

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 1 277 880 A1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
22.01.2003 Patentblatt 2003/04

(51) Int Cl.7: **D21H 13/26**

(21) Anmeldenummer: **01117805.0**

(22) Anmeldetag: **21.07.2001**

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

(71) Anmelder: **Teijin Twaron GmbH
42103 Wuppertal (DE)**

(72) Erfinder:
• **Werlich, Helga
42553 Velbert (DE)**

• **Zwilling, Wolfgang
59368 Werne (DE)**
• **Wecker, Ulrich, Dr.
42117 Wuppertal (DE)**

(74) Vertreter: **Heimann, Anette
CPW GmbH
Patentabteilung
Kasinostrasse 19-21
42103 Wuppertal (DE)**

(54) **Verfahren zur Herstellung von p-Aramid Papier, p-Aramid Papier, p-Aramid Pulpe und die Verwendung des Papiers und der Pulpe**

(57) Ein Verfahren zur Herstellung von p-Aramid Papier umfassend die Schritte

a) Behandlung von p-Aramid Pulpe mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base in einem Temperaturbereich von > 25 °C bis zum Siedepunkt der Lösung, wodurch eine behandelte Pulpe resultiert, und

b) Verarbeitung der behandelten Pulpe zu p-Aramid Papier führt zu einem p-Aramid Papier mit erhöhter Zugfestigkeit.

EP 1 277 880 A1

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von p-Aramid Papier, p-Aramid Papier, p-Aramid Pulpe und die Verwendung des Papiers und der Pulpe.

[0002] Papiere auf Basis von p-Aramid Pulpe werden u.a. in Dichtungen, als Kalandrier- oder Filterpapier und als Reibbelagspapier für Getriebe eingesetzt. Dabei werden vielfach immer höhere Anforderungen an die Zugfestigkeit der p-Aramid Papiere gestellt.

[0003] WO 98/46827 beschreibt ein Verfahren zur Verbesserung des Dispersionsverhaltens wässriger Aramidfaserdispersionen durch Einstellung des pH-Wertes der Aramidfaserdispersionen auf einen Wert > 10 . Ein aus solchen Dispersionen hergestelltes Papier zeichnet sich durch eine erhöhte Gleichmäßigkeit aus. Über die Zugfestigkeit des Papiers wird nichts ausgesagt.

[0004] Daher stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, womit die Zugfestigkeit von p-Aramid Papier erhöht wird.

[0005] Ferner stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, ein p-Aramid Papier mit erhöhter Zugfestigkeit zur Verfügung zu stellen.

[0006] Schließlich stellt sich die vorliegende Erfindung die Aufgabe, eine p-Aramid Pulpe zur Verfügung zu stellen, mit deren Hilfe ein p-Aramid Papier erhöhter Zugfestigkeit hergestellt werden kann.

[0007] Die zuerst genannte Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von p-Aramid Papier umfassend die Schritte

- a) Behandlung von p-Aramid Pulpe mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base in einem Temperaturbereich von $> 25^{\circ}\text{C}$ bis zum Siedepunkt der Lösung, wodurch eine behandelte Pulpe resultiert, und
- b) Verarbeitung der behandelten Pulpe zu p-Aramid Papier.

[0008] Da es sich bei p-Aramid um ein vollaromatisches Polyamid handelt, hätte man erwartet, dass eine Behandlung mit einer Base in einer wässrigen oder alkoholischen Lösung im o.g. Temperaturbereich - bedingt durch den hydrolytischen Abbau der Polyamidbindungen in der Polymerkette - die Festigkeit der Pulpefasern und die Zugfestigkeit von mit dieser Pulpe hergestellten Papieren erniedrigt. Überraschenderweise führt aber das erfindungsgemäße Verfahren zu einem p-Aramid Papier mit deutlich erhöhter Zugfestigkeit, die bis zu viermal höher ist als die Zugfestigkeit eines p-Aramid Papiers, zu dessen Herstellung die gleiche Pulpe eingesetzt und auf die gleiche Weise wie in Schritt b) zu p-Aramid Papier verarbeitet wurde, wobei aber die Pulpe vor Schritt b) nicht einer Behandlung gemäß Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens unterworfen wurde.

