



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

0 041 205  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 81103970.0

(51) Int. Cl.<sup>3</sup>: D 21 D 3/00

(22) Anmeldetag: 23.05.81

(30) Priorität: 29.05.80 DE 3020333

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

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
09.12.81 Patentblatt 81/49

(72) Erfinder: Brodersen, Karl-Heinz  
Waldblickweg 5  
D-8751 Heimbuchenthal(DE)

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

(72) Erfinder: Bade, Rolf, Ing. grad.  
Fischerhuder Strasse 34  
D-2800 Bremen(DE)

(71) Anmelder: MD-Verwaltungsgesellschaft Nicolaus &  
Co.-GmbH & Co. KG  
Planegger Strasse 40  
D-8000 München 60(DE)

(72) Erfinder: Römer, Manfred, Ing. grad.  
Kirchbachstrasse 107  
D-2800 Bremen(DE)

(74) Vertreter: Dahlmann, Gerhard, Dipl.-Ing.  
am Feirain 20  
D-6940 Weinheim(DE)

(54) Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Papieren.

(57) Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Papieren, insbesondere von porösen Papieren zur Weiterverarbeitung zu Filtern für Verbrennungsmaschinen und dergleichen, bei dem in der Papiermaschine die Papierbahn einer Imprägnierung mit einer wässrigen Emulsion mindestens eines durch energiereiche Strahlung härtbaren Harzes und/oder Monomeren unterworfen und die imprägnierte Papierbahn anschließend einer elektronischen Strahlungshärtung unterzogen wird.

A1  
EP 0 041 205

MD Verwaltungsgesellschaft  
Nicolaus & Co. - GmbH & Co. KG -  
Planegger Str. 40  
8000 München 60

WIKOLIN POLYMER CHEMIE GMBH  
Südweststrasse 17  
2800 Bremen 21

Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Papieren

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Papieren, insbesondere von porösen  
5 Papieren zur Weiterverarbeitung zu Filtern für Verbrennungsmaschinen und dergleichen.

Für verschiedene technische Zwecke werden Filter benötigt, die zum einen ein hohes Rückhaltevermögen ha-  
10 ben sollen und die zum anderen gegenüber dem zu filternden Medium beständig sind. Bei den heute bekannten modernen Luftfiltern zur Reinigung der Verbrennungsluft von Motoren werden beispielsweise sternförmig gefaltete Filterpapiere mit besonderer Imprägnierung verwendet. Dieses Filterpapier ist in seiner Struktur so  
15 beschaffen, daß es einerseits dem Luftdurchtritt wegen

unzähliger Poren nur geringen Widerstand entgegengesetzt, andererseits aber wegen der Feinheit der Poren nur kleinste und daher unschädliche Staubpartikel durchtreten läßt. Filter mit gleichem Aufbau werden auch 5 als Ölfilter bei Verbrennungsmotoren eingesetzt.

Die Herstellung der Filter erfolgte aus porösen Papierbahnen, die mit unvernetzten Phenolharzen getränkt wurden. Die Vernetzung bzw. Aushärtung der Phenolharze 10 findet nach dem Tränken unter erhöhter Temperatur statt. Dieses Herstellungsverfahren war insgesamt sehr aufwendig, da die Härtung der Harze bei Temperaturen in der Größenordnung von 160° C bis 180° C erfolgte und bei beträchtlichen Verweilzeiten, die Härtungsanlagen von 15 30 bis 50 Metern Länge benötigten. Darüber hinaus bringen die bei der Härtung freiwerdenden Phenolharzdämpfe eine erhebliche Umweltbelastung mit sich. Die Umweltschutzprobleme liegen im wesentlichen darin, daß die in Alkohol löslichen Phenolharze oder Phenolharzdämpfe an 20 die Abluft bzw. Abwässer gelangen können.

