

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 877 121 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:  
**11.11.1998 Patentblatt 1998/46**

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **D21H 17/71**, D21H 23/04  
// (D21H13/44, 17:13, 17:59)

(21) Anmeldenummer: **98106666.5**

(22) Anmeldetag: **11.04.1998**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU  
MC NL PT SE**  
Benannte Erstreckungsstaaten:  
**AL LT LV MK RO SI**

(30) Priorität: **07.05.1997 DE 19719302**

(71) Anmelder:  
**Hüls Silicone Gesellschaft mit beschränkter  
Haftung  
D-01610 Nünchritz (DE)**

(72) Erfinder:  
• **Beuschel, Günter  
01612 Nünchritz (DE)**  
• **Rautschek, Holger, Dr. rer. nat.  
01612 Nünchritz (DE)**

(74) Vertreter: **Zöllner, Gudrun  
Hüls Silicone GmbH  
D-01610 Nünchritz (DE)**

(54) **Suspension zur lösemittelfreien Herstellung von siliconharzgebundenen Papieren auf Schichtsilicatbasis**

(57) Die Erfindung betrifft wässrige Suspensionen zur lösemittelfreien Herstellung von siliconharzgebundenen Papieren auf Schichtsilikatbasis, welche aus Schichtsilikat, z.B. Glimmer, Wasser, Silan und/oder deren partiellen Hydrolysaten/Kondensaten, pulverförmigem Siliconharz, Katalysator sowie gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen bestehen.

**EP 0 877 121 A1**

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft Suspensionen zur lösemittelfreien Herstellung von siliconharzgebundenen Papieren auf Schichtsilicatbasis.

Siliconharzgebundene Papiere auf Schichtsilikatbasis sind wichtige Zwischenprodukte für die Herstellung von Formkörpern, die ihre Anwendung zum Beispiel als Isolatoren in der Elektrotechnik finden. Insbesondere kommen derartige Formkörper als Isolatoren dort zum Einsatz, wo eine starke Erwärmung beim Gebrauch des elektrischen Gerätes auftritt, z.B. bei Toastern, elektrischen Heiz- und Lötgeräten sowie Haarföhnen.

Für die Herstellung dieser siliconharzgebundenen Papiere sind Lösemittelverfahren oder Suspensionsverfahren bekannt (A. Tomanek: Silicone & Technik, S. 145; C. Hauser Verlag München 1990).

Beim Lösemittelverfahren wird ein separat, beispielsweise nach DD 292 944, hergestelltes Papier aus Schichtsilikaten, z. B. aus Glimmer, mit einer Lösung eines Siliconharzes getränkt und getrocknet. Das so hergestellte siliconharzgebundene Papier kann dann als Prepreg auf die gewünschte Art und Weise verarbeitet werden. Der Nachteil dieses zweistufigen Verfahrens besteht vor allem darin, dass in der zweiten Stufe das Tränken des Papiers mit einer Lösung eines Siliconharzes in einem organischen, meist aromatischen Lösemittel erfolgt und damit die bei der nachfolgenden Trocknung entstehenden Lösemitteldämpfe mit hohem technischen Aufwand aufgearbeitet werden müssen. Um die Beständigkeit des Glimmers gegenüber den eingesetzten Lösemitteln zu erhöhen, beschreibt BE 758 263 die Hydrophobierung des Glimmers mittels Silanen oder Silanolen. Da diese Papiere jedoch für die spätere Anwendung eine noch ungenügende mechanische Festigkeit aufweisen, müssen sie im Anschluß mit Lösungen von Harzen, z. B. Epoxidharzen, in organischen Lösemitteln weiter verfestigt zu werden.

Einstufige Prozesse, die Papierbildung und Bindung des Papieres in einem Schritt ermöglichen, sind ebenfalls bekannt (DE 11 26 467). Bei diesem Verfahren erfolgt die Papierbildung in Gegenwart einer Siliconharzlösung. Bei der Trocknung der Papiere entsteht aber ebenfalls lösemittelhaltige Abluft, außerdem wird das Abwasser mit Lösemittel belastet.