[0009] In Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens findet die Behandlung vorzugsweise in einem Temperaturbereich von $> 50^{\circ}\text{C}$ bis zum Siedepunkt der Lösung und besonders bevorzugt in einem Temperaturbereich von $> 80^{\circ}\text{C}$ bis zum Siedepunkt der Lösung statt, weil - bei ansonsten gleichen Bedingungen - in diesen Temperaturbereichen eine behandelte Pulpe resultiert, deren Weiterverarbeitung zu einem p-Aramid Papier mit besonders stark erhöhter Zugfestigkeit führt. Aus dem gleichen Grund findet in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens die Behandlung vorzugsweise über einen Zeitraum von > 5 Minuten bis 10 Stunden und besonders bevorzugt in einem Zeitraum von 1 Stunde bis 7 Stunden statt.

[0010] Als Base kann in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens grundsätzlich jeder Stoff eingesetzt werden, der einer wässrigen oder alkoholischen Lösung basische Eigenschaften verleiht. Beispielsweise können ein Amin wie etwa Ammoniak, aber auch (Erd-)Alkalihydroxide wie z.B. Lithium-, Natrium-, Kalium-, Magnesium-, Calcium- oder Bariumhydroxid, Erdalkalioxide wie z.B. Calciumoxid, anorganische Carbonate wie z.B. Natriumcarbonat, Natriumhydrogencarbonat oder Kaliumcarbonat, Alkoholate von (Erd-)Alkalimetallen wie z.B. Natriumalkoholat, Kaliumalkoholat oder Magnesiumalkoholat und Alkylate von (Erd-)Alkalimetallen wie z.B. Lithium- oder Magnesiumalkylat eingesetzt werden.

[0011] Vorzugsweise wird in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine 0,5 bis 2 molare wässrige oder alkoholische Lösung der Base eingesetzt.

[0012] Die Konzentration der in Schritt a) eingesetzten reinen p-Aramid Pulpe in der Lösung der Base beträgt vorzugsweise 0,5 bis 5 Gew.% bezogen auf das Gewicht der Lösung der Base.

[0013] Um einen besonders starken Anstieg der Zugfestigkeit des mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Papiers zu erreichen, kann man vor Schritt a) die Avivage der p-Aramid Pulpe entfernen, beispielsweise durch Extraktion der Pulpe in einer Soxhlet-Hülse mit einem aliphatischen Alkohol.

[0014] Die Verarbeitung der behandelten Pulpe zu p-Aramid Papier in Schritt b) des erfindungsgemäßen Verfahrens kann in an sich bekannter Weise geschehen, beispielsweise durch Suspendieren und Dispergieren der erfindungsgemäß behandelten Pulpe in Wasser, Blattbilden und Trocknen. Alternativ kann man nach dem Blattbilden das Blatt heißpressen. In jedem Fall führt das erfindungsgemäße Verfahren zu einem p-Aramid Papier, dessen Zugfestigkeit deutlich höher ist als die Zugfestigkeit eines p-Aramid Papiers, zu dessen Herstellung die gleiche Pulpe eingesetzt

und auf die gleiche Weise wie in Schritt b) zu p-Aramid Papier verarbeitet wurde, wobei aber die Pulpe nicht mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base in einem Temperaturbereich $> 25^{\circ}\text{C}$ bis zum Siedepunkt der Lösung behandelt wurde.

[0015] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird ferner gelöst durch ein p-Aramid Papier herstellbar aus einer mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base in einem Temperaturbereich $> 25^{\circ}\text{C}$ bis zum Siedepunkt der Lösung behandelten p-Aramid Pulpe.

[0016] Die Verwendung der im vorstehenden Absatz genannten p-Aramid Pulpe oder einer gemäß dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten p-Aramid Pulpe in Dichtungen, als Kalandrier- oder Filterpapier oder als Reibbelagspapier für Getriebe verleiht den eben genannten Gegenständen eine erhöhte Lebensdauer.

