

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 254 807 B1**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag der Patentschrift: **21.10.92**

(51) Int. Cl.⁵: **D04H 1/64, C09J 163/00**

(21) Anmeldenummer: **87105254.4**

(22) Anmeldetag: **09.04.87**

(54) **Verfahren zur Herstellung von Textilvliesstoffen.**

(30) Priorität: **28.07.86 DE 3625443**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
03.02.88 Patentblatt 88/05

(45) Bekanntmachung des Hinweises auf die
Patenterteilung:
21.10.92 Patentblatt 92/43

(84) Benannte Vertragsstaaten:
CH DE ES FR GB IT LI SE

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 076 429 DE-A- 2 426 329
GB-A- 1 168 778 GB-A- 1 397 665
US-A- 3 207 652 US-A- 4 424 300

(73) Patentinhaber: **RÜTGERSWERKE AKTIENGE-
SELLSCHAFT**
Mainzer Landstrasse 217
W-6000 Frankfurt am Main 1(DE)

(72) Erfinder: **Jellinek, Karl, Dr.**
Mörikeweg 1
W-5860 Iserlohn(DE)
Erfinder: **Gardziella, Arno, Dr.**
Rüdinghauser Berg 4
W-5810 Witten-Rüdinghausen(DE)
Erfinder: **Schwieger, Karl-Heinz, Dr.**
An der Stennert 43
W-5860 Iserlohn(DE)
Erfinder: **Adolphs, Peter, Dr.**
Tellenkamp 2
W-5750 Menden-Halingen(DE)
Erfinder: **Suren, Josef**
Kirchweg 23
W-4798 Wünnenberg Haaren(DE)

EP 0 254 807 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von harzgebundenen Vliesstoffen, deren Faservliese aus organischen Fasern, wie Wolle, Baumwolle, Zellwolle, Polyester- oder Acrylfasern bestehen. Ein Großteil des hier verwendeten Fasermaterials wird über einen Reißprozeß aus Textilabfällen gewonnen.

Diese Textilvliesstoffe haben sich als Polster- und Dämmstoffe seit vielen Jahren auf verschiedenen Anwendungsgebieten bestens bewährt, insbesondere haben sie auch Eingang in den Automobilbau gefunden. Hier ist es vor allem die hohe Schallabsorptionsfähigkeit, die sie in zunehmendem Maße Verwendung finden lassen. Das gilt nicht nur für den Automobilbau, sondern im Zeichen des wachsenden Umweltschutzes für viele andere Maschinenausrüstungen und Aggregate.

Für die Produktion der Faservliese lassen sich alle gebräuchlichen Produktionstechniken einsetzen. Bevorzugt wird die aerodynamische Vliesbildung angewendet. Das vorgeöffnete Fasermaterial wird weiter zerteilt, von einem Luftstrom erfaßt, transportiert und auf einer Lochsiebwalze laufend zum Vlies abgelegt. Das Bindemittel wird in Pulverform über Walzen, Vibrationsrinnen oder ähnlichen Dosiereinrichtungen in das Vlies eingestreut. In einem nachgeschalteten, geschlossenen System muß durch Verwirbelung für eine intensive und gleichmäßige Verteilung des Bindemittels im Vliesmaterial gesorgt werden. Anschließend wird das jetzt bindemittelhaltige Fasergut unter Saugwirkung wieder auf den Querschnitt der Faserbahn in einen zwischen Saugwalzen gebildeten Spalt zusammengeführt und erneut zum Vlies abgelegt.

Die Härtung der Bindemittel und damit die endgültige Verfestigung der Faservliese zum Vliesstoff kann ebenfalls nach verschiedenen Techniken vorgenommen werden. Vorzugsweise wird das Vlies kontinuierlich zwischen zwei Drahtgewebe-Bändern durch einen langen Härtungskanal gefahren, in dem mittels Heißluft von 160 bis 220 °C, die durch das Vlies gesaugt bzw. geblasen wird, die Aushärtung erfolgt. Dieses Verfahren liefert bahn- und plattenförmige Vliesstoffe.

Eine weitere Möglichkeit zur Verfestigung der Faservliese besteht in der Aushärtung der Bindemittel durch Heißverpressung, die insbesondere zu Herstellung von stärker verdichteten Platten und Formteilen angewendet wird. Dazu wird das Vlies im Härtungskanal bei wesentlich niedrigeren Temperaturen nur vorgetrocknet und vorgehärtet und das Material anschließend in Heißpressen entsprechend verformt.