Das Verfahren war außerdem noch dadurch erschwert, daß der Härtungsprozeß nicht in einem Verfahrensschritt durchgeführt werden konnte, sondern während der Filterherstellung unterbrochen werden mußte. Der Härtungs- 25 bzw. Kondensationsvorgang wurde unterbrochen, um die Faltung oder Plissierung des Papiers vornehmen zu können. Erst nach der Faltung, bei der zum Teil Risse im Papier an den Faltkanten auftreten, wurde die Endkondensation durchgeführt. Diese Endkondensation selbst ist 30 deshalb erforderlich, damit im Papier keine flüchtigen Bestandteile mehr enthalten sind, die in das zu filtrierende Medium wandern können. Die Vorkondensation wird so weit durchgeführt, daß das Papier bzw. das darin enthaltene Harz nicht mehr aneinanderklebt und dadurch be- 35

arbeitbar wird.

Ein weiteres Problem bei der Herstellung der Filter ist die Tatsache, daß die mit Phenol imprägnierten und aus-  
5 gehärteten Filter nur sehr schwer an ihren anstoßenden Rändern zu verkleben sind.

Um die oben beschriebenen Nachteile zu beheben, wurde  
in der DE-PS (Patentanmeldung P 29 33 998.8  
10 der Wikolin Polymer Chemie GmbH und der Otto Dürr Anla-  
genbau GmbH) bereits ein Verfahren vorgeschlagen, bei  
dem das Imprägnierungsmittel eine Lösung oder Dispersion  
eines Harzes und/oder Monomeren auf der Basis von Acryl-  
säure- und/oder Methacrylsäurestern mit Polyolen ist.  
15 Dariüber hinaus wird vorgeschlagen, die Härtung durch  
Elektronenbestrahlung zu bewirken. Nach diesem Verfah-  
ren werden somit die Phenolharze durch andere Harze er-  
setzt und die Härtung der imprägnierten Papierbahn er-  
folgt durch Elektronenbestrahlung anstelle der bisher  
20 üblichen Wärmehärtung in einem Trocknungskanal.

Neben dem Bedarf an geeignetem imprägniertem Papier für  
die Herstellung von Filtern für Verbrennungsmaschinen  
besteht allgemein auf verschiedenen Gebieten der Tech-  
25 nik und auch anderer Bereiche die Möglichkeit, impräg-  
niertes Papier hoher Porosität zu verwenden.

Der Erfindung liegt deshalb die Aufgabe zugrunde, ein  
Verfahren für die Herstellung von imprägnierten Papie-  
30 ren anzugeben, die insbesondere für Filter von Verbren-  
nungsmotoren verwendbar sind und eine sehr wirtschaft-  
liche Herstellung dieser Filter bei hoher Qualität er-  
möglichen. Das Verfahren soll wirtschaftlich sein, eine  
Umweltbelastung vermeiden und mit einem möglichst ge-  
35 ringen Anlagenaufwand durchführbar sein.

- Die Lösung der gestellten Aufgabe wird dadurch erreicht,  
daß in der Papiermaschine die Papierbahn einer Imprägnierung mit einer wässrigen Emulsion mindestens eines durch energiereiche Strahlung härtbaren Harzes und/  
oder Monomeren unterworfen wird und daß die imprägnierte Papierbahn anschließend einer elektronischen Strahlungshärtung unterzogen wird.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren sind zur Durchführung des Verfahrens lediglich die ohnehin zur Erzeugung der Papierbahn notwendige Papiermaschine und eine Anlage zur elektronischen Strahlungshärtung erforderlich, wobei die Papiermaschine an geeigneter Stelle mit einer Einrichtung versehen ist, die eine Imprägnierung der Papierbahn erlaubt. Die Imprägnierung kann über ein Auftragswerk, z. B. eine Leimpresse, durchgeführt werden. Es ist aber auch möglich, das Imprägnierungsmittel durch Aufsprühen der Papierbahn zuzuführen. Als Imprägnierungsmittel wird bevorzugt eine wässrige Emulsion eines unter elektronischen Strahlen härtbaren Harzes verwendet.