[0017] Die der Erfindung zugrunde liegende Aufgabe wird schließlich gelöst durch eine p-Aramid Pulpe mit einem Schopper-Riegler Wert im Bereich von 60 bis 85, vorzugsweise mit einem Schopper-Riegler Wert im Bereich von 75 bis 82.

[0018] Aus p-Aramid Pulpen mit Schopper-Riegler Werten in den genannten Bereichen lassen sich p-Aramid Papiere herstellen, deren Zugfestigkeit höher ist als bei Papieren, die aus einer p-Aramid Pulpe mit einem Schopper-Riegler Wert außerhalb der genannten Bereiche hergestellt wurden. Deshalb lassen sich p-Aramid Pulpen mit Schopper-Riegler Werten in den genannten Bereichen vorteilhaft zur Herstellung von p-Aramid Papier verwenden.

[0019] Die in Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens resultierende behandelte p-Aramid Pulpe hat - aufgrund der Hydrolyse von Polyamidbindungen - eine erhöhte Anzahl von Aminoendgruppen und damit eine erhöhte Reaktivität gegenüber Reagenzien zur Oberflächenmodifikation der Pulpefasern. Daher lässt sich diese p-Aramid Pulpe vorteilhaft zur chemischen Modifikation ihrer Faser Oberfläche mit Epoxiden, Ketenen, Säurechloriden, Isocyanaten, Diisocyanaten, Alkylhalogeniden, Benzylhalogeniden oder Estern verwenden, wodurch eine p-Aramid Pulpe mit chemisch oberflächenmodifizierten Fasern resultiert.

[0020] Die p-Aramid Pulpe mit chemisch oberflächenmodifizierten Fasern ist wegen der durch die chemische Modifizierung eingefügten funktionellen Gruppen für eine Vielzahl weiterer Anbindungen geeignet. Daher lässt sich die p-Aramid Pulpe mit chemisch oberflächenmodifizierten Fasern vorteilhaft zur Anbindung von Farbstoffmolekülen verwenden, wodurch eine gefärbte p-Aramid Pulpe resultiert.

[0021] Setzt man diese gefärbte p-Aramid Pulpe zur Papierherstellung ein, resultiert ein gefärbtes p-Aramid Papier mit erhöhter Zugfestigkeit. Deshalb lässt sich diese gefärbte p-Aramid Pulpe vorteilhaft zur Herstellung eines gefärbten p-Aramid Papiers verwenden.

[0022] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung werden folgende Messverfahren verwendet:

[0023] Die Zugfestigkeit wird in Anlehnung an DIN 53112 gemessen. Dazu werden aus dem zu untersuchenden p-Aramid Blatt 8 Streifen geschnitten, deren Breite bei einem nicht verdichteten Blatt 30 mm und bei einem kalt/ heißverdichteten Blatt 15 mm beträgt. Die Streifen werden 48 h bei 23°C und 50 % relativer Feuchte klimatisiert. Anschließend wird die Dicke der Streifen nach DIN 53105 Teil 1 mit einem Dickenmessgerät der Firma Frank (Belastungsmassen Nr. 1 und 2, Messtaster mit 16 mm Durchmesser) bestimmt. Die Streifen werden dann oben und unten in die Universalprüfmaschine der Firma Zwick mit pneumatischen Probenspannbacken, induktivem Wegaufnehmer und einer Kraftmessdose für den Bereich 0 - 2 kN eingespannt. Der Einspanndruck beträgt 4 bar, die Einspannlänge 100 mm. Die Abzugsgeschwindigkeit wird so eingestellt, dass der Bruch innerhalb von 20 ± 5 Sekunden eintritt. Breite und Dicke der Streifen werden eingegeben, der Kraft/Dehnungsverlauf über das Programm "Zug" aufgenommen und mit diesem Programm die Zugfestigkeit als Mittelwert der 8 Streifen in MPa berechnet.