Diese ökologischen Probleme werden durch das Suspensionsverfahren weitgehend gelöst. Dieses Verfahren ist unter anderem in DE 44 26 213 beschrieben. Es wird dabei eine Pulpe aus Siliconfestharzpulver, Schichtsilikaten (meist blättchenförmiger Glimmer), Wasser und gegebenenfalls weiteren Zusätzen hergestellt. Diese Pulpe wird mit geeigneten bekannten Verfahren zu Papieren verarbeitet, welche nach der Trocknung als Prepregs zur Herstellung von mechanisch stabilen Platten aus harzgebundenen Schichtsilikatmaterial, sogenannten Micanitplatten, verwendet werden können. Nachteilig bei diesem Verfahren ist, daß die elektrischen und mechanischen Kennwerte (z. B. die Zugfestigkeit, die Biegefestigkeit und die Wasseraufnahme) der so hergestellten Micanitplatten bzw. der daraus hergestellten Formkörpern oder Isoliermaterialien schlechter sind als bei denjenigen Micanitplatten, welche aus nach dem Lösemittelverfahren gefertigten siliconharzgebundenen Papieren hergestellt wurden. Ein weiterer Mangel der nach bekannten Suspensionsverfahren hergestellten Papieren besteht darin, daß es bei der Verarbeitung der Platten zu Formkörpern, beispielsweise durch Stanzen, Sägen und Fräsen, zu einer starken Staubentwicklung kommt.

Es war daher die Aufgabe der Erfindung, siliconharzgebundene Papiere auf Schichtsilikatbasis herzustellen, welche als Prepregs zu Micanitplatten mit verbesserten mechanischen und elektrischen Eigenschaften verarbeitet werden können, wobei bei der Herstellung keine organischen Lösemittel verwendet werden und die Staubentwicklung bei der Verarbeitung minimiert wird.

Diese Aufgabe wird durch die Erfindung gelöst.

Gegenstand der Erfindung ist eine Suspension zur lösemittelfreien Herstellung von siliconharzgebundenen Papieren auf Schichtsilicatbasis, welche aus

- (a) 100 Gew.-Teilen eines Schichtsilikates,
- (b) 100 bis 10.000 Gew.-Teilen Wasser,
- (c) 0.1 bis 5 Gew.-Teilen mindestens eines Silans der allgemeinen Formel



worin R substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R' C<sub>1-10</sub>-Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Wasserstoff bedeuten und a einen Wert zwischen 1 und 3 annimmt, und/oder dessen partiellen Hydrolysates,

- (d) 1 bis 50 Gew.-Teilen eines pulverförmigen Siliconharzes der allgemeinen Formel



wobei R und R' die oben angegebene Bedeutung aufweisen, b einen Wert zwischen 0 und 0,5 und c einen Wert zwischen 0,7 und 1,3 annimmt, mit der Maßgabe, daß je Gew.-Teil der Verbindung (I) mindestens 5 Gew.-Teile des

Siliconharzes (II) verwendet werden,

- (e) 0,01 bis 20 Gew.-Teilen einer die Hydrolyse und/oder Kondensation der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und /oder (II) katalysierenden Verbindung sowie
- (f) gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen besteht.

Aus der erfindungsgemäßen Suspension wird durch bekannte Verfahren ein Papier hergestellt und getrocknet. Überraschenderweise wird durch die Herstellung der Suspension quasi in einer Stufe und aufgrund geringer Silanzsätze bei der Mischung des Glimmers mit dem Wasser erreicht, daß die daraus hergestellten Papiere nach der Verarbeitung zu Micanitplatten Werkstoffe ergeben, die sogar den nach dem ökologisch nachteiligen Lösemittelverfahren hergestellten überlegen sind.

Als Schichtsilikate kommen vorzugsweise natürliche und/oder synthetische Glimmer zum Einsatz. Beispiele für natürliche Glimmer sind helle (kalium- u. aluminiumreiche) Glimmer wie Muskowit und dunkle (eisenreiche) Glimmer wie Biotit. Aber auch glimmerähnliche Mineralien z.B. aus marinen Tonen wie Illit, sowie künstlich hergestellte Glimmer können im Rahmen des erfindungsgemäßen Verfahrens verwendet werden. Die Glimmer können sowohl nach einem thermischen Verfahren (Aufblähen mit Carbonaten) als auch durch Naßmahlung vorbereitet sein. Die Schichtsilikatpartikel haben vorzugsweise eine Dicke kleiner 0,5 mm und einen mittleren Durchmesser von 0,1 bis 10 mm. Die Naßmahlung des Glimmers kann während der Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension in Gegenwart der Verbindung der Formel (I) erfolgen, was eine weitere Vereinfachung des Verfahrens durch die simultane Durchführung mehrerer, herkömmlicherweise getrennt erfolgender Schritte, bedeutet.