Durch die OS 25 51 479 war es zwar schon bekannt gewesen, zur Herstellung von imprägnierten und oberflächenbehandelten Folien für die Beschichtung von Spanplatten und dergleichen eine Imprägnierung in der Papiermaschine während der Papierherstellung vorzunehmen. Zweck dieses bekannten Verfahrens ist ein Papier zu schaffen, bei dem die fertiggestellte imprägnierte Bahn eine möglichst geringe Porosität hat, damit ein dichtes Papier entsteht, das für die anschließende Beschichtung einer Spanplatte, für die ein gutes Aussehen erforderlich ist, gut geeignet ist. Die verwendeten Harnstoff- und/oder Melaminharze sind hitzhärtbar und geben dem Papier nach der Trocknung eine äußerst hohe Härte und Ge-

schlossenheit. Papiere dieser Art sind folglich nicht als Filterpapiere Verwendbar. Sie sind in der Regel luft- und wasserdicht und nehmen mit zunehmendem Harzanteil Kunststoffcharakter an.

5

Das bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zu verwendende Harz wird in Form einer wässrigen Emulsion oder Lösung der Papierbahn in der Papiermaschine zugegeben. Verwendet werden Harze und/oder Monomere auf der Basis von 10 Acrylsäure- und/oder Methacrylsäurestern mit Polyolen. Die Emulsion selbst hat einen Harzanteil von 15 bis 70 Gew.-%. Die Verwendung einer Emulsion hat den Vorteil, daß die Harzteilchen sehr gut in das Papier eindringen können.

15

Sofern das imprägnierte Papier für die Filterherstellung eingesetzt werden soll, wird das Harz in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-% an dem Papier angelagert, vorzugsweise 20 Gew.-%. Die Verteilung des Harzes soll gleichmäßig 20 sein, damit auch die Filterwirkung über den gesamten Filter gesehen gleichmäßig ist.

Der bevorzugte Harzgehalt im Papier für die Filter beträgt 20 Gew.-%. Aus Wirtschaftlichkeitsgründen soll 25 der Harzgehalt so gering wie möglich sein. Je nach Verwendungszweck des Filtermaterials und der dabei vorgegebenen Werte wie Berstdruck, Steifigkeit des Filters, usw., kann der Harzgehalt variieren. Bei hohen Festigkeiten wird ein höherer Harzgehalt bis 30 % eingebracht, während bei niedrigen Festigkeiten bereits ein Harzgehalt von bis zu 10 % ausreichend ist. Diese Ausführungen gelten auch für Papiere für andere Verwendungsbereiche. Im Hinblick auf eine gefahrlose Arbeitsweise sollen auch 30 keine Lösungsmittel verwendet werden, die eine Explosionsgefahr bewirken können.

In der Elektronenstrahl-Härtungsanlage erfolgt eine völlige Vernetzung der Harzanteile. Dieses ist sehr wichtig, da eventuelle nicht vernetzte Anteile, wie bereits oben bemerkt, durch das filtrierte Medium aufgenommen werden können. In dem fertigen Filter sollte der Anteil an löslichen Bestandteilen so gering wie möglich sein.

Bei besonderen Filterarten ergibt sich durch die erfundungsgemäße Herstellung der Vorteil, daß die verwendeten Harze nicht in Alkoholen löslich sind. Beispielsweise bei Filtern für Verbrennungsmotoren, die mit neuen Brennstoffen betrieben werden, deren Bestandteile unter anderem Alkohole sind, können die Alkohole zu einer Auflösung üblicher Harze führen. Alkoholtreibstoffe können beispielsweise auch nicht auskondensiertes Phenolharz aus den Filtern herauslösen.

Um eine gute Prosität der Papierbahn und vor allen Dingen eine hohe Festigkeit zu erreichen, wird die Papierbahn aus einer überwiegend langfaserigen Cellulose hergestellt. Der Anteil der langfaserigen Cellulose beträgt vorzugsweise mehr als 90 %. Günstig ist auch als Cellulose eine Baumwollcellulose einzusetzen.

Die verwendete Cellulose hat einen niedrigen Mahlgrad von 13 bis 15 Schopper-Regler. Durch den niedrigen Mahlgrad der verwendeten Cellulose, die, wie bereits oben bemerkt, vorzugsweise Baumwollcellulose, ein sogenannter Cotton-Linters ist, wird der Papierbahn und auch dem späteren Filter eine hohe Festigkeit vorgegeben. Um die Festigkeit der Papierbahn zu erhöhen, können auch übliche sogenannte Naß-Fest-Mittel in die Pulpe zugegeben werden.

