Tauchbad zum Durchtränken des Substrats mit einem in einem Lösungsmittel gelösten Imprägniermittel bzw., sofern das Materialband f bereits mit Imprägniermittel beschichtet zugeführt wird, mit dem Lösungsmittel, C eine Kammer zum Wiederentfernen des Lösungsmittels unter Verwendung einer oder mehrerer Düsen 11, D ein die Bestrahlungsvorrichtung 12 mit Elektronenbeschleuniger 13, Scanner 14 und Bestrahlungskanal 15 enthaltendes Bestrahlungs-Gehäuseteil und E eine Auslaufkammer oder -station für das behandelte Material- oder Substratband f.

Das mit einer bestimmten Geschwindigkeit von der Vorratsrolle 10 ablaufende Materialband f wird kontinuierlich durch die Gehäuseteile oder -kammern bzw. -stationen A bis E hindurchgeführt. Im Tauchbad B wird das Substrat zunächst mit dem in einem geeigneten Lösungsmittel gelösten strahlenvernetzenden Imprägniermittel, z. B. einem Acrylharz, durchtränkt. Das Lösungsmittel hat hierbei die Aufgabe, das 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 — 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 einem Lösungsmittel befreit. Es kann daher unmittelbar danach durch den mit 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.

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 Erhärtungsvorganges 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 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.

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 Material- oder Substratband erst im Tauchbad B oder in einer anderen geeigneten Auftragsvorrichtung mit dem Imprägniermittel unter Verwendung eines Lösungsmittels durchtränkt bzw. beschichtet wird. Ist das auf die Vorratsrolle 10 aufgespulte oder in sonstiger Weise zugeführte Material- oder Substratband bereits mit einem Imprägniermittel äußerlich beschichtet, braucht gegebenenfalls das Tauchbad B nur das erforderliche Lösungsmittel zu enthalten. Sofern das Band bereits in einem Zustand zugeführt wird, in dem es bereits mit einem gelösten Imprägniermittel behandelt worden ist, kann das Tauchbad B ganz entfallen. Auch kann A und/oder B ein Teil des gemeinsamen Gehäuseaggregats bilden.

Beispiel

Herstellung eines Oligomeren, das für die Papiertränkung geeignet ist.

50

a) Rezeptur :

1 Eq. Polypropylenglykol MG 1 000	500 g
2 Eq. Toluylendiisocyanat 80/20 20 ppm Nitrobenzol	174 g
1 Eq. 4-Hydroxybutylacrylat (Butandiolmonoacrylat)	144,2 g

55

4 Eq.	818,2 g
-------	---------

60 %ig gelöst in Hexandioldiacrylat :

60

Pos. 1	366,66 g Polypropylenglykol MG 1 000
Pos. 2	127,60 g Toluylendiisocyanat 80/20
Pos. 3	105,74 g 4-Hydroxybutylacrylat
Pos. 4	400,00 g Hexandioldiacrylat

65

1 000,00 g

b) Herstellungsvorschrift :

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 Kolben mit Stickstoff abzudecken
5 (wegen der NCO/Wasser-Reaktion), sowie einem Thermometer für die Temperaturführung.

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

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

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

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

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

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.

15

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Filtermaterialien für Öl- und Luftfilter für Kraftfahrzeuge durch Imprägnieren eines Papiersubstrats auf Cellulosebasis mit Harz und Monomer und nachfolgendes Härten
20 des Substrats, dadurch gekennzeichnet, daß man das Substrat mit einer Lösung oder Dispersion von mindestens einem durch Elektronenstrahlen härtbaren Polyurethan-Acrylat-Harz aus Isocyanaten, Polyolen und hydroxyfunktionellen, mit NCO-Gruppen reaktiven Acrylat- und Methacrylatmonomeren und Monomer tränkt, die eine Konzentration von 1 bis 50 Gew.-% Harz und Monomer, bezogen auf das Gewicht der Lösung oder Dispersion, enthält, hierauf das Lösungsmittel entfernt und danach die Härtung
25 durch Elektronenbestrahlung bewirkt.

2. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 dadurch gekennzeichnet, daß man eine Lösung oder Dispersion mit einer Konzentration von 10 bis 50 Gew.-% an Harz und/oder Monomer, bezogen auf das Gewicht der Lösung oder Dispersion, eingesetzt.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 2 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.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß man bei einer Dosis der Elektronenbestrahlung von 0,1 bis 16 Mrad und vorzugsweise von 1 bis 10 Mrad arbeitet.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlungsbreite der Breite des Substratbandes — insbesondere zur effektiven Energieausnutzung — durch Fokussierung der Elektronenstrahlen anpaßbar ist.
35

6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestrahlung insbesondere zur Anpassung an verschiedene chemische Reaktionsmechanismen des Substrates — mittels einer in Laufrichtung des Bandes verbreiterten Bestrahlung bzw. Strahlungswirksamkeit vorgenommen wird.
40

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Entfernen des Lösungsmittels und das Bestrahlen in unmittelbar aufeinanderfolgenden Arbeitsgängen bei durch beide Arbeitsgänge durchlaufendem Substratband vorgenommen wird.