R kann jeder bekannte Kohlenwasserstoffrest mit bis zu 10 Kohlenstoffatomen sein. Das schließt u.a. folgende Reste ein: n-Alkylreste, wie z. B. Ethyl-, Hexyl-, Cyclohexyl-; iso-Alkylreste, wie Isoprop-yl- und Isoamylreste; Alkylreste mit tertiären Kohlenstoffatomen wie tert-Butyl und tert-Pentyl; aromatische Kohlenwasserstoffreste mit mehr als 6 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Phenyl-, Naphthyl-, Anthrylreste; Alkylarylreste bei denen das Silicium entweder an einen aromatischen Kohlenstoff wie z. B. bei Tolyresten, oder an einem aliphatischen Kohlenstoff, wie z. B. bei Benzylresten, gebunden ist; Reste mit olefinischen Doppelbindungen, wie z. B. Vinyl-, Allyl- und Norbornylreste, sowie substituierte Kohlenwasserstoffreste, wie z. B. Trifluorpropyl-, Cyanoethyl-, Aminopropyl-, Alkoxyaryl-, Alkoxyalkyl- und Halogenarylreste. Als Reste R' in Formel (1) sind Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylreste bevorzugt. R' kann auch Wasserstoff bedeuten, derartige Verbindungen entstehen z. B. als Intermediate bei der Hydrolyse von Alkoxysilanen und können stabilisiert werden, d. h. die im Allgemeinen sehr schnell ablaufende Silanolkondensation kann zumindest partiell inhibiert werden.

Beispiele für Verbindungen der Formel (I) sind: Methyltrimethoxysilan, Methyltriethoxysilan, Ethyltrimethoxysilan, Ethyltriethoxysilan, Propyltrimethoxysilan, n- oder iso-Butyltriethoxysilan, Octyltrimethoxysilan, Octyltriethoxysilan, Dimethyldiethoxysilan, Dimethyldimethoxysilan, Trimethylmethoxysilan, Triphenylmethoxysilan, Triphenylethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltrimethoxysilan, 3-Aminopropyltriethoxysilan, N-Aminoethyl-3-aminopropylmethyldimethoxysilan, 3-Glycidyloxypropylmethyldiethoxysilan, 3-Glycidyloxypropyltrimethoxysilan, Methacryloxypropyltrimethoxysilan, 3-Ureidopropyltriethoxysilan, 3-Mercaptopropylmethyldimethoxysilan und Cyano-propyltrimethoxysilan.

Das Siliconharz der allgemeinen Formel (II) weist als bevorzugte Reste R Methyl-, Ethyl- und Phenylreste auf. Als Reste R' in Formel (II) sind Methyl-, Ethyl-, Propyl- und Butylreste bevorzugt. Der Anteil an hydrolysierbaren Gruppen (OR') im Siliconharz, wobei R' Wasserstoff oder Alkyl bedeutet, beträgt üblicherweise 0,1 bis 15 Gew.-%. Derartige Produkte der allgemeinen Formel (II) sind bekannt und werden nach bekannten Verfahren hergestellt, beispielsweise durch Hydrolyse und Kondensation von Alkyltrialkoxysilanen, Alkyltrialosilanen, Dialkyldialkoxysilanen und/oder Dialkyldihalosilanen. Der molare Anteil von Monoalkylsilanen bei der Synthese der Siliconharze liegt bevorzugt oberhalb 80 Mol-%. Die gewichtsmittlere Molmasse der Siliconharze liegt bevorzugt in einem Bereich von 2.000 bis 50.000 g/mol (GPC bezogen auf Polystyrol). Besonders wesentlich für die Eignung im erfindungsgemäßen Verfahren ist die Glasübergangstemperatur des verwendeten Siliconharzes, die bevorzugt oberhalb der Verarbeitungstemperatur liegt. Besonders bevorzugt sind Siliconharze mit einer Glasübergangstemperatur größer 40°C.