Die Harzaufnahme durch die Papierbahn wird vorzugsweise

über die Anfangsfeuchte der Papierbahn beim Eintritt in die Leimpresse gesteuert. Je höher diese Anfangsfeuchte ist, umso geringer ist die Harzaufnahme. Des weiteren wird zur Steuerung der Harzaufnahme die Geschwindigkeit der Papierbahn herangezogen. Bei höheren Papierbahnge-  
5 schwindigkeiten werden geringere Harzmengen aufgenommen.

Nach der Strahlungshärtung wird die Papierbahn in einzelne, den Filtergrößen entsprechende Blätter zer-  
10 schnitten. Diese Blätter werden gefaltet, an einem Rand mit einem Klebestrich versehen und miteinander verklebt. Es bleibt anzumerken, daß die Porosität der auf diese Weise hergestellten Filterpapiere sehr beachtlich ist. Die Filterwirkung ist umso besser, je weniger Harz ver-  
15 wendet wird. Umso geringer ist jedoch auch der Berstdruck. Je nachdem, für welchen Zweck der Filter verwendet wird, kann folglich mehr oder weniger Harz der Pa-  
pierbahn beigegeben werden, d. h., die Festigkeit der Papierbahn mehr oder weniger erhöht werden.

20 Es zeigte sich, daß die nach der Erfindung hergestellten Papierbahnen einer Faltung unterzogen werden können, ohne daß an den Faltkanten Beschädigungen in der Papierbahn auftreten. Folglich können aus der Papierbahn be-  
25 sonders gut die für Verbrennungsmaschinen erforderlichen gefalteten Luftfilter hergestellt werden.

Die auf diese Weise hergestellten Filter haben darüber hinaus eine Reihe weiterer Vorteile; so halten die Fil-  
30 ter einen hohen Druck aus. Bei Filtern für Verbrennungs- anlagen wird beispielsweise ein Berstdruck von 2,2 bis 2,5 bar gefordert. Als untere Grenze wird in der Regel 1,8 bar angesehen. Filter, die nach dem neuen Verfahren hergestellt wurden, haben Berstdrücke, die erheblich  
35 höher liegen.

- Während die bisher aus Phenol hergestellten Filter in der Regel eine braune Farbe hatten, haben die nach dem erfindungsmäßigen Verfahren hergestellten Filter keine durch das Verfahren bedingte Farbgebung, d. h., die 5 Filter sind weiß. Dieses ist beispielsweise dann sehr günstig, wenn allein von der Farbe darauf geschlossen werden soll, ob der Filter bereits im Einsatz war oder nicht.
- 10 Im Rahmen der Erfindung werden wässrige Emulsionen von Monomeren oder Harzen, die durch Elektronenbestrahlung oder andere energiereiche Strahlung härtbar sind, als Imprägnierungsmittel verwendet. Besonders geeignete Monomere sind polyacrylierte und/oder polymethacrylier- 15 te Polyole, wobei polyacrylierte Polyole wegen der größeren Reaktionsgeschwindigkeit bevorzugt sind. Zur Bereitung der Emulsionen geeignet sind beispielsweise die in der eingangs erwähnten DE-PS (Patent- anmeldung P 29 33 998.8) vorgeschlagenen Harze und/ 20 oder Monomeren.

Polyole, die den erfindungsgemäß verwendbaren Monome- 25 ren zugrundeliegen, können gerad- oder verzweigtkettig 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 insbe- 30 sondere 2, 3 oder 4 Hydroxylfunktionen. Bevorzugte Bei- spiele für derartige Polyole sind:

Trimethylolpropan, Pentaerythrit bzw. Pentaerythritol, Hexandiol, insbesondere Hexan-1, 6-diol und Polyäthy- 35 lenglykole oder Propylenglykole, wie Triäthylenglykol oder Tripropylenglykol.

