

12 **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21 Anmeldenummer: 81103078.2

51 Int. Cl.³: **D 06 M 15/52**
D 06 Q 1/04, H 01 Q 15/14

22 Anmeldetag: 24.04.81

30 Priorität: 06.05.80 DE 3017204

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
16.12.81 Patentblatt 81/50

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

71 Anmelder: **BAYER AG**
Zentralbereich Patente, Marken und Lizenzen
D-5090 Leverkusen 1, Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Ebneth, Harold, Dr.**
Berta-von-Suttner-Strasse 61
D-5090 Leverkusen(DE)

72 Erfinder: **Klipfel, Siegfried**
Weierstrasse 15
D-5090 Leverkusen(DE)

54 **Verfahren zur Beschichtung von Flächengebilden aus metallisierten Textilfasern und deren Verwendung für die Herstellung von Mikrowellen reflektierenden Gegenständen.**

57 Verfahren zur Erhöhung der Abriebfestigkeit und Wasserbeständigkeit von metallisierten textilen Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man das Flächengebilde mit
A) einem gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel gelösten Polyurethan-Reaktivsystem mit 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an freien Isocyanatgruppen sowie gegebenenfalls

B) vor der Aushärtung von A) mit einem weiteren an sich bekannten Beschichtungsmittel beschichtet und anschließend die Beschichtung in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls unter Erwärmen sowie unter Entfernung gegebenenfalls verwendeter Lösungsmittel, aushärtet.

EP 0 041 607 A2

BAYER AKTIENGESSELLSCHAFT
Zentralbereich
Patente, Marken und Lizenzen

5090 Leverkusen, Bayerwerk
Sft/bc/c

Verfahren zur Beschichtung von Flächengebilden aus
metallisierten Textilfasern und deren Verwendung für
die Herstellung von Mikrowellen reflektierenden Gegen-
ständen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur
Erhöhung der Abriebfestigkeit und Wasserbeständigkeit
von metallisierten textilen Flächengebilden durch Be-
schichtung mit einem freie Isocyanatgruppen enthal-
5 tenden Überzugsmittel sowie gegebenenfalls weiteren
Beschichtungsmitteln. Die so beschichteten Textilien
eignen sich insbesondere als Ausgangsmaterial für die
Herstellung von Objekten, welche mittels Radar geor-
tet werden können.

- 10 Das Aufbringen von dünnen Metallschichten auf die
Oberfläche von Kunststoffen ist bekannt und kann
nach mehreren in der Literatur beschriebenen Verfah-
ren erfolgen (s. z.B. "Kunststoff-Galvanisierungs-
Handbuch für Theorie und Praxis", Eugen-G.-Leuze-
15 Verlag, Saulgau 1973, und insbesondere für Textilfasern die DE-AS
27 43 768). Derartig metallisierte textile Flächen-
gebilde würden sich aufgrund ihres Reflexionsvermögens
für elektromagnetische Wellen hervorragend für die Her-
stellung von Gegenständen eignen, die wie beispiels-
20 weise Schwimmwesten oder Dächer von Seenotrettungs-

inseln, leicht mit Mikrowellen zu orten sein sollen. Bei Objekten dieser Art ist es aber erforderlich, die dünne Metallschicht, die sich auf der Oberfläche des textilen Flächengebildes befindet, gegen mechanischen Abrieb und gegen den Einfluß von Meerwasser durch eine geeignete Beschichtung zu schützen. Es stellte sich jedoch heraus, daß solche Beschichtungsmaterialien, welche wegen ihrer Durchlässigkeit gegenüber Radarwellen für diesen Zweck besonders geeignet wären, wie z.B. Naturkautschuk, PVC oder Polyvinylacetat, auf metallisierten textilen Oberflächen sehr schlechthaften. So liegt z.B. die Haftfestigkeit der Beschichtung bei einem mit vernetztem Polyvinylacetat kaschierten vernickelten Filamentgarn-Gewebe (gemäß Haftzugversuch nach DIN 53 357) nur bei etwa 1,5 bis 2 N.