Als die Hydrolyse und/oder die Kondensation der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) katalysierende Verbindung werden bevorzugt metallorganische Verbindungen eingesetzt, üblicherweise Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei R<sup>1</sup> gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte Carboxylreste mit 1 bis 30 Kohlenstoffatomen und/oder gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte Alkoxyreste mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen sowie R<sup>2</sup> gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellen, M ein Metall der 2., 3. oder 4. Haupt- oder 2. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems ist, L gleiche oder verschiedene Chelatliganden mit z Bindungen zum Metall M darstellt, w die Koordinationszahl von M

ist, g einen Wert zwischen 1 und w sowie h Werte zwischen 0 und 3 annehmen, und/oder deren partielle Hydrolysate eingesetzt werden. Als Metall M ist Zinn, Zink, Aluminium, Zirkonium, Eisen, Titan oder Hafnium bevorzugt. Beispiele für solche Verbindungen sind Aluminiumseifen von Carbonsäuren mit 4 bis 18 Kohlenstoffatomen wie Aluminiumhexanoat, Aluminiumheptanoat, Aluminiumoctanoat, Aluminiumethylhexanoat oder Aluminiumstearat, Aluminiumoleat, Aluminiumricinolat, Mischungen dieser Aluminiumseifen, gemischte Aluminiumseifen und Aluminiumseifen, die noch Reste von an Aluminium gebundenen Sauerstoff, z. B. als Hydroxylgruppe, enthalten, polymere Organotitanester oder -chelat, polymere Organozirkonester oder -chelat, polymere Organohafniumester oder -chelat (erhältlich durch partielle Hydrolyse von z. B. Tetramethyltitanat, Tetraethyltitanat, Tetrapropyltitanat, Tetraisopropyltitanat, Tetrabutyltitanat, Tetraisobutyltitanat, Kresyltitanat, Octylenglycoltitanat, Diisobutylbisacetylacetatotitanat, Triethanolamintitanat, Diisopropylbisacetylacetatotitanat), Titanchelate, die Zitronensäure als Chelatligand enthalten, den analogen Zirkonium oder Hafniumverbindungen oder Mischungen dieser Verbindungen, Metallacetylacetonate, wie Aluminiumacetylacetonat, Eisenacetylacetonat, Zinkacetylacetonat, Calciumacetylacetonat, Nickelacetylacetonat, Titanacetylacetonat, Zirkoniumacetylacetonat und Hafniumacetylacetonat.

Eine Kombination bzw. eine Modifizierung der metallorganischen Verbindung mit Silanen, die polare Gruppierungen enthalten, ergibt für die Herstellung von siliconharzgebundenen Papiere auf Schichtsilicatbasis besonders vorteilhafte Katalysatoren. So können beispielsweise metallorganische Verbindungen der allgemeinen Formel (III) mit einer siliciumorganischen Verbindung der allgemeinen Formel



wobei  $R^3$  gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen mit der Maßgabe bedeutet, daß mindestens ein Rest  $R^3$  je Verbindung (II) eine polare Gruppierung enthält, X ein hydrolysierbarer Rest, ausgewählt aus Alkoxy-, Alkenoxy-, Acetoxy-, Amino-, Amido-, Aminoxy-, Oximo-, und/oder Halogengruppen und a eine ganze Zahl zwischen 1 und 3 ist, und/oder deren partiellen Hydrolysate eingesetzt werden. Mindestens ein Rest  $R^3$  sollte eine Gruppierung mit einem basischen Stickstoff, beispielsweise eine  $R^4_2N[YN(R^4)]_n$ -Y-Gruppierung darstellen, wobei  $R^4$  gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte Reste mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoff, Y gleiche oder verschiedene, substituierte und/oder unsubstituierte, zweiwertige Kohlenwasserstoffreste mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen darstellt und n einen Wert zwischen 1 und 4 annimmt, in Gegenwart von Wasser silanisiert werden.

Bezogen auf die Menge an Schichtsilicat beträgt der bevorzugte Zusatz an katalytisch wirkender Verbindung 0,01 bis 20 Gew.-%, wobei 0,1 bis 2 Gew.-% besonders bevorzugt sind.

Weitere bekannte Zusätze, welche der Suspension beigemischt werden können sind Netzmittel, Verdicker oder Füllstoffe, wie z. B. hochdisperse Kieselsäure, Bentone, Polyacrylate, Celluloseether oder natürliche Hydrokolloide.