- Die Hydroxylgruppen der genannten Polyole können gänzlich oder teilweise durch Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert sein.
- 5 Spezielle Beispiele für erfindungsgemäß einsetzbare Monomere sind Trimethylolpropantriacrylat, Hexandioldiacrylat, Pentaerythritoltetraacrylat, Pentaerythritoltriacrylat, Hexan-1, 6-dioldiacrylat, Diäthylenglykoldiacrylat, Triäthylenglykoldiacrylat, Tetraäthylen-glykoldiacrylat, Tripolyäthylenglykoldiacrylat, 2-Hydroxyäthylacrylat, 2-Hydroxypropylacrylat, Hexandiolmonoacrylate und Butandiolmonoacrylate und die entsprechenden Methacrylate oder gemischten Acrylat-Methacrylate.
- 10 15 Die Monomeren können allein oder im Gemisch, gegebenenfalls mit hoch- oder niedrigmolekularen Präpolymeristen eingesetzt werden.
- Besonders geeignete Monomere sind Pentaerythritoltriacrylat bzw. Pentaerythritolacrylat-Gemische mit einem durchschnittlichen Veresterungsgrad von 3 bis 3,3 und mit einer Viskosität von 600 - 1200 mPa.s (gemessen bei 20° C mit dem Brookfield-Viskosimeter, Typ RVT).
- 20 25 Als Harze kommen hoch- oder niedrigmolekulare Harze oder Oligomere in Frage. Beispiele hierfür sind lösliche Polyurethanacrylate, gebildet aus den vorgenannten hydroxyfunktionellen Acrylatmonomeren.
- 30 35 Bevorzugt liegt das Molekulargewicht solcher Harze oder Oligomerer 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.

- 1o -

- 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
- Polyole wie:
- a) Polypropylenglykole, Polyäthylenglykole mit den Molekulargewichten 400, 1000, 2000, 3000, 4000
  - b) Polyester auf der Basis aliphatischer und aromatischer Dicarbonsäuren, vorzugsweise Adipinsäure und Sebacinsäure und difunktionalen aliphatischen Alko-

5

holen, wie Äthylenglykol und Neopentylglykol, Di-äthylenglykol, Hexandiol-1,6 sowie polyfunktionellen Alkoholen wie Trimethylolpropan und Pentaerythritol.

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

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

15

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

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

25

Die vorstehend anhand von Beispielen erläuterten acrylischen oder methacrylischen, ungesättigten Monomeren  
30 und/oder Oligomeren werden unter Verwendung von Emulgatoren zu Öl-in-Wasser-(O/W)-Emulsionen verarbeitet. Der Gesamtfestkörpergehalt dieser Emulsionen, der vorwiegend aus dem Monomeren und/oder Oligomeren zusammen mit den Emulgatoren besteht, liegt im allgemeinen bei etwa 15  
35 bis 70 Gew.-%, bevorzugt bei 20 bis 60 Gew.-% und ins-

besondere bei etwa 40 Gew.-%, bezogen auf die fertige Emulsion. Die Teilchengröße der entstehenden Emulsion beträgt aus Gründen der Stabilität  $\text{<} 1 \mu\text{m}$  und vorzugsweise 0,4 bis 0,6  $\mu\text{m}$ . Diese Teilchengröße erzielt man durch übliche Maßnahmen, wie die Wahl geeigneter Emulgatoren und Emulgierbedingungen.

Als Emulgatoren für die erfindungsgemäß verwendeten Emulsionen geeignet sind im Prinzip nichtionogene Emulgatoren, anionische und kationische Emulgatoren allein oder im Gemisch miteinander.

Überraschenderweise zeigten sich jedoch beim Einsatz nichtionogener Emulgatoren unerwartet gute Resultate bezüglich der Teilchengröße und der Stabilität.

So wurden Emulsionen hergestellt mit einer Teilchengröße von  $\text{<} 1 \mu\text{m}$  und einer Wärmelagerstabilität von 2 bis 6 Monaten bei Temperaturen von 30 bis 60° C.

Die Menge des verwendeten Emulgators hängt von dem eingesetzten Monomeren und/oder Oligomeren sowie von den Emulgierbedingungen ab. Im allgemeinen benötigt man von den Emulgatoren oder deren Mischungen 1 bis 7 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 3 Gew.-%, berechnet auf die innere Phase bzw. den Gesamtfestkörpergehalt der O/W-Emulsion.