Die so erhaltenen Textilvliesstoffe haben die unangenehme Eigenschaft, daß sie gelegentlich, vor allem nach Einwirkung erhöhter Temperaturen (30 bis 60 °C) und Feuchtigkeit, einen störenden Amingeruch verbreiten, der vom Härtungsmittel (Hexamethylentetramin) bzw. dessen aminischen Zersetzungsprodukten herrührt.

Gemäß EP-A-76 429 wird dieses Problem dadurch gelöst, daß vor der Hitzebehandlung auf die Oberfläche des Vlieses eine bei Hitze Ammoniak abspaltende Substanz, insbesondere Harnstoff, aufgebracht wird. Abgesehen von dem zusätzlichen Arbeitsgang des Aufbringens des Harnstoffs ist dieses Verfahren in seiner Wirkung äußerst begrenzt.

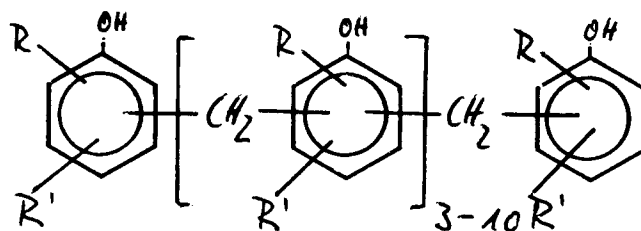
Es ist die Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein einfaches Verfahren zur Herstellung phenolharzgebundener Vliesstoffe bereitzustellen, bei dem hochwertige Produkte entstehen, die bei Gebrauch keinen vom Bindemittel herrührenden Amingeruch oder keine anderen störenden Geruchsmerkmale aufweisen.

Die Lösung der Aufgabe erfolgt durch ein Verfahren gemäß der Ansprüche 1 bis 8.

Es wurde gefunden, daß auch bei längerer Feuchtigkeitseinwirkung die Bildung von geruchsbelästigenden Aminoverbindungen in phenolharzgebundenen Textilvliesstoffen unterbleibt, wenn diese Textilvliesstoffe mittels eines Bindemittels hergestellt werden, das aus einem pulverförmigen Gemisch aus einem nicht wärmereaktiven Phenolharz, einem oder mehreren wärmereaktiven Kondensationsprodukten aus der Gruppe der Phenol-, Amino- oder Epoxidharze und gegebenenfalls einem Härtungsbeschleuniger besteht.

Andererseits haben die so hergestellten Textil-Vliesstoffe ein ausreichendes Festigkeitsniveau und ein thermisches Verhalten, wie sie von den bislang üblichen mit Novolak und Hexamethylentetramin gebundenen Vliesstoffen bekannt und geschätzt sind. Dies ist insofern überraschend, als man bisher davon ausgegangen ist, daß man zur Erzielung eines ausreichenden Festigkeitsniveaus größere Mengen von Hexamethylentetramin als Härter für Novolake benötigt.

Die erfindungsgemäß verwendeten Bindemittel sind ein Gemisch aus zumindest zwei pulverförmigen Harzen, einem nicht wärmereaktiven Phenolharz und einem wärmereaktiven Harz. Das nicht wärmereaktive Harz ist ein im sauren Medium kondensiertes Phenolharz der allgemeinen Formel



wobei R und R' gleich oder verschieden sind und Wasserstoff oder eine Alkylkette mit 1 bis 9 C-Atomen bedeuten.

15 Ausgangsprodukte sind Phenol, Kresole, Xylenole oder längerkettige Alkylphenole, die mit Formaldehyd oder einer unter Kondensationsbedingungen Formaldehyd abspaltenden Verbindung im sauren Medium kondensiert werden, wobei das Phenol/Formaldehydverhältnis im Bereich von 1:0,6 bis 1:0,9 liegt.

Die wärmereaktiven Harze, die einzeln oder kombiniert eingesetzt werden können, können drei verschiedenen Gruppen entstammen: den Phenol-, Amino- und den Epoxidharzen.

20 Das nicht wärmereaktive Phenolharz wird mit einem oder mehreren dieser wärmereaktiven Kondensationsprodukte im Gewichtsverhältnis von 30 : 70 bis 90 : 10 vermischt und diese Mischung als Bindemittel eingesetzt.