[0024] Der Schopper-Riegler Wert der p-Aramid Pulpe wird gemäß der "Bedienungsanleitung für Mahlungsgradprüfer Schopper-Riegler SR 1" der Firma Karl Schröder KG, Weinheim gemessen.

[0025] Der Feuchtigkeitsgehalt der Pulpe wird auf einer IR-Waage LP 16 der Firma Mettler bestimmt. Dazu werden 3 g feuchte Pulpe bei 160°C bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, wobei das Gewicht in Zeitintervallen von 30 Sekunden gemessen wird.

[0026] Die Erfindung wird anhand der folgenden Beispiele weiter verdeutlicht.

Beispiel 1

[0027] 9,30 g p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 68 Gew.% werden mit 250 ml 1,25 normaler wässriger Natriumhydroxid - Lösung versetzt. Die Mischung wird unter Rühren 6,5 Stunden zum Rückfluss erhitzt, wodurch eine Mischung mit behandelter Pulpe resultiert.

[0028] Direkt anschließend wird die Mischung mit der behandelten Pulpe in 2,5 l Wasser suspendiert und mit einem Aufschlaggerät der Firma Lorentzen und Wettre gemäß den Anforderungen des Merkblatts des Vereins der Zellstoff- und Papier-Chemiker und Ingenieure, Nr. V/4/61, Französische Papiernorm TAPPI 205, bei einer Schlagzahl von 6000 zwei Minuten lang gerührt. Die so erhaltene Suspension wird in eine Blattbildnersäule der Firma Ernst Haage, Mühlheim an der Ruhr, nach dem System Rapid-Köthen (konstruiert in Anlehnung an das Merkblatt des Vereins der Zellstoff und Papier-Chemiker und Ingenieure, Nr. V/8/76 sowie DIN 54358) eingefüllt und das Volumen der Suspension durch Ein-

füllen von zusätzlichem Wasser auf 6 l erhöht. Vor dem Einfüllen wurde die Blattbildnersäule mit einem Polypropylen-sieb-gewebe (Maschenweite 105 µm) versehen. Die Blattbildnersäule wird 5 Sekunden lang auf "Strudeln" und danach auf "Absaugen" gestellt und solange gewartet, bis die Säule über dem Sieb vollständig entleert ist. Die dazu nötige Entleerzeit beträgt 35 Sekunden. Das gebildete Blatt wird mitsamt dem Polypropylengewebe aus der Blattbildnersäule entnommen, mit Gewebe abgedeckt und mit einer Filzrolle abgegautscht. Dann wird das Blatt mit Unter- und Oberge-webe in einem Kontakttrockner 15 Minuten lang bei 90 °C und Unterdruck getrocknet. Nach qualitativer Beurteilung unter der Lichtbank wird die Blatt-dicke und die Zugfestigkeit gemessen. Die Zugfestigkeit des Papiers beträgt 2,31 MPa.

Vergleichsbeispiel 1

[0029] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die 9,3 g p-Aramid Pulpe nicht wie im ersten Absatz von Beispiel 1 mit wässriger Natronlauge behandelt sondern direkt in 2,5 l Wasser suspendiert und dann wie in Beispiel 1 zu p-Aramid Papier weiterverarbeitet wird. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 17 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 0,76 MPa.

Beispiel 2

[0030] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die mit wässriger Natronlauge behandelte Pulpe zuerst auf einer Nutsche abgesaugt und auf der Nutsche mit Wasser gewaschen wird, bis das ablaufende Wasch-wasser neutral reagiert, und erst danach in 2,5 l Wasser suspendiert und wie in Beispiel 1 zu p-Aramid Papier verarbeitet wird. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 19 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 1,04 MPa.