Bevorzugt zum Einsatz kommen nichtionogene Emulgatoren, allein oder im Gemisch mit anionischen Emulgatoren. Beispiele für derartige nichtionogene Emulgatoren sind:

Alkyarylpolyglykoläther, wie z. B. Octylphenolpolyäther-alkohole mit 10 bis 40 Mol Äthylenoxid pro Molekül (z. B. 16 oder 40 Mol/Molekül), Nonylphenolpolyätheralkohole mit 10 bis 40 Äthylenoxid/Molekül (z. B. mit 35 Mol/

Molekül) sowie äthoxylierte Polypropylenglykol-Block-polymerisate mit mehr als 40 Mol Äthylenoxid/Molekül. Hier von besonders geeignet sind die äthoxylierten Nonylphenole.

5

Gut geeignet sind beispielsweise auch Gemische der oben genannten, nichtionogene Emulgatoren mit anionischen Emulgatoren wie z. B.

- a) Alkylphenoläthersulfate
- 10 b) die Alkalosalze der Sulfobernsteinsäure

Darüber hinaus kann in eine solche O/W-Emulsion ein wirksames Konservierungsmittel, z. B. ein Fungizid, eingearbeitet sein, das jedoch die Stabilität einer solchen 15 O/W-Emulsion nicht stören darf. Als Konservierungsmittel sind die üblichen zu diesem Zweck verwendeten Verbindungen geeignet, wie z. B.:

- a) o-Phenylphenol
- b) p-Chlor-m-kresol
- 20 c) Cloracetamid
- d) p-Hydroxybenzoësäureester
- e) 1,2-Benzothiazol-3-on
- f) Kupfer-8-hydroxychinolin
- g) Thiocarbamate

25

Bewährt haben sich Einsatzmengen von 0,02 - 0,4 Gew.-%, jedoch besonders Einsatzmengen von 0,1 - 0,3 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz.

- 30 Es kann auch günstig sein, einen hoch wirksamen Entschäumer in die Emulsionen einzuarbeiten, der bei schnell laufenden Maschinen eine Schaumbildung verhindern kann. Als Entschäumer besonders geeignet sind hierfür übliche Verbindungen bzw. Gemische, beispielsweise  
35 von

- a) Tributylphosphat und/oder
- b) Organopolysiloxanen
- c) Gemische von Organopolysiloxanen mit aliphatischen Kohlenwasserstoffen.

5

Bevorzugt beträgt die Einsatzmenge 0,05 - 0,5 Gew.-%, bezogen auf den Gesamtansatz, insbesondere 0,1 - 0,4 Gew.-%.

10 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Tränkharezulsion kann nach jedem für die Herstellung von Öl-in-Wasser-Emulsionen geeigneten Verfahren erfolgen, das zu der gewünschten Teilchengröße führt. Beispielsweise können die vorstehend erwähnten Monomeren und/ 15 oder Oligomeren wie folgt in eine O/W-Emulsion überführt werden.

1. Das Monomere und/oder Oligomere wird in einen Behälter mit Mischwerk und Hochleistungshomogenisator 20 (Prinzip Stator/Rotor o. ä., Fa. IKA o. ä.) gegeben.
2. Der für das System optimale Emulgator, z. B. nicht-ionogene Emulgatoren, wie äthoxylierte Nonylphenole, werden dem Monomer, Oligomergemisch zugesetzt.
- 25 3. Das Monomer und/oder Oligomergemisch wird mit dem Emulgator intensiv vermischt.
4. Bei weiterlaufendem Mischwerk wird nun deionisiertes Wasser zugesetzt. Die Emulsionsbildung erfolgt durch Phasenumkehr, die nach der Zugabe von ca. 40 - 30 70 % des Wassers eintritt.
5. Die Zugabe weiterer notwendiger Additive, wie Ent-schäumer und Fungizide findet nach der Phasenumkehr 35

statt.

6. Nach der Zugabe aller benötigten Rezepturbestandteile erfolgt die Feinstverteilung der inneren Phase (Monomer/Oligomer) mit dem Homogenisator.