Überraschenderweise wurde nun jedoch gefunden, daß die Haftfestigkeit solcher Kaschierungen ganz erheblich erhöht werden kann, wenn man auf das metallisierte textile Flächengebilde zunächst ein freie Isocyanatgruppen aufweisendes Beschichtungssystem aufbringt und vor dessen Aushärtung vorzugsweise eine weitere Schicht (insbesondere eine solche der o.g. Art) aufbringt. Weniger bevorzugt ist es, die gesamte Beschichtung auf Polyurethanbasis herzustellen, da dickere Polyurethanbeschichtungen zu einer Minderung des Reflexionsvermögens des metallisierten textilen Flächengebildes führen können.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Erhöhung der Abriebfestigkeit und Wasserbeständigkeit von metallisierten textilen Flächengebilden, welches

dadurch gekennzeichnet ist, daß man das Flächengebilde mit

- 5 A) einem gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel gelösten Polyurethan-Reaktivsystem mit 0,5 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an freien Isocyanatgruppen sowie gegebenenfalls
- B) vor der Aushärtung von A) mit einem weiteren an sich bekannten Beschichtungsmittel
- 10 beschichtet und anschließend die Beschichtung in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls unter Erwärmen sowie unter Entfernung gegebenenfalls verwendeter Lösungsmittel, aushärtet.

- 15 Das erfindungsgemäße Verfahren ist auf beliebige metallisierte textile Flächengebilde anwendbar. Bevorzugt sind jedoch, wie schon erwähnt, metallisierte Textilien gemäß DE-AS 27 43 768. Als Metalle kommen z.B. Nickel, Cobalt, Kupfer, Gold, Silber und Legierungen dieser Metalle untereinander oder mit weiteren Metallen,
- 20 z.B. Ni-Fe-Kombinationen, in Frage; erfindungsgemäß bevorzugt sind Nickel, Cobalt und Kupfer.

Für den in der ersten Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens auf das metallisierte Flächengebilde aufzubringenden, freie Isocyanatgruppen aufweisenden

Vorstrich kommen beispielsweise alle an sich bekannten sogenannten "Zweikomponenten-Polyurethane" in Frage. Es sind dies Reaktivsysteme, welche z.B. aus einem Isocyanatgruppen aufweisenden Voraddukt und einem geeigneten Kettenverlängerungsmittel (meist einem aromatischen Diamin) bestehen, welche getrennt oder gemeinsam, gegebenenfalls mit einem Lösungsmittel verdünnt, auf das Substrat aufgegossen oder aufgesprüht werden. Verfahren dieser Art werden beispielsweise
5 in den deutschen Patentschriften 838 826 und 872 268, der DE-AS 1 023 449, der DE-AS 1 240 656 (US-PS 3 281 396) sowie insbesondere in DE-AS 1 570 524 (US-PS 3 475 266), DE-AS 2 637 115 (US-PS 4 108 842) und DE-OS 2 826 232 sowie der dort zitierten Literatur beschrieben.
10
15

Umgekehrt ist es selbstverständlich auch möglich, Zweikomponenten-Polyurethane aus einem niedermolekularen Polyisocyanat und einem relativ hochmolekularen (Molekulargewicht ca. 2000 bis 50 000) Voraddukt aufzubauen, welches noch gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen, insbesondere Hydroxylgruppen, aufweist. Geeignete Ausgangskomponenten werden z.B. in der deutschen Patentschrift 957 294, in DE-AS 1 012 456 und DE-OS 2 221 756 (US-PS 3 904 796) beschrieben.
20