Als Netzmittel werden beispielsweise oberflächenaktive Verbindungen, z. B. anionische, kationische und nichtionische Tenside, eingesetzt. Bevorzugt sind wasserlösliche nichtionische Tenside wie z. B. ethoxylierte Isotridecylalkohole, ethoxylierte Fettalkohole, ethoxylierte natürliche Fette und ethoxylierte natürliche Fette. Weiterhin können Tenside mit Ethylenoxid- und Propylenoxideinheiten verwendet werden. Besonders bevorzugt ist die Zugabe von Polyether-Polysiloxanen.

Die Herstellung der erfindungsgemäßen Suspension kann auf beliebige Weise erfolgen. So ist es vorteilhaft, zuerst Schichtsilicat, Wasser und siliciumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens eine Minute zu vermischen und anschließend Siliconharz einzumischen. Das Schichtsilicat kann dabei in nassgemahlenem Zustand oder in Form von Stücken vorliegen. Die katalysierende Verbindung wird vorteilhafterweise gemeinsam mit Schichtsilicat, Wasser und siliciumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (I) vermischt. Es ist jedoch auch möglich, den Katalysator gemeinsam mit dem Siliconharz einzumischen. Gemeinsam mit dem Schichtsilicat und Wasser und/oder der Verbindung der allgemeinen Formel (I) und/oder dem Siliconharz können Verfahrensschritt weitere bekannte Zusätze, beispielsweise die oben angeführten, zugesetzt werden. Netzmittel werden vorzugsweise mit dem Siliconharz eingemischt.

Die Zeit des Vermischens ist nicht kritisch, jedoch muß ein inniger Kontakt zwischen den eingesetzten Verbindungen und den Partikeln des Schichtsilicates möglich sein. Deshalb beträgt die Mischzeit bevorzugt eine Minute bis drei Stunden bei Temperaturen zwischen 20 und 25°C, wobei höhere Temperaturen möglich sind. Ein längerwährendes Vermischen bringt in der Regel keinen Vorteil. Beim Vermischen kann das Schichtsilicat z. B. durch Einwirkung von Scherkräften, zerkleinert werden. Falls der Zusatz des Katalysators gemeinsam mit Schichtsilicat, Wasser und siliciumorganischer Verbindung erfolgt ist, kann dessen Menge für die gesamte Suspension ausreichend sein. Es ist aber auch möglich, den Katalysator in zwei Portionen, jeweils mit dem Silan und dem Siliconharz zuzusetzen. Nach Zugabe aller Bestandteile wird die Suspension nochmals bis zur Homogenität vermischt, vorzugsweise innerhalb eines Zeitraumes zwischen 1 Minute und 3 Stunden, wobei eine Mischzeit von 3 bis 20 min meist ausreichend ist.

Aus der erhaltenen, sogenannten Pulpe wird nach bekannten Verfahren ein Papier hergestellt. Üblicherweise wird dabei die Pulpe auf ein Sieb gegeben und nach Absaugen des Wassers innerhalb von ca. 5 bis 30 min bei Temperatu-

ren von 105 bis 150 °C getrocknet. Durch die Anwendung von vermindertem Druck kann die Trockentemperatur gesenkt und/oder die Trocknung beschleunigt werden. Der Restfeuchtegehalt der Papiere ist kleiner 2 Gew.-%, vorzugsweise kleiner 0,5 Gew.-%.

Die aus der erfindungsgemäßen Suspension hergestellten siliconharzgebundenen Papiere auf Schichtsilikatbasis haben eine Schichtdicke von 0,01 bis 5mm, vorzugsweise von 0,04 bis 1,5mm und können nach bekannten Verfahren als Prepregs zur Herstellung von Micanitplatten, insbesondere für die Anwendung als Elektroisolierstoffe verwendet werden. Die Verarbeitung dazu erfolgt z. B. durch Verpressen der Prepregs bei Temperaturen von 150 bis 300 °C und einem Druck von 0,2 bis 5 MPa über einen Zeitraum von 0,5 bis 10 Stunden. Dabei ist eine Kombination mit weiteren verstärkenden Materialien, wie z. B. Glas- und Mineralfasern möglich. Weiterhin kann auch die Kombination mit anderen Bindemitteln, wie z. B. Phenol- und Polyesterharzen, bei der Verarbeitung der aus der erfindungsgemäßen Suspension erhaltenen siliconharzgebundenen Papiere auf Schichtsilikatbasis erfolgen.