Wie erwähnt, weisen die erfindungsgemäß verwendeten wässrigen Emulsionen einen Festkörpergehalt (Monomeres und/oder Oligomeres plus Emulgator und weitere Zusätze bzw. Hilfsmittel) von etwa 15 bis 70 Gew.-% auf. Die Konzentration des Monomeren und/oder Oligomeren bzw. Harzes hängt letztlich von dem gewünschten Belegungsgrad des Substrats mit dem Monomeren, Oligomeren bzw. Harz ab.

15

Die erfindungsgemäß getränkten Vlies- bzw. Papiermaterialien werden wie eingangs erwähnt durch energiereiche Strahlung gehärtet. Die Aushärtung des ungesättigten Acrylatharzes erfolgt durch Radikalkettenpolymerisation, die zu einem Kettenwachstum mit hohem dreidimensionalem Verzweigungsgrad führt. Hierzu erfolgt eine kurzfristige Bestrahlung mit energiereichen Strahlen von geringer Dosis. Man bedient sich bevorzugt einer Elektronen- bzw.  $\beta$ -Strahlung. Die Strahlung kann durch übliche Elektronenquellen erzeugt werden. Im allgemeinen bedient man sich ein- oder mehrstufiger Elektronenbeschleuniger, beispielsweise der in der DE-PS (Patentanmeldung P 29 33 998.8 der Wikolin Polymer Chemie GmbH und der Otto Dürr Anlagenbau GmbH) beschriebenen Elektronenbeschleuniger. Dabei werden die erfindungsgemäß imprägnierten Papierbahnen gegebenenfalls unter einem Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, an einem Fenster vorbeigeführt, aus dem die Elektronenstrahlung austritt. Die Beschleunigungsspannungen der verwendeten ein- oder mehrstufigen Elektronenbeschleuniger liegen beispiels-

weise bei etwa 150 bis 500 kV, die Bestrahlungsdosis liegt beispielsweise bei etwa 0,1 bis etwa 16 Mrad.

### Beispiel 1

- 5 a) Im folgenden ist eine spezielle Rezeptur für ein erfundungsgemäß emulgierbares Harz/Monomer-Gemisch angegeben:

1 Äquivalent	Polypropylenglykol MG 400
2 Äquivalente	Toluylendiisocyanat 80/20
10 1 Äquivalent	2-Hydroxyäthylacrylat

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

15 MG <sub>Harz</sub> = 980	Viskosität: 600 - 1200 mPa.s
	Funktionalität: 2

- b) Ein Beispiel für ein emulgierbares Monomeres ist:  
 Pentaerythritoltriacrylat (durchschnittlicher  
 20 Veresterungsgrad 3,3, Viskosität 600 - 900  
 mPa.s)

### Beispiel 2

- Herstellung eines Oligomeren, das für die Emulgierung  
 25 und Imprägnation geeignet ist.

a) Rezeptur:

1 Eq. Polypropylenglykol MG 1000	500,0 g
2 Eq. Toluylendiisocyanat 80/20	174,0 g
20 ppm. Nitrobenzol	
30 1 Eq. 4-Hydroxybutylacrylat	144,2 g
(Butandiolmonoacrylat)	
4 Eq.	818,2 g
=====	

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
5 Pos. 4	<u>400,00 g</u>	Hexandioldiacrylat
	1000,00 g	
	=====	

b) Herstellungsvorschrift

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

Der Kolben ist ausgerüstet mit einem Kondensator (wassergekühlt), einem Rührwerk mit Patentstopfen, 15 der es erlaubt, während des Herstellungsvorganges den Kolben mit Stickstoff abzudecken (wegen der NCO/Wasser-Reaktion), sowie einem Thermometer für die Temperaturführung.

20 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 %

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

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

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

35

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.

5

Beispiel 3

Rezepturbeispiel für eine Emulsion:

1. 25,00 - 63,00 Teile Monomer und/oder Oligomer
2. 2,00 - 5,00 Teile äthoxyliertes Nonylphenol
- 10 3. 40,00 - 48,00 Teile deionisiertes Wasser
4. 0,01 - 0,30 Teile 1,2-Benzisothiazol-3-on
5. 0,05 - 0,500 Teile Polysiloxan

Die Teile beziehen sich auf das Gewicht.