25 In manchen Fällen kann es zweckmäßig sein, Zweikomponenten-Polyurethansysteme einzusetzen, in welchen entweder die Polyisocyanatkomponente oder die gegenüber Isocyanat reaktive Komponente (im allgemeinen ein Polyamin) in an sich bekannter Weise so blockiert ist,

daß die Polyadditionsreaktion erst beim Erwärmen auf Temperaturen oberhalb ca. 100°C einsetzt. Beispiele hierfür sind mit üblichen Blockierungsmitteln (Phenolen, Lactamen und insbesondere Oximen) blockierte NCO-Vorpolymere, die gegebenenfalls organische Lösungsmittel enthalten und z.B. mit Polyaminen vernetzt werden können. Repräsentativ hierfür sind die in DE-OS 28 14 079 beschriebenen blockierten Präpolymeren. Ein Beispiel für den anderen erwähnten Typ von blockierten Zweikomponenten-Polyurethanen sind Mischungen aus NCO-Präpolymeren und einem Komplex aus Alkalihalogeniden und aromatischen Polyaminen, wie sie z.B. in US-PS 3 755 261 beschrieben werden.

Es ist auch möglich, im erfindungsgemäßen Verfahren Isocyanatgruppen aufweisende Voraddukte aus niedermolekularen Polyisocyanaten und gegenüber Isocyanaten reaktive Gruppen aufweisenden Verbindungen, wie sie den o.g. Druckschriften zu entnehmen sind, allein, also ohne Mitverwendung eines Vernetzungsmittels, einzusetzen. Dies ist insbesondere dann möglich, wenn man, wie es erfindungsgemäß bevorzugt ist, die freie Isocyanatgruppen aufweisende Beschichtungsmasse nur in einer Schichtdicke von maximal 0,1 mm als Vorstrich für eine zweite Beschichtung aus einem anderen Material aufträgt.

Wie schon mehrfach erwähnt, ist es erfindungsgemäß bevorzugt, vor der Aushärtung des freien Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethan-Reaktivsystems eine zweite Beschichtung auf Basis einer beliebigen an sich bekannten

Beschichtungsmasse aufzubringen. Es kommen hierfür neben natürlichem Kautschuk beliebige Kunststoffe in Frage, wie sie beispielsweise in DE-OS 23 48 662 beschrieben werden. Wegen ihrer hohen Durchlässigkeit für Mikrowellen sind dabei Beschichtungen aus Naturkautschuk, Weich-PVC und Polyvinylacetat bzw. Copolymerisaten aus Ethylen und Vinylacetat besonders bevorzugt, während Polyurethanschichten häufig weniger geeignet sind, da sie im allgemeinen gerade im Bereich der Wellenlänge des Schiffsradars (ca. 9,4 GHz) elektromagnetische Wellen - insbesondere bei dickeren Beschichtungen - absorbieren. Die für die zweite Stufe des erfindungsgemäßen Verfahrens besonders geeigneten Polymerisate von Vinylacetat und Copolymerisate von Vinylacetat mit bis zu 70 Gew.-% (bezogen auf Polymer) Ethylen sind an sich bekannt. Sie werden entweder in Form vernetzter wäßriger Dispersionen oder vorzugsweise in noch nicht vernetzter Form eingesetzt und gleichzeitig oder anschließend an die Aushärtung des Vorstrichs mittels geeigneter Vernetzungsmittel, z.B. durch Einwirkung von Peroxiden, Percarbonaten oder besonders bevorzugt β -Strahlung, ausgehärtet. Verfahren dieser Art werden z.B. in den deutschen Patentschriften 1 116 394, 1 136 485, 1 181 404, 1 206 848, 1 222 887, 1 495 767 und 1 669 151, in DE-AS 1 237 311 sowie in den deutschen Offenlegungsschriften 1 769 698 und 2 314 515 beschrieben. Selbstverständlich ist es auch möglich, Polymerisate bzw. Copolymerisate auf Basis von Vinylacetat einzusetzen, welche teilweise verseift sind, was infolge

der dann möglichen Reaktion mit den freien Isocyanatgruppen des Vorstrichs zu einer extrem guten Haftung zwischen Beschichtung und zu beschichtendem metallisiertem Textil führt.