Vergleichsbeispiele 2-4

[0031] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die 9,3 g p-Aramid Pulpe statt mit wässriger Natronlauge mit 250 ml 1 Gew.-%iger wässriger Schwefelsäure für eine Behandlungszeit t von 6, 18 und 30 Stunden zum Rückfluss erhitzt werden. Danach wird die mit der Schwefelsäurelösung behandelte Pulpe in 2,5 l Wasser sus-pendiert und wie in Beispiel 1 zu p-Aramid Papier verarbeitet. Es ergeben sich die folgenden Entleerzeiten der Blatt-bildung und Zugfestigkeiten des p-Aramid Papiers.

t (Stunden)	Entleerzeit (Sekunden)	Zugfestigkeit (MPa)
6	16	0,73
18	17	0,68
30	18	0,75

Beispiele 3-5

[0032] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die Behandlungszeiten in der wässrigen Na-tronlauge 2,5, 4,5 und 9 Stunden betragen. Danach wird die p-Aramid Pulpe in 2,5 l Wasser suspendiert und wie in Beispiel 1 zu p-Aramid Papier verarbeitet. Es ergeben sich die folgenden Entleerzeiten der Blattbildung und Zugfe-stigkeiten des p-Aramid Papiers.

t (Stunden)	Entleerzeit (Sekunden)	Zugfestigkeit (MPa)
2,5	29	2,14
4,5	31	1,78
9	25	1,57

Beispiele 6-8

[0033] Es wird wie in Beispiel 2 verfahren mit dem Unterschied, dass die Behandlungszeiten in der wässrigen Na-tronlauge 2,5, 4,5 und 9 Stunden betragen. Danach wird die p-Aramid Pulpe in 2,5 l Wasser suspendiert und wie in Beispiel 1 zu p-Aramid Papier verarbeitet. Es ergeben sich die folgenden Entleerzeiten der Blattbildung und Zugfe-stigkeiten des p-Aramid Papiers.

t (Stunden)	Entleerzeit (Sekunden)	Zugfestigkeit (MPa)
2,5	20	1,18
4,5	20	1,22
9	25	1,08

Beispiel 9

[0034] Es wird wie in Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, dass die Behandlungsdauer in der wässrigen Natronlauge 2,5 Stunden beträgt. Danach wird wie in Beispiel 1 ein p-Aramid Blatt gebildet, wobei eine Entleerzeit von 20 Sekunden gemessen wird. Das p-Aramid Blatt wird mit einer Fontijne-Heißpresse 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 200 bar verpresst. Das verpresste Papier hat eine Zugfestigkeit von 3,48 MPa.

Vergleichsbeispiel 5

[0035] Wie in Vergleichsbeispiel 1 wird ein p-Aramid Blatt gebildet, wobei eine Entleerzeit von 18 Sekunden gemessen wird. Das p-Aramid Blatt wird mit einer Fontijne-Heißpresse 2 Minuten lang bei einer Temperatur von 180 °C und einem Druck von 200 bar verpresst. Das verpresste Papier hat eine Zugfestigkeit von 3,00 MPa.

Beispiel 10

[0036] 9,30 g p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 68 Gew.% werden zuerst 6 Stunden lang in einer Soxhlet-Hülse mit Ethanol extrahiert, um die Avivierung zu entfernen. Danach wird die ethanolfeuchte Pulpe wie in Beispiel 2 mit wässriger Natronlauge behandelt und zu p-Aramid Papier verarbeitet. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 18 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 3,00 MPa.

Vergleichsbeispiel 6

[0037] 9,30 g p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 68 Gew.% werden zuerst 6 Stunden lang in einer Soxhlet-Hülse mit Ethanol extrahiert, um die Avivierung zu entfernen. Danach wird die ethanolfeuchte Pulpe wie in Vergleichsbeispiel 1 zu p-Aramid Papier verarbeitet. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 20 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 1,24 MPa.