Wärmereaktive Phenolharze sind Reaktionsprodukte aus der alkalischen Kondensation einer phenolischen Komponente mit Formaldehyd oder einer unter Kondensationsbedingung Formaldehyd abspaltenden Verbindung. Als phenolische Komponente können ein- oder mehrkernige Phenole oder Gemische der genannten Verbindungsklassen eingesetzt werden, und zwar sowohl ein- als auch mehrkernige Phenole.

Beispiele hierfür sind das Phenol selbst, sowie dessen alkyl-substituierte Homologe, wie o-, m- oder p-Kresol, Xylole oder höher alkylierte Phenole, außerdem halogensubstituierte Phenole wie Chlor- oder Bromphenol und mehrwertige Phenole wie Resorcin oder Brenzkatechin, sowie mehrkernige Phenole wie 30 Naphthole, Bisphenol A oder Bisphenol F.

Die phenolischen Komponenten und Formaldehyd werden bevorzugt im molaren Verhältnis 1 : 1,0 bis 1 : 4,0 eingesetzt.

Die erfindungsgemäß einzusetzenden Phenolharze, die wärmereaktiven sowie die nicht wärmereaktiven, müssen zusammen einen Gehalt an freiem Phenol von weniger als 1 % haben, und sie müssen in pulverförmiger Form vorliegen.

Als wärmereaktive Aminoharze sind sowohl Melamin- als auch Benzoguanamin- oder Harnstoff-Formaldehyd-Kondensationsprodukte sowie deren Mischkondensate einzusetzen.

Sie können alleine, bevorzugt aber mit im Gemisch (in beliebigem Mischungsverhältnis) mit den Phenolresolen, als wärmereaktive Bindemittelkomponente verwendet werden.

40 Als Epoxidharze können alle handelsüblichen festen Epoxidharze auf der Basis von Bisphenol A und Bisphenol F eingesetzt werden.

Alle verwendeten Harze werden trocken und pulverförmig eingesetzt. Die verschiedenen Harzkomponenten werden als Pulver miteinander gemischt.

Den so erhaltenen Bindemittelgemischen, insbesondere solchen, die als wärmereaktive Komponente Epoxidharz enthalten, können 0,1 bis 2 Gew.-% eines Härtingsbeschleunigers, wie z. B. Dicyandiamid oder Imidazolderivate, zugegeben werden.

Es ist weiterhin möglich, den Bindemitteln 0,1 bis 1 Gew.-% eines Geruchsmarkierungsmittels zuzugeben. Insbesondere garantieren die handelsüblichen Dauerduftstoffdepots eine über längere Zeit gleichbleibende Duftnote des fertiggestellten Textilvliesstoffes.

50 Die erfindungsgemäßen Bindemittel werden mit üblichen Verfahren in das Fasergut eingearbeitet. Das Verhältnis von Bindemittel zu Fasergut variiert je nach Anwendungszweck zwischen 10 bis 40 zu 90 bis 60; vorzugsweise liegt der Harzgehalt im Rahmen von 20 bis 40 %. Die Harzbindung im Vlies besteht im wesentlichen in punktförmigen Verknüpfungen der Fasern an ihren Kreuzungsstellen.

Diese werden erreicht durch ein Aufschmelzen des Harzes während des Herstellungsprozesses des Vliesstoffes. Um eine optimale Verknüpfung zu erzielen, ist es angebracht, daß die einzelnen Bindemittelkomponenten im gleichen Temperaturbereich schmelzen. Es ist vorteilhaft, wenn das nicht wärmereaktive Phenolharz und das wärmereaktive Kondensationsprodukt im Temperaturbereich von 60 bis 100 °C schmelzen.

Die nachstehenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern.

Erklärungen zu der Tabelle:

5 Als Phenolnovolak wurde ein Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Phenol-Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 0,77 verwendet, das unter den üblichen technischen Bedingungen hergestellt wurde und einen Schmelzpunkt nach DIN 53181 (Kapillarmethode) von 90 bis 95 °C sowie einen Gehalt an freiem Phenol nach DIN 16916-02-L2 von ca. 0,3 % aufwies.