Durch die Anwendung der erfindungsgemäßen Suspension gelingt es, ohne die Emmission von Lösemitteln, auf ökologisch vorteilhafte Weise siliconharzgebundene Papiere auf der Basis von Schichtsilikaten herzustellen, die als Prepregs zu Formteilen mit verbesserten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden können, wobei die Staubentwicklung bei der Verarbeitung minimiert wird. Dabei ist es überraschend, daß die Kombination von polymeren Siliconharzen mit den monomeren und/oder oligomeren siliciumorganischen Verbindungen einen synergistischen Effekt bezüglich der mechanischen Eigenschaften der hergestellten Micanitplatten bewirkt.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

In 410 g Wasser wurden 37,5 g Glimmerschuppen (Muskovit durchschnittlicher Durchmesser 4-5 mm) und 0,25 g Methyltriethoxysilan bei 25°C während 30 min verrührt. Anschließend wurden 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 52 °C aufwies, zugegeben und gemeinsam mit 0,3 g von mit N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan silanisierten Aluminiumoctoat 15 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlich arbeitenden Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,2 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

#### Beispiel 2

In 400 g Wasser wurden 42 g Glimmerschuppen (analog Beispiel 1), 0,3 g silanisiertes Aluminiumoctoat und 0,35 g Propyltrimethoxysilan und 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 48 °C aufwies 30 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlich arbeitenden Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,5 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

#### Beispiel 3

In 400 g Wasser wurden 42 g Glimmerschuppen (analog Beispiel 1), 0,5 g polymeres Tetrabutyltitanat und 0,1 g Aminopropyltrimethoxysilan und 0,25 g Octyltriethoxysilan bei 25°C während 30 min verrührt. Anschließend wurden 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 52°C aufwies, zugegeben und gemeinsam mit 0,3 g Aluminiumoctoat und 0,4 g eines wasserlöslichen Polyether-Poly-siloxans 15 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlichen Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,2 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

#### Beispiel 4

In 410 g Wasser wurden 40 g Glimmerschuppen (Biotit, Teilchendurchmesser 1-2 mm) und 0,2 g Glycidoxypyltrimethoxysilan, 0,2 g Ethyltrimethoxysilan und 0,3 g Aluminiumoctoat bei 25°C während 30 min verrührt. Anschließend wurden 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 52 °C aufwies, zugegeben und 15 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlichen Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,08 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

Beispiel 5

in 410 g Wasser wurden 40 g Glimmerschuppen (Biotit, Teilchendurchmesser 1-2 mm) und 3,6 g einer 20 %igen wäßrigen Lösung eines Hydrolysates aus Propylmethyldimethoxysilan, Aminopropyltriethoxysilan und Propyltrimethoxysilan im Verhältnis 1:1:2 während 30 min verrührt. Anschließend wurden 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 52 °C aufwies und 0,25 g einer Katalysatorpaste (hergestellt durch inniges Vermischen von 45 g Isopropyl-Methyl-Titanatpolymer (PMTP), 15 g N-Aminoethyl-3-aminopropyl-trimethoxysilan sowie 40 g Wasser), zugegeben und 15 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlichen Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,08 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

Beispiel 6 (Vergleich)

In 410 g Wasser wurden 37,5 g Glimmerschuppen (analog Beispiel 1) und 5 g eines Siliconharzes, das im wesentlichen der Formel  $\text{CH}_3\text{SiO}_{3/2}$  entsprach und eine Glasübergangstemperatur von 52 °C aufwies, zugegeben und gemeinsam mit 0,3 g Aluminiumoctoat 45 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlichen Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,2 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

Beispiel 7 (Vergleich)

In 410 g Wasser wurden 37,5 g Glimmerschuppen (analog Beispiel 1) und 5 g Glycidoxypentyltrimethoxysilan 45 min intensiv gerührt. In einem diskontinuierlichen Papierblattbildner wurden aus der Pulpe Papiere (Prepregs) mit einer Schichtdicke von 0,2 mm hergestellt. Durch zweistündiges Verpressen der Prepregs bei 200 °C und 3 MPa wurden Micanitplatten hergestellt.