Vergleichsbeispiel 7

[0038] 10 kg p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 66,5 Gew.% werden in einem Pulper, der ein Volumen von 100 l hat und mit einer schonenden Garnitur und mit einer Lochplatte mit einem Lochdurchmesser von 10 mm ausgestattet ist, mit Wasser bis zu einer Konsistenz von 3,5 Gew.% verdünnt. Anschließend wird die Pulpe/Wasser-Mischung 90 Minuten lang bei 75 °C mit einer Garniturgeschwindigkeit von 1440 Umdrehungen pro Minute gerührt. Dann wird das Wasser über einen Bandfilter entfernt. Es resultiert ein p-Aramid Vlies mit einer Feuchte von 82,7 Gew.%, einem pH-Wert von 7,7 und einem Schopper-Riegler Wert von 53,3. Aus 17,24 g des so erhaltenen Vlieses wird wie in Vergleichsbeispiel 1 ein p-Aramid Papier hergestellt. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 21 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 0,78 MPa.

Beispiel 11

[0039] 10 kg p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron mit einem Feuchtigkeitsgehalt von 66,5 Gew.% werden in einem Pulper, der ein Volumen von 100 l hat und mit einer schonenden Garnitur und mit einer Lochplatte mit einem Lochdurchmesser von 10 mm ausgestattet ist, mit 1,25 normaler wässriger Natronlauge bis zu einer Konsistenz von 3,5 Gew.% verdünnt. Anschließend wird die Pulpe/Wasser/Lauge-Mischung 90 Minuten lang bei 75 °C mit einer Garniturgeschwindigkeit von 1440 Umdrehungen pro Minute gerührt. Dann wird die Wasser/Lauge-Lösung über einen Bandfilter entfernt. Zusätzlich wird die behandelte p-Aramid Pulpe auf dem Bandfilter mit weiterem Wasser gewaschen, um einen Großteil der anhaftenden Natronlauge zu entfernen. Es resultiert ein p-Aramid Vlies mit einer Feuchte von 76,7 Gew.%, einem pH-Wert von 10 und einem Schopper-Riegler Wert von 79. Aus 12,88 g des so erhaltenen Vlieses wird wie in Vergleichsbeispiel 1 ein p-Aramid Papier hergestellt. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 34 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 1,55 MPa.

Beispiel 12

[0040] Es wird wie in Beispiel 11 verfahren mit dem Unterschied, dass eine stark zerfasernde Rührgarnitur eingesetzt wird. Es resultiert ein p-Aramid-Vlies mit einer Feuchte von 74,7 Gew.%, einem pH-Wert von 10 und einem Schopper-Riegler Wert von 80. Aus 11,85 g des so erhaltenen Vlieses wird wie in Vergleichsbeispiel 1 ein p-Aramid Papier hergestellt. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 38 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 1,50 MPa.

Vergleichsbeispiel 8

[0041] Von einer unbehandelten p-Aramid Pulpe der Type Twaron® 1094 der Firma Teijin Twaron wird ein Feuchtegehalt von 68 Gew.% und ein Schopper-Riegler Wert von 55 bestimmt. Aus dieser Pulpe wird wie in Vergleichsbeispiel 1 ein p-Aramid Papier hergestellt. Die Entleerzeit der Blattbildung beträgt 18 Sekunden, die Zugfestigkeit des p-Aramid Papiers 0,71 MPa.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von p-Aramid Papier umfassend die Schritte
 - a) Behandlung von p-Aramid Pulpe mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base in einem Temperaturbereich von > 25 °C bis zum Siedepunkt der Lösung, wodurch eine behandelte Pulpe resultiert, und
 - b) Verarbeitung der behandelten Pulpe zu p-Aramid Papier.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) die Behandlung in einem Temperaturbereich von > 50 °C bis zum Siedepunkt der Lösung stattfindet.
3. Verfahren nach Anspruch 2, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) die Behandlung in einem Temperaturbereich von > 80 °C bis zum Siedepunkt der Lösung stattfindet.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) die Behandlung über einen Zeitraum von > 5 Minuten bis 10 Stunden stattfindet.
5. Verfahren nach Anspruch 4, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) die Behandlung über einen Zeitraum von 1 Stunde bis 7 Stunden stattfindet.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) als Base ein Amin, (Erd-)Alkalihydroxide, Erdalkalioxide, anorganische Carbonate, Alkoholate von (Erd-)Alkalimetallen und Alkylate von (Erd-)Alkalimetallen eingesetzt werden.
7. Verfahren nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) eine 0,5 bis 2 molare wässrige oder alkoholische Lösung der Base eingesetzt wird.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt a) die Konzentration der reinen p-Aramid Pulpe in der Lösung der Base 0,5 bis 5 Gew.% beträgt bezogen auf das Gewicht der Lösung der Base.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, **dadurch gekennzeichnet, dass** vor Schritt a) die Avivierung der p-Aramid Pulpe entfernt wird.
10. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, **dadurch gekennzeichnet, dass** in Schritt b) die behandelte Pulpe durch Suspendieren und Dispergieren in Wasser, Blattbildung und Trocknen zu p-Aramid Papier verarbeitet wird.
11. p-Aramid Papier herstellbar aus einer mit einer wässrigen oder alkoholischen Lösung einer Base im Temperaturbereich > 25 °C bis zum Siedepunkt der Lösung behandelten p-Aramid Pulpe.
12. Verwendung des p-Aramid Papiers gemäß Anspruch 11 oder des gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10 hergestellten p-Aramid Papiers in Dichtungen, als Kalandrier- oder Filterpapier oder als Reibbelagspapier

