

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

0 144 718

A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: **84113120.4**

(51)

Int. Cl.⁴: **D 04 H 1/64**

(22)

Anmeldetag: **31.10.84**

(30)

Priorität: **04.11.83 DE 3339899**

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
19.06.85 Patentblatt 85/25

(84)

Benannte Vertragsstaaten:
CH DE FR GB IT LI

(71)

Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**
Postfach 80 03 20
D-6230 Frankfurt am Main 80(DE)

(72)

Erfinder: **Teschner, Eckart**
Am Sonnenhang 10
D-6274 Hünstetten 5(DE)

(72)

Erfinder: **Sattelmeyer, Richard, Dr.**
Gabelsbornstrasse 32
D-6200 Wiesbaden(DE)

(54)

Verwendung von Bindemitteln auf Basis von härtbaren Phenolharzen zur Bindung von faserigen Materialien für die Herstellung von Vliesen.

(57)

Verwendung von pulverförmigen Bindemitteln auf Basis von härtbaren Phenolharzen, Härtungsmitteln, anorganischen Zusatzstoffen und gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen zur Bindung von faserigen Materialien für die Herstellung von Vliesen, wobei die Bindemittel als anorganische Zusatzstoffe Ruß und/oder Metallpulver und/oder Graphit in einer Menge von 0,3 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkomposition, enthalten. Durch diesen Zusatz werden die Verarbeitungseigenschaften der Bindemittel verbessert.

EP 0 144 718 A2

Verwendung von Bindemitteln auf Basis von härtbaren Phenolharzen zur Bindung von faserigen Materialien für die Herstellung von Vliesen

Es sind Verfahren zur Bindung von faserigen Materialien, insbesondere von Textilfasern, zur Herstellung von Vliesen und daraus gefertigten Isolier- oder Polstermatten sowie Formteilen bekannt, die darauf beruhen, daß härtbare

5 Phenolharze vom Novolakttyp mit Härtungsmitteln (worunter Methylolgruppen enthaltende oder Methylengruppen abgebende Verbindungen, insbesondere Hexamethylentetramin, verstanden werden) in der Form von feinen Pulvern mit den Fasern vermischt und dann durch Wärmeeinwirkung bei Temperaturen über 120°C gehärtet werden. Die Bindemittel können

10 außer Harz und Härtungsmittel noch Pigmente und weitere übliche Zusatzstoffe wie Verarbeitungshilfsmittel, anorganische Füllstoffe, Wachse, Metallsalze (z.B. Aluminiumstearat) enthalten. Zur Bindung der Staubanteile können

15 die Pulver mit geringen Mengen von Mineralölen eingesprüht sein.

Mit den heute für den genannten Anwendungszweck verwendeten Bindemittelsystemen treten dadurch Schwierigkeiten auf,

20 daß sie bei der Förderung in den Fabrikationsanlagen nicht ausreichend fließfähig sind, sich dabei zu dicken Schichten aufbauen und sich somit nicht gleichmäßig in die Dosiervorrichtung transportieren lassen. Ein weiteres Problem tritt in der Dosiervorrichtung auf, weil das ungleichmäßige

25 Fließverhalten zu Über- und Underdosierung des Bindemittels auf dem Fasermaterial führt. Da vor allem die Underdosierung, die zu verringerter Festigkeit der Endprodukte führt, vermieden werden muß, ist man zur Überdosierung gezwungen, was sich hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit ungünstig aus-

30 wirkt. Daneben werden die Fördervorrichtungen im Laufe der Produktion durch das Verbacken des Bindemittels und das Zusetzen der Aggregate unwirksam und müssen gereinigt wer-

den, so daß ein mehrstündiger Produktionsstillstand in häufigen (u.U. täglichen) Zeitintervallen eintritt.

Die durch diese Schwierigkeiten bedingte ungleichmäßige Beaufschlagung der Fasern mit dem Bindemittel bringt

- 5 Probleme bei der Herstellung der Vliese mit sich, da der Faser-Bindemittel-Strom an den Wänden der Anlagen zum Stocken neigt und kein einwandfreies Wirrvlies entsteht. Bei der nachfolgenden thermischen Aushärtung können negative Erscheinungen in der Weise auftreten, daß die bindemittel-
- 10 reichen Faserzonen an den Fördereinrichtungen ankleben, während die bindemittelarmen keine ausreichende Festigkeit im Endprodukt ergeben.

Somit wird immer wieder die Forderung gestellt, daß die Bindemittel

- 15 nicht nur so fein sind, daß sie gut in die Faserzwischenräume eindringen, sondern in den Verarbeitungsanlagen problemlos gefördert werden können, gut dosierbar sind und somit auf und in dem Fasermaterial gut verteilt werden können.