- 5 Nach dem Auftragen des Isocyanatgruppen aufweisenden Polyurethan-Reaktivsystems sowie gegebenenfalls einer weiteren Beschichtungsmasse wird die Beschichtung in an sich bekannter Weise ausgehärtet, vorzugsweise indem man das beschichtete metallisierte Textil durch
10 einen Wärmekanal führt, wobei die Isocyanatgruppen mit dem Vernetzer oder mit Feuchtigkeit abreagieren und gleichzeitig gegebenenfalls mitverwendete Lösungsmittel verdampft werden. Gleichzeitig oder anschließend kann im Falle der Verwendung einer Beschichtung auf
15 Basis von Vinylacetatpolymerisaten oder -copolymerisaten diese durch Einwirkung von Strahlung, z.B. β -Strahlung vernetzt werden.

Die folgenden Beispiele erläutern das erfindungsgemäße Verfahren. Wenn nicht anders vermerkt, sind Mengenangaben als Gewichtsteile bzw. Gewichtsprozente zu verstehen.
20

Das in den Beispielen verwendete metallisierte textile Flächengebilde wurde nach folgender allgemeiner Arbeitsvorschrift erhalten:

Ein 100 %-Polyacrylnitril-Filamentgarngewebe folgender textiltechnischer Konstruktion:

Kette und Schuß: 238 dtex (effektiv) aus dtex 220 f
96 Z 150, 38,5 Kettfäden/cm und 27
5 Schußfäden/cm;
Bindung: Köper 2/2;
Gewicht: 155 g/m²;

- wird bei Raumtemperatur in ein salzsaures Bad ($\text{pH} \leq 1$) einer kolloidalen Palladiumlösung gemäß DE-AS 1 197 720
10 eingetaucht. Nach Verweilen unter leichter Warenbewegung bis etwa 2 Minuten wird das Gut entnommen, mit Wasser bei Raumtemperatur gespült und dann etwa 1,5 Minuten in 5 %ige Natronlauge bei Raumtemperatur gelegt. Danach spült man bei Raumtemperatur mit Wasser
15 ca. 30 Sekunden lang und trägt das Gewebe bei Raumtemperatur in eine Lösung, bestehend aus 0,2 Mol/l Nickel-II-chlorid, 0,9 Mol/l Ammoniumhydroxid und 0,2 Mol/l Natriumhypophosphit ein, in die man soviel Ammoniak einleitet, daß der pH-Wert bei 20°C 9,4 beträgt. Be-
20 reits nach 10 Sekunden beginnt sich die Probe dunkel unter Nickelabscheidung zu verfärben. Nach 20 Sekunden schwimmt die Probe unter Wasserstoffgasentwicklung nach oben und ist bereits vollständig mit Nickel bedeckt.
- 25 Man läßt die Probe etwa 20 Minuten im Metallsalzbad, entnimmt, spült und trocknet. Innerhalb dieser 20 Minuten hat die Probe etwa 40 Gew.-% Nickelmetall aufgenommen.

Das metallisierte Filamentgarngewebe zeigte die in
Tabelle 1 angegebenen Werte der Mikrowellenreflexion
bzw. Absorption in Transmission, gemessen nach einem
Meßverfahren, das beispielsweise in H. Groll, Mikro-
wellentechnik, F.Vieweg & Sohn, Braunschweig, 1969, S.
353 ff, beschrieben ist. Der Reflexionsverlust ist in
dB angegeben. Zur Eliminierung des Effekts stehender
Wellen im Bereich vor dem Meßobjekt (Grenzflächenre-
flexion) wurde eine breitbandig frequenzmodulierte
Strahlung konstanter Leistung, z.B. 1 bis 1,5 GHz usw.
verwendet.