für Getriebe.

13. p-Aramid Pulpe mit einem Schopper-Riegler Wert im Bereich von 60 bis 85.

5 14. p-Aramid Pulpe nach Anspruch 13, **dadurch gekennzeichnet, dass** die Pulpe einen Schopper-Riegler Wert im Bereich von 75 bis 82 hat.

15. Verwendung der p-Aramid Pulpe gemäß Anspruch 13 oder 14 zur Herstellung von p-Aramid Papier.

10 16. Verwendung einer in Schritt a) von Anspruch 1 resultierenden behandelten Pulpe zur chemischen Modifizierung ihrer Faser Oberfläche mit Epoxiden, Ketenen, Säurechloriden, Isocyanaten, Diisocyanaten, Alkylhalogeniden, Benzylhalogeniden oder Estern, wodurch eine p-Aramid Pulpe mit chemisch oberflächenmodifizierten Fasern resultiert.

15 17. Verwendung der gemäß Anspruch 16 resultierenden p-Aramid Pulpe mit chemisch oberflächenmodifizierten Fasern zu Anbindung von Farbstoffmolekülen, wodurch eine gefärbte p-Aramid Pulpe resultiert.

18. Verwendung der gemäß Anspruch 17 resultierenden gefärbten p-Aramid Pulpe zur Herstellung eines gefärbten p-Aramid Papiers.

20

25

30

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7805

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
X	US 5 833 807 A (RAMACHANDRAN SESHADRI ET AL) 10. November 1998 (1998-11-10)	1,11,13,15	D21H13/26
Y	* Spalte 3, Zeile 52 - Spalte 4, Zeile 16; Ansprüche 1-10; Beispiele 1-6 *	1-3,11,13,15,16	
Y	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 012, no. 092 (C-483), 25. März 1988 (1988-03-25) & JP 62 225539 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 3. Oktober 1987 (1987-10-03) * Zusammenfassung *	1-3,11,13,15,16	
X	US 5 202 184 A (BRIERE ROLAND T ET AL) 13. April 1993 (1993-04-13) * Ansprüche 1-7; Abbildung 1 *	1,13	
A	US 3 880 710 A (PATTISON VICTOR A) 29. April 1975 (1975-04-29) * das ganze Dokument *	1-18	
A	EP 0 572 002 A (SUMITOMO CHEMICAL CO ; AKZO NV (NL)) 1. Dezember 1993 (1993-12-01) * das ganze Dokument *	1-18	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
A	US 5 644 003 A (ARAI NORIYUKI ET AL) 1. Juli 1997 (1997-07-01) * das ganze Dokument *	1-18	D21H D01F C08L
A	WO 94 05854 A (AKZO NV ; ASAGI KOSAKU (JP); HATA SHIGENAO (JP); KOIZUMI TATSUYA (J)) 17. März 1994 (1994-03-17) * das ganze Dokument *	1-18	
-/--			
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 5. Dezember 2001	Prüfer Karlsson, L
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 : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, 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 (P4C03)