- 20 Der Zusatz von Ruß zu hitzhärtbaren Harzen ist schon aus der DE-B-1167004 bekannt. Allerdings wird hier der Ruß einer Tränkmasse zugesetzt, mit der Gewebeschichten zuerst imprägniert und anschließend zu Gewebepreßstoffen verarbeitet werden. Durch den Rußzusatz werden einige mechanische Eigen-
- 25 schaften, d.h. Fertigeigenschaften der Gewebepreßstoffe verbessert. Ein Hinweis auf die Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften speziell von pulverförmigen Bindemitteln durch Zusatz der in der vorliegenden Erfindung genannten anorganischen Stoffe wird in diesem Stand der Technik nicht gegeben.

- 30 Diese Schwierigkeiten werden durch die Erfindung behoben, die zur Bindung von faserigen Materialien die Verwendung von pulverförmigen Bindemitteln vorsieht, die außer den bisher üblichen Bestandteilen wie härtbaren Phenolharzen, Härtungsmitteln
- 35 und gegebenenfalls anderen üblichen Zusatzstoffen als weitere Komponenten Ruß und/oder Metallpulver und/oder Graphit in einer Menge von höchstens 40 Gew.%, bezogen auf die Gesamtkomposition, enthalten. Der Gewichtsanteil dieser Komponenten kann z.B. 0,3 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 25 Gew.-%, insbe-

sondere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkomposition, betragen. Die dieser Zusammensetzung entsprechenden Bindemittel bleiben selbst in dünner Schicht nicht an den Behältnissen hängen, vermindern die Staubentwicklung ganz erheblich, lassen sich gut auf Transportbändern fördern, ohne daß es zum Anbacken kommt, verteilen sich gut und gleichmäßig zwischen den zu bindenden Fasern und haben eine kaum merkbare Tendenz, die Dosiervorrichtungen zuzusetzen. Eine negative Beeinträchtigung der Eigenschaften der erhaltenen Endprodukte ist nicht gegeben.

Geeignete Novolak-Harze sind z.B. solche, die aus Phenol, mehrwertigen Ein- oder Mehrkernphenolen wie Resorcin, Bisphenolen, z.B. Diphenylolpropan und/oder Diphenylolmethan, oder mit einer Kohlenwasserstoffgruppe substituierten ein- oder mehrwertigen Phenolen wie Alkyl- oder Aralkylphenolen mit z.B. 1 bis 20, vorzugsweise 4 bis 18 C-Atomen im Substituenten wie tert.-Butylphenol, Octylphenol, Nonylphenol, Nierenbaum-(Cashew-)Nußschalenöl aufgebaut sind. Als Härtungsmittel werden übliche methylolegruppenhaltige oder Methylengruppen abgebende Verbindungen eingesetzt, wobei Paraformaldehyd und insbesondere Hexamethylenetetramin in der Praxis am gebräuchlichsten sind. Die zur Härtung erforderlichen optimalen Mengen Härtungsmittel müssen im Prinzip in Vorversuchen ermittelt werden und liegen im allgemeinen zwischen 2 und 20, vorzugsweise von 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Novolak.

Als Zusätze sind z.B. die auf dem Markt befindlichen Rußsorten sowie feinpulverisierten Metalle bzw. Legierungen wie Eisen, Kupfer, Aluminium, Messing, Bronze u.ä. geeignet. Als Graphit kann das aus natürlichem Vorkommen oder durch synthetische Verfahren gewonnene Material verwendet werden. Die Teilchengröße sollte hierbei nicht zu groß sein und der Prozentsatz des Anteils mit einer Teilchengröße unter 0,2 mm 80 % nicht unterschreiten.

Das Bindemittelsystem kann je nach den praktischen Erfordernissen durch weitere Komponenten modifiziert werden,

wodurch sich verschiedene Eigenschaften bei der Verarbeitung und beim Endprodukt verbessern lassen. Hierzu können z.B. Natur- und Kunstharze z.B. für die Anpassung des Schmelzverhaltens dienen. Als Naturharz kann z.B. Kolophonium der verschiedensten Qualitäten, Tallharz, Balsamharz, Dammarharz und Kopalharz eingesetzt werden, während als Kunstharze mit Phenolharz modifizierte Kolophoniumharze, Terpenphenolharze, Polyterpenharze, Kohlenwasserstoffharze, mit Maleinsäure und/oder Acrylsäure modifizierte Kolophoniumharze und Epoxidharze oder Kombinationen davon geeignet sind. Harze mit ausreichend hohen Säurezahlen (über 70) wie Kolophonium oder darauf basierende Kunstharze können auch für eine katalytische Beschleunigung der Härtung herangezogen werden, ferner auch Mono- und/oder Polycarbonsäuren wie Benzoesäure, Maleinsäure, Fumarsäure und/oder Adipinsäure.