10 Als Phenolresol wurde ein wasserfreies alkalisch kondensiertes Phenol-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Phenol-Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 2,0 und einem Schmelzpunkt von ca. 98 °C (Sinterpunkt) sowie einem Gehalt an freiem Phenol von ca. 1,5 % verwendet.

Das verwendete Melaminharz ist ein Melamin-Formaldehyd-Kondensationsprodukt mit einem Melamin-Formaldehyd-Verhältnis von 1 : 2,5 und einem Schmelzpunkt von 69 - 72 °C.

15 Die verwendeten Epoxidharze sind handelsübliche Produkte (z. B. Rütapox 0194 oder Epikote 1004) auf Basis von Bisphenol A mit einem Epoxidäquivalent von 900 bis 1000 g/Äquivalent.

Als Beschleuniger wurde 2-Phenylimidazol verwendet.

Als Geruchsmaskierungsmittel diente ein Polymerpulver (Polypropylen), das mit einem Blumenöl (60 %) ausgestattet war.

20 Die Biegefestigkeit wurde aus Gründen der besseren Reproduzierbarkeit an Sandkörpern (140 × 20 × 15 mm) gemessen, die durch Heißverpressen (2 min bei 170 °C) eines Gemisches aus 90 Gew.-T. Quarzsand und 10 Gew.-T. Pulverharz hergestellt wurden (Einwaage pro Stab: ca. 75 g).

Die Geruchsnote (1 = kein Geruch; 2 = nicht störend; 3 = störend; 4 = äußerst störend) ist als relative Beurteilung festgelegt und wird nach dem folgenden Verfahren bestimmt.

25 Ein mit 30 % Pulverharz hergestellter Vliesstoff auf Basis Textilfasergemisch wird bei 180 °C zu ca. 10 mm starken, quadratischen Platten (Abmessung 250 × 250 mm) verpreßt. Aus den Platten werden je 3 Prüfkörper (90 × 200 mm) ausgestanzt und jeweils gemeinsam in verschlossenen 3-Liter-Glasgefäßen, in denen sich 30 ml Wasser befindet, 16 Stunden bei 40 °C gelagert und danach die Gefäße geöffnet und von einem Geruchsteam beurteilt.

30 Separat zu der Einstufung nach Geruchsnote wird beurteilt, ob Amingeruch (fischartig) festgestellt wird oder nicht.

35

40

45

50

55

Beispiele:	1	2	3	4*	5	6	7	Vergleich 1	Vergleich 2
Phenol-Novolak %	60	55	55	55	59	54	36	93	96
Phenol-Resol %	40	36	35,7	36	-	-	-	-	-
Melaminharz %	-	9	9	9	-	9	9	-	-
Epoxidharz %	-	-	-	-	40	36	54	-	-
Beschleuniger %	-	-	-	-	1	1	1	-	-
Geruchsmaskierungsmittel %	-	-	0,3	-	-	-	-	-	-
Hexamethylen-tetramin %	-	-	-	-	-	-	-	7	4
B-Zeit bei 150 °C: nach DIN 16916-02-C2 sek.	95	85	85	65	100	100	55	100	120
Fließstrecke bei 125 °C: nach DIN 16916-02-A mm	12	12	12	12	45	30	17	60	40
Biegefestigkeit: N/mm ²	18	22	22	30	18	21	25	30	18
Geruchsnote:	2,0	2,0	1,8	2,0	2,3	2,2	2,0	4,0	3,0
Amingeruch:	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	ja	ja

Anmerkung: Die Homogenisierung der Pulverharze erfolgt durch Vormischen, Vermahlen, Nachmischen.

*Bestandteile aus Beispiel 4 wurden vor der Vermahlung auf einem Zweiseitenextruder bei ca. 100 °C homogenisiert.

Patentansprüche

- Verfahren zur Herstellung von phenolharzgebundenen Textilvliesstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß als Bindemittel ein pulverförmiges Gemisch aus einem nicht wärmereaktiven Phenolharz und einem