Tabelle 1

GHz	1-1,5		2-2,4		7-8		11-12		35-36	
	T	R	T	R	T	R	T	R	T	R
dB	35 (37)	0,15	35 (38)	0,15	32 (33)	0,1	32 (33)	0,4	27 (30)	2,4

Werte in Klammern: Probe um 90° gedreht

T = Absorption in Transmission, gemessen in dB(dezibel)

R = Reflexionsverlust, gemessen in dB(dezibel)

Beispiel 1

Das vernickelte Filamentgarngewebe wird nun mit einer Mischung aus 100 g einer 30 %igen Lösung in Ethylacetat eines hydroxylgruppenhaltigen Vorpolymeren (aus 80 Teilen
5 Hexandiol/Adipinsäurepolyester vom Molekulargewicht 800 und 20 Teilen eines Isomerengemisches aus 65 % 2,4- und 35 % 2,6-Toluylendiisocyanat) und 50 g einer 75 %igen Lösung in Ethylacetat eines Triisocyanats aus 3 Mol
10 2,4- Toluylendiisocyanat und 1 Mol Trimethylpropan und 50 g einer 10 %igen Lösung von Titan-tetrabutylat in Ethylacetat als Beschleuniger in einer Schichtdicke von ca. 1 mm bestrichen.

Nach Ende der chemischen Reaktion werden in Anlehnung an DIN 53 357 170 mm lange und 15 mm breite Streifen
15 aus dem kaschierten vernickelten Gewebe entnommen und dem Haft-Zug-Versuch unterworfen.

Bei einem Normklima von 23°C/50 % rel. Feuchte, einem Vorschub von 200 mm/min und einem Abzugswinkel von 90° wurde eine Haft-Zugfestigkeit von 11 bis 12 /N/ gefun-
20 den.

Beispiel 2

Ein wie oben beschrieben vernickeltes Polyacrylnitril-filamentgarngewebe wird mit dem in Beispiel 1 verwendeten isocyanathaltigen Vorstrich in einer Dicke
25 von ca. 0,05 mm bestrichen und anschließend mit 1 mm einer Weich-PVC-Schicht kaschiert.

Die Weich-PVC-Schicht besteht aus 50 Teilen Emulsions-PVC, 50 Teilen Weichmacher (Dioctylphthalat) und handelsüblichen Stabilisatoren, wie sie allgemein in der Praxis bekannt sind.

- 5 Nach Ausgelieren der Weich-PVC-Schicht im Wärmeofen bei ca. 130°C werden aus dem kaschierten, metallisierten Gewebe Probestreifen, in den Abmessungen 170 mm lang und 15 mm breit, entnommen und in Anlehnung an DIN 53 357 die Haft-Zugfestigkeit der aufkaschierten PVC-Schicht gemessen.
- 10

Bei einem Normklima von 23°C/50 % rel. Feuchte, einem Vorschub von 200 mm/min und einem Abzugswinkel von 90° wurde eine Haft-Zugfestigkeit von 10 [N] gefunden.

- 15 Das gleiche vernickelte Gewebe, mit der gleichen Weich-PVC-Schicht kaschiert, jedoch ohne den isocyanathaltigen Vorstrich, zeigte eine Haftzugfestigkeit unter den gleichen Bedingungen von 1,5 [N].

Beispiel 3

- 20 Ein nach der obigen Arbeitsvorschrift vernickeltes Polyacrylnitrilfilamentgarngewebe wird mit dem in Beispiel 1 beschriebenen isocyanathaltigen Vorstrich in einer Schichtdicke von ca. 0,05 mm bestrichen und anschließend mit einer ca. 1 mm dicken, orange eingefärbten, nicht vernetzten Polyvinylacetatschicht versehen. Nach
- 25 dem Aushärten des Vorstrichs bei ca. 130°C im Wärmeofen wird die PVA-Schicht dann physikalisch durch Einwir-

kung von Strahlung (vorzugsweise β -Strahlung), vernetzt.