Weiterhin können Paraffine oder Wachse auf natürlicher Basis wie Karnaubawachs und Montanwachse oder solche auf synthetischer Basis wie Polyäthylenwachse und/oder Metallsalze längerkettiger Fettsäuren wie Calcium- oder Aluminiumstearat verwendet werden.

Als weitere Modifizierungsmittel können übliche anorganische Zusätze wie Kaolin, Gesteinsmehle oder auch Calciumborat zur Erzielung bestimmter gewünschter Eigenschaften wie Verminderung der Entflammbarkeit oder Anhebung der thermischen Beständigkeit dienen. Auch können geringe Zusätze von natürlichen, mineralischen und/oder synthetischen Ölen oder entsprechende Gemische zur Verminderung der Staubentwicklung Verwendung finden.

Die Herstellung des Bindemittelsystems erfolgt in üblichen Mischaggregaten für die Herstellung von pulverförmigen Gemischen, wobei die einzelnen Komponenten in der erforderlichen Teilchengröße in den Mischer dosiert werden.

B e i s p i e l

Zusammensetzung, Ggw. Teile	1	2	3	4	5	Vergleich 1	Vergleich 2
Novolak A	71	75	82	83	-	89	-
Novolak B	-	-	-	-	84	-	88
Hexamethylentetramin	7,5	8	9	8	9	8	8
Calciumborat	15	10	-	-	-	-	-
Hartparaffin	-	-	-	-	2	-	2
Aluminiumstearat	3	1,5	1	-	2	1	2
Karnaubawachs	-	2,5	2	3	-	2	-
Polyäthylen-Wachs	1	-	-	-	-	-	-
Aluminiumpulver ⁺	-	3	-	1	-	-	-
Messingpulver ⁺	2,5	-	-	-	-	-	-
Ruß ⁺	-	-	4	-	3	-	-
Graphit, synthetisch ⁺	-	-	-	5	-	-	-
Anlagerung nach Verwirbelung in mg/dm ² auf Glas Aluminium Cr-Ni-Stahl	15 40 20	80 20 10	30 0 10	20 10 10	15 0 10	510 870 650	530 1090 880

+) Teilchengröße: Mehr als 80 % unter 0,2 mm

Novolak A wurde durch Kondensation von Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:0,73 in Gegenwart von 0,02 Mol Oxalsäure je Mol Phenol als Katalysator in üblicher Weise mittels 37%-iger wäßriger Formaldehydlösung und anschliessender 5 Abdestillation der flüchtigen Anteile erhalten. Schmelzpunkt 73°C.

Anschliessend erfolgte eine Vermahlung derart, daß wenigstens 90% eine Teilchengröße unter 80µm haben.

10 Novolak B wurde durch Kondensation von Phenol und Kresol einerseits und Formaldehyd im Molverhältnis 1:0,25:1 in Gegenwart von 0,01 Mol H_3PO_4 (eingesetzt als 80%-ige Säure) je Mol Phenol hergestellt, wie es für Novolak A beschrieben ist. Schmelzpunkt 81°C.

15 Schmelzpunkt 81°C.

Die Vermahlung erfolgte wie für Novolak A zur gleichen Teilchengröße.

Diskussion der Ergebnisse:

20 Die Versuche zeigen, daß bei konventionellen Harzsystemen im dynamischen Feld eine starke Anlagerung an den mit dem Harz in Berührung kommenden Grenzflächen erfolgt, insbesondere an den beim Maschinenbau üblichen Baumaterialien wie Metallen und Glasfenstern, aber auch Kunststoffen. Die mit den erfindungs- 25 gemäßen Zusätzen ausgestatteten Systeme zeigen dagegen nicht nur eine drastische Verminderung des Anbackens sie vermögen sogar anhaftende Schichten von konventionellen Harzsystemen nachträglich "abzuspülen", sofern diese Schichten noch nicht angesintert oder anderweitig festgebacken sind.

PATENTANSPRÜCHE:

HOE 83/F 229

1. Verwendung von pulverförmigen Bindemitteln auf Basis von
härtbaren Phenolharzen, Härtungsmitteln, anorganischen Zusatzstoffen
und gegebenenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen zur
Bindung von faserigen Materialien für die Herstellung von
5 Vliesen, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittel als
anorganische Zusatzstoffe Ruß und/oder Metallpulver und/
oder Graphit in einer Menge von 0,3 bis 40 Gew.-%, be-
zogen auf die Gesamtkomposition, enthalten.
- 10
2. Ausführungsform gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeich-
net, daß das Härtungsmittel in einer Menge von 2 bis 20,
vorzugsweise 5 bis 15 Gew.-%, bezogen auf Novolak, ver-
15 wendet wird.
3. Ausführungsform nach Anspruch 1 oder 2, dadurch ge-
kennzeichnet, daß der Anteil der anorganischen
Zusatzstoffe im Bindemittel 0,5 bis 25 Gew.-%, insbeson-
20 dere 1 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtkomposition,
beträgt..