oder mehreren wärmerreaktiven Kondensationsprodukten aus der Gruppe der Phenol-, Amino- oder Epoxidharze eingesetzt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das nicht wärmerreaktive Phenolharz mit dem wärmerreaktiven Kondensationsprodukt im Gewichtsverhältnis von 30 : 70 bis 90 : 10 eingesetzt wird.
3. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wärmerreaktive Kondensationsprodukte pulverförmige alkalisch kondensierte Produkte aus phenolischen Komponenten und Formaldehyd im molaren Verhältnis von 1 : 1,0 bis 1 : 4,0 eingesetzt werden.
4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als wärmerreaktive Kondensationsprodukte pulverförmige alkalisch kondensierte Produkte aus phenolischen Komponenten und Formaldehyd molaren im Verhältnis von 1 : 1,0 bis 1 : 4,0 im Gemisch mit pulverförmigen wärmerreaktiven Aminoharzen eingesetzt werden.
5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß als Phenolharze nur solche eingesetzt werden, die einen Phenolgehalt von weniger als 1 % aufweisen.
6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß den Bindemitteln 0,1 bis 1 Gew.-% Härungsbeschleuniger zugesetzt werden.
7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß den Bindemitteln 0,1 bis 1 Gew.-% Geruchsmarkierungsmittel zugesetzt werden.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Bindemittelkomponenten in einem Knetter oder Knetextruder unter teilweiser Vorvernetzung homogen miteinander gemischt werden.

Claims

1. A method of preparing phenol-resin-bonded textile non-woven fabrics, characterized in that a powdered mixture of a non-heat-reactive phenol resin and one or more heat-reactive condensation products of the group of phenol, amino or epoxy resins is used as the binder.
2. A method according to Claim 1, characterized in that the non-heat-reactive phenol resin is used with the heat-reactive condensation product in a ratio by weight of from 30 : 70 to 90 : 10.
3. A method according to Claims 1 and 2, characterized in that powdered alkali-condensed products of phenol components and formaldehyde in a molar ratio of from 1 : 1.0 to 1 : 4.0 are used as the heat-reactive condensation products.
4. A method according to Claims 1 and 2, characterized in that powdered alkali-condensed products of phenol components and formaldehyde in a molar ratio of from 1 : 1.0 to 1 : 4.0 mixed with powdered heat-reactive amino resins are used as the heat-reactive condensation products.
5. A method according to Claims 1 to 4, characterized in that only those phenol resins are used which have a phenol content of less than 1%.
6. A method according to Claims 1 to 5, characterized in that from 0.1 to 1% by weight of a hardening accelerator is added to the binders.
7. A method according to Claims 1 to 6, characterized in that from 0.1 to 1% by weight of an odour-marking agent is added to the binders.
8. A method according to Claims 1 to 6, characterized in that the binder components are homogeneously mixed together in a kneader or a kneading extruder with partial preliminary wetting.

Revendications

EP 0 254 807 B1

1. Procédé pour la fabrication d'étoffes non tissées liées par une résine phénolique, caractérisé en ce qu'en tant que liant, on met en oeuvre un mélange pulvérulent constitué par une résine phénolique non thermoréactive et un ou plusieurs produits de condensation thermoréactifs choisis dans le groupe des résines phénoliques, aminées ou époxydiques.
- 5 2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine phénolique non thermoréactive est mise en oeuvre avec le produit de condensation thermoréactif dans un rapport pondéral de 30:70 à 90:10.
- 10 3. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'en tant que produits de condensation thermoréactifs, on met en oeuvre des produits pulvérulents condensés en milieu alcalin constitués de composants phénoliques et de formaldéhyde dans un rapport molaire de 1:1,0 à 1:4,0.
- 15 4. Procédé selon les revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'en tant que produits de condensation thermoréactifs, on met en oeuvre des produits pulvérulents condensés en milieu alcalin constitués de composants phénoliques et de formaldéhyde dans un rapport molaire de 1:1,0 à 1:4,0 en mélange avec des résines aminées pulvérulentes thermoréactives.
- 20 5. Procédé selon les revendications 1 à 4, caractérisé en ce qu'on ne met en oeuvre en tant que résines phénoliques que celles présentant une teneur en phénol inférieure à 1%.
6. Procédé selon les revendications 1 à 5, caractérisé en ce qu'on ajoute aux liants 0,1 à 1% en poids d'accélérateur de durcissement.
- 25 7. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'on ajoute aux liants 0,1 à 1% en poids d'un agent de masquage des odeurs.
8. Procédé selon les revendications 1 à 6, caractérisé en ce que les composants du liant sont mélangés entre eux de façon homogène avec préréticulation partielle dans un malaxeur ou dans une extrudeuse.
- 30

35

40

45

50

55