5 Nach Vernetzung der PVA-Schicht werden aus dem kaschier-
ten, orange eingefärbten metallisierten Gewebe Probe-
streifen, in den Abmessungen 170 mm lang und 15 mm
breit, entnommen und in Anlehnung an DIN 53 357
die Haft-Zugfestigkeit der aufkaschierten PVA-Schicht
gemessen.

10 Bei einem Normklima von 23°C/50 % rel. Feuchte, einem
Vorschub von 200 mm/min und einem Abzugswinkel von 90°
wurde eine Haft-Zugfestigkeit von 12 /N/ gefunden.

15 Das gleiche vernickelte Gewebe mit einer vernetzten
PVA-Schicht kaschiert, jedoch ohne isocyanathaltigen
Vorstrich, zeigte eine Haftzugfestigkeit unter den
gleichen Bedingungen von 1,9 /N/.

Das beschichtete Gewebe zeigt folgendes Absorptions-
verhalten im Mikrowellenbereich:

Tabelle 2

GHz	1-1,5		2-2,4		7-8		11-12		35-36	
	T	R	T	R	T	R	T	R	T	R
dB	42 (43)	0,1	38 (39)	0,1	36 (37)	0,1	36 (37)	0,4 (0,5)	33	1,8 (2)

Werte in Klammern: Probe um 90° gedreht

Sehr ähnliche Ergebnisse werden erhalten, wenn man zur Beschichtung des mit dem isocyanatgruppenhaltigen Vorstrich versehenen Gewebes anstelle von Polyvinylacetat ein Copolymerisat aus 55 Teilen Ethylen und 45
5 Teilen Vinylacetat einsetzt und dieses anschließend mit β -Strahlen oder chemisch, z.B. mit Peroxid, vernetzt.

Patentansprüche

- 1) Verfahren zur Erhöhung der Abriebfestigkeit und Wasserbeständigkeit von metallisierten textilen Flächengebilden, dadurch gekennzeichnet, daß man
5 das Flächengebilde mit
A) einem gegebenenfalls in einem organischen Lösungsmittel gelösten Polyurethan-Reaktivsystem mit 0,5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Feststoff, an freien Isocyanatgruppen sowie gegebenenfalls
10 B) vor der Aushärtung von A) mit einem weiteren an sich bekannten Beschichtungsmittel beschichtet und anschließend die Beschichtung in an sich bekannter Weise, gegebenenfalls unter Erwärmen sowie unter Entfernung gegebenenfalls
15 verwendeter Lösungsmittel, aushärtet.
- 2) Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung A) mittels eines Polyurethan-Reaktivsystems mit 1 bis 10 Gew.-% an freien Isocyanatgruppen hergestellt wird.
- 20 3) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Reaktivsystem aus einem Vorpolymeren mit freien Isocyanatgruppen sowie gegebenenfalls einem Polyamin und/oder einem Polyol als Vernetzer besteht.
- 25 4) Verfahren nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Reaktivsystem aus einem Polyisocyanat und einem freie Hydroxylgruppen aufweisenden Vorpolymeren besteht.

- 5) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Isocyanatgruppen des Polyurethan-Reaktivsystems blockiert sind.
- 5 6) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Reaktivsystem einen Vernetzer mit blockierten Aminogruppen enthält.
- 10 7) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyurethan-Reaktivsystem als Vorstrich in einer Schichtdicke von maximal 0,1 mm aufgetragen wird.
- 15 8) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Beschichtung B) ein Polymeres aus der Gruppe Naturkautschuk, PVC, Polyvinylacetat und Copolymere von Ethylen und Vinylacetat eingesetzt wird.
- 9) Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung B) vernetzt wird.
- 20 10) Verwendung von gemäß Ansprüchen 1 bis 9 hergestellten, beschichteten, metallisierten, textilen Flächengebilden zur Herstellung von mit Mikrowellen zu ortenden Objekten.