15

- a) erreichte Teilchengröße  $\leq 1 \mu\text{m}$   
(durch Feinstverteilung der inneren Phase im Homogenisator)
- b) pH-Wert: 6 - 8
- 20 c) Aussehen: milchig-weiss
- d) Viskosität: 10 - 250 mPa.s
- e) Festkörpergehalt: 30 - 65 %

Beispiel 4

- 25 In einer Papiermaschine wird eine Papierbahn aus einer Cellulose mit einem Langfaseranteil von 80 % gebildet. In die Leimpresse der Papiermaschine wird zur Imprägnierung der Bahn eine wässrige Emulsion nach Beispiel 3 mit einem Monomerenanteil von 30 % eingefüllt. Die Papierbahn wird durch die Leimpresse geführt und imprägniert. Am Ende der Papiermaschine ist eine elektronische Strahlungshärtungsanlage aufgestellt, durch die die Papierbahn hindurchgeführt wird. Es entsteht ein imprägniertes Papier, das einen Harzgehalt von 21 %
- 30 aufweist und porös ist bei hoher Festigkeit. Der Berst-
- 35

**0041205**

- 19 -

druck liegt über 3 Atmosphären. Das Harz ist vollständig ausgehärtet.

A n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Herstellung von imprägnierten Papieren, insbesondere von porösen Papieren zur Weiterverarbeitung zu Filtern für Verbrennungsmaschinen und dergleichen, dadurch gekennzeichnet, daß in der Papiermaschine die Papierbahn einer Imprägnierung mit einer wässrigen Emulsion mindestens eines durch energiereiche Strahlung härtbaren Harzes und/oder Monomeren unterworfen wird und daß die imprägnierte Papierbahn anschließend einer elektronischen Strahlungshärtung unterzogen wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Emulsion einen Harz- und/oder Monomeranteil von über 15 bis 70 Gew.-% hat
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß wässrige Emulsionen von Harzen und/oder Monomeren auf der Basis von Acrylsäure und/oder Methacrylsäurestern mit Polyolen eingesetzt werden.
4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Harz und/oder Monomere in einer Menge von 10 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 20 Gew.-%, an dem Papier angelagert wird.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn aus einer überwiegend langfaserigen Cellulose besteht.
- 5 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Anteil der langfaserigen Cellulose über 90 % beträgt.
- 10 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose Baumwollcellulose ist.
- 15 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Cellulose einen niedrigen Mahlgrad von 13 bis 15 Schopper-Regler hat.
- 20 9. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Papierbahn nach der Strahlungshärtung in einzelne der Filtergröße entsprechende Blätter zerschnitten wird und daß die einzelnen Blätter gefaltet, mit einem Klebestrich an einem Rand versehen und verklebt werden.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

**0041205**

Nummer der Anmeldung

EP 81 10 3970

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 3)
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	betrifft Anspruch	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
X	<u>FR - A - 2 241 384 (COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE)</u> * Patentansprüche 1-4, 8, 11-14; Seite 2, Zeile 38 - Seite 4, Zeile 14 *	1,3	D 21 D 3/00
X	<u>FR - A - 1 359 241 (Z. HADNAGY.)</u> * Seite 1; Seite 2, linke Spalte, vier letzten Absätze und rechte Spalte, erster und fünfter Absatz; Beispiele 1,2,4 *	1,5,6	
	--		
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 3)
			D 21 D 3/00
			D 21 H 1/48
			3/02
	<u>DE - B - 1 031 118 (WIPAC DEVELOPMENT)</u> * Spalte 1, Zeilen 1-54 und Spalte 2, Zeilen 28-54; Figur 1; Spalte 4, Zeile 48 - Spalte 5, Zeile 33 *	1,9	
	--		
			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
<input checked="" type="checkbox"/>	Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.		
Recherchenort	Abschlußdatum der Recherche	Prüfer	
Den Haag	31-08-1981	NESTBY	