Die Prüfergebnisse der Beispiele 1-7 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

Prüfergebnisse der hergestellten Micanitplatten		
Beispiel Nr.	Wasseraufnahme [%]	Zugfestigkeit [MPa]
1	0,2	1,25
2	0,1	1,3
3	0,1	1,4
4	0,2	1,3
5	0,2	1,2
6 (Vergleich)	1,7	0,8
7 (Vergleich)	1,0	0,2

Die Verbesserung der mechanischen Eigenschaften wurde anhand der Wasseraufnahme nach 24 h Lagerung in demineralisierten Wasser und anhand der Zugfestigkeit der hergestellten Micanitplatten beurteilt.

Die mit den erfindungsgemäß hergestellten Papieren produzierten Micanitplatten weisen deutlich bessere mechanische Festigkeiten (wesentlich geringere Wasseraufnahme und wesentlich höhere Zugfestigkeit) als die nach dem Stand der Technik hergestellten Produkte auf.

**Patentansprüche**

1. Suspension zur lösemittelfreien Herstellung von siliconharzgebundenen Papieren auf Schichtsilikatbasis, bestehend aus

- (a) 100 Gew.-Teilen eines Schichtsilikates,
- (b) 100 bis 10.000 Gew.-Teilen Wasser,
- (c) 0,1 bis 5 Gew.-Teilen mindestens eines Silans der allgemeinen Formel



worin R substituierte oder unsubstituierte Kohlenwasserstoffreste mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und R' C<sub>1-10</sub>-Alkyl, Aryl, Alkylaryl oder Wasserstoff bedeuten und a einen Wert zwischen 1 und 3 annimmt, und/oder dessen partiellen Hydrolysates,

(d) 1 bis 50 Gew.-Teilen eines pulverförmigen Siliconharzes der allgemeinen Formel



wobei R und R' die oben angegebene Bedeutung aufweisen, b einen Wert zwischen 0 und 0,5 und c einen Wert zwischen 0,7 und 1,3 annimmt, mit der Maßgabe, daß je Gew.-Teil der Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens 5 Gew.-Teile des Siliconharzes der allgemeinen Formel (II) verwendet werden,

(e) 0,01 bis 20 Gew.-Teilen einer die Hydrolyse und/oder Kondensation der Verbindungen der allgemeinen Formel (I) und/oder (II) katalysierenden Verbindung sowie

(f) gegebenenfalls weiteren bekannten Zusätzen.

2. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Schichtsilikat Glimmer enthalten ist.

3. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der allgemeinen Formel (I) Alkyltrialkoxysilane und/oder deren partielle Hydrolysate eingesetzt werden.

4. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Verbindung der allgemeinen Formel (II) Alkylsiliconharze eingesetzt werden.

5. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine metallorganische Verbindung eingesetzt wird.

6. Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß oberflächenaktive Verbindungen zugesetzt werden.

7. Herstellung der Suspension nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass zuerst Schichtsilicat, Wasser und siliciumorganische Verbindung der allgemeinen Formel (I) mindestens eine Minute vermischt werden und anschließend Siliconharz eingemischt wird.

8. Herstellung der Suspension gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Katalysator gemeinsam mit Schichtsilicat, Wasser und Verbindung der allgemeinen Formel (I) vermischt wird.



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 98 10 6666

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)
D,Y	DE 44 26 213 A (NUENCHRITZ CHEMIE GMBH) 25.Januar 1996 * das ganze Dokument *	1-3	D21H17/71 D21H23/04 //D21H13:44, 17:13,17:59
A	----	4-8	
D,Y	BE 758 263 A (BELGE ISOLANTS) 30.April 1971 * das ganze Dokument *	1-3	
Y	US 5 393 872 A (SHINOKI TAKANORI ET AL) 28.Februar 1995 * Spalte 5, Zeile 42 - Spalte 5, Zeile 45; Ansprüche 1,5 *	1-3	
A	----	6,7	
Y	US 4 480 060 A (HODA SYED N ET AL) 30.Oktober 1984 * das ganze Dokument *	1-3	
A	----	7	
D,A	DD 292 944 B (LOKOMOTIVBAU ELEKTROTECHN) 16.Juni 1994 ----		RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)
D,A	DE 11 26 467 B (EICHENAUER FRITZ ET AL) -----		D21H C04B
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort <b>MÜNCHEN</b>		Abschlußdatum der Recherche <b>16.Juli 1998</b>	Prüfer <b>Nestby, K</b>
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus anderen Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 03/82 (P4/C03)