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß auch das Tränken oder Beschichten
45 des Substratbandes mit dem Lösungsmittel bzw. mit dem Imprägnier- und dem Lösungsmittel in zusammenhängender Arbeitsgangfolge mit dem Entfernen des Lösungsmittels und dem Bestrahlen bei durch alle diese Arbeitsgänge durchlaufendem Substratband vorgenommen wird.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Lösungsmittel mittels Anblasens des Substrats durch einen Luft- oder Gasstrom, z. B. Heißluftstrom,
50 entfernt wird.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das aus dem Substrat entfernte Lösungsmittel einer weiteren Verwendung zugeführt wird.

55 **Claims**

1. A process for manufacturing filter materials for oil and air filters used in motor vehicles by impregnating a paper substrate on the basis of cellulose with resin and monomer and subsequently curing the substrate, characterized by impregnating the substrate with a solution or dispersion of at least
60 one electron beam-curable polyurethane/acrylate resin of isocyanates, polyols, and hydroxyfunctional acrylate and methacrylate monomers reactive with NCO groups, and with monomer, said solution or dispersion having a concentration of 1 to 50 % by weight of resin and monomer, based on the weight of said solution or dispersion, thereafter removing the solvent, and then effecting curing by electron radiation.

2. Process according to claim 1 characterized by the use of a solution or dispersion having a
65

concentration of 10 to 50 % by weight of resin and/or monomer, based on the weight of the solution or dispersion.

3. Process according to one of claims 1 to 2, characterized by irradiating the substrate with accelerated free electrons reaching a radiation penetration depth corresponding at least approximately to the thickness of the substrate web.

4. Process according to one of the preceding claims characterized by operating at an electron radiation dose of 0.1 to 16 Mrad and preferably 1 to 10 Mrad.

5. Process according to one of claims 1 to 4 characterized in that the radiation width is adaptable to the width of the substrate web — especially for efficient utilization of energy — by focussing the electron beam.

6. Process according to one of claims 1 to 5 characterized by effecting irradiation — especially for adaption to various chemical reaction mechanisms in the substrate — by widening the beam or the radiation efficiency in the direction of web travel.

7. Process according to any one of the preceding claims characterized by effecting solvent removal and irradiation in immediately successive operations on the web moving through these two operations.

8. Process according to claim 7 characterized by effecting also impregnation or coating of the substrate web with solvent, or with impregnant and solvent, in continuous operation with solvent removal and irradiation on the web moving through all these operations.

9. Process according to any one of the preceding claims characterized by removing the solvent by blowing a stream of air or gas, e. g. hot air, against the substrate.

10. Process according to any one of the preceding claims characterized by re-using the solvent removed from the substrate.

25 Revendications

1. Procédé pour la préparation de matériaux filtrants pour filtres à huile et à air pour véhicules à moteur, par imprégnation d'un substrat de papier à base de cellulose avec une résine et un monomère, et durcissement ultérieur du substrat, caractérisé en ce que l'on imprègne le substrat avec une solution ou une dispersion d'au moins une résine de polyuréthane-acrylate durcissable sous l'effet de rayons électroniques, constituée d'isocyanates, de polyols et de monomères acryliques et méthacryliques hydroxyfonctionnels et réactifs vis-à-vis des groupes NCO, et d'un monomère, qui contient une concentration de 1 à 50 % en poids de résine ou de monomère, rapportée au poids de la solution ou de la dispersion, puisque l'on élimine le solvant et ensuite que l'on provoque le durcissement par irradiation électronique.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que l'on utilise une solution ou une dispersion ayant une concentration de 10 à 50 % en poids de résine et de monomère, rapportée au poids de la solution ou de la dispersion.

3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que le substrat est irradié par des électrons libres accélérés, grâce auxquels est obtenue une profondeur de pénétration du rayonnement correspondant au moins, d'une manière approchée, à l'épaisseur de la bande de substrat.

4. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'on travaille avec une dose d'irradiation électronique de 0,1 à 16 Mrad, et de préférence de 1 à 10 Mrad.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que la largeur de l'irradiation est adaptable à la largeur de la bande de substrat — en particulier pour une utilisation efficace de l'énergie — par focalisation des rayons électroniques.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que l'irradiation — en particulier pour l'adaptation à différents mécanismes de réaction chimique du substrat — est réalisée à l'aide d'une irradiation ou d'une efficacité de rayonnement élargie dans le sens de déplacement de la bande.

7. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'enlèvement du solvant et l'irradiation sont effectués en des postes de travail immédiatement successifs pour une bande de substrat passant à travers ces deux postes de travail.

8. Procédé selon la revendication 7, caractérisé en ce que l'imprégnation ou l'enduction de la bande de substrat sont, elles, aussi, effectuées avec le solvant ou avec l'agent d'imprégnation et le solvant dans une suite d'opérations continues avec l'élimination du solvant et l'irradiation, pour la bande de substrat passant par tous ces postes de travail.

9. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant est éliminé à l'aide d'un soufflage du substrat par un courant d'air ou de gaz, par exemple un courant d'air chaud.

10. Procédé selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant éliminé du substrat est envoyé à une autre utilisation.