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 01 11 7805

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.7)
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 496 (C-0894), 16. Dezember 1991 (1991-12-16) & JP 03 217429 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 25. September 1991 (1991-09-25) * Zusammenfassung *	16-18	
A	US 6 045 897 A (HATANAKA HIDEO ET AL) 4. April 2000 (2000-04-04) * das ganze Dokument *	1-18	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.7)
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort MÜNCHEN		Abschlußdatum der Recherche 5. Dezember 2001	Prüfer Karlsson, L
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 Patentdokument, 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 (P04C03)

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7805

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.

Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Daten des Europäischen Patentamts am

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5833807 A	10-11-1998	CN 1252113 T	03-05-2000
		EP 0975835 A1	02-02-2000
		JP 2001520711 T	30-10-2001
		WO 9846827 A1	22-10-1998
JP 62225539 A	03-10-1987	KEINE	
US 5202184 A	13-04-1993	US 5028372 A	02-07-1991
		AU 614155 B2	22-08-1991
		AU 3717589 A	04-01-1990
		BR 8903251 A	13-02-1990
		CA 1324471 A1	23-11-1993
		DE 68924621 D1	30-11-1995
		DE 68924621 T2	13-06-1996
		DK 324989 A	31-12-1989
		EP 0348996 A2	03-01-1990
		IL 90779 A	06-09-1992
		JP 2242912 A	27-09-1990
		JP 2967111 B2	25-10-1999
		MX 168815 B	09-06-1993
		NZ 229752 A	26-07-1990
		PT 91038 A ,B	08-02-1990
		RU 2045332 C1	10-10-1995
US 3880710 A	29-04-1975	KEINE	
EP 0572002 A	01-12-1993	AU 3870793 A	02-12-1993
		BR 9302084 A	07-12-1993
		CA 2097037 A1	29-11-1993
		CN 1082634 A ,B	23-02-1994
		DE 69329309 D1	05-10-2000
		DE 69329309 T2	04-01-2001
		EP 0572002 A2	01-12-1993
		ES 2149183 T3	01-11-2000
		JP 2897592 B2	31-05-1999
		JP 6041298 A	15-02-1994
		RU 2113561 C1	20-06-1998
		US 5442003 A	15-08-1995
		ZA 9303720 A	27-07-1994
US 5644003 A	01-07-1997	JP 8120163 A	14-05-1996
		JP 8134329 A	28-05-1996
		CA 2154138 A1	20-01-1996
		DE 19526417 A1	25-01-1996
		GB 2291426 A ,B	24-01-1996
		JP 8085752 A	02-04-1996

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82

**ANHANG ZUM EUROPÄISCHEN RECHERCHENBERICHT
 ÜBER DIE EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG NR.**

EP 01 11 7805

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten europäischen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben.
 Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am
 Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

05-12-2001

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 5644003 A	SG	33418 A1	18-10-1996
WO 9405854 A	17-03-1994	AT 150501 T	15-04-1997
		AU 673691 B2	21-11-1996
		AU 4982393 A	29-03-1994
		CA 2143630 A1	17-03-1994
		DE 69309077 D1	24-04-1997
		DE 69309077 T2	28-08-1997
		EP 0658226 A1	21-06-1995
		WO 9405854 A1	17-03-1994
		JP 2988211 B2	13-12-1999
		JP 6166984 A	14-06-1994
JP 03217429 A	25-09-1991	JP 2922238 B2	19-07-1999
US 6045897 A	04-04-2000	CN 1170055 A	14-01-1998
		EP 0807703 A1	19-11-1997
		JP 10072752 A	17-03-1998
		US 5858884 A	12-01-1999

EPO FORM P0461

Für nähere Einzelheiten zu diesem Anhang : siehe Amtsblatt des Europäischen Patentamts, Nr.12/82