



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102300614 B

(45) 授权公告日 2015. 04. 08

(21) 申请号 200980155553. 1

(22) 申请日 2009. 11. 05

(30) 优先权数据

102009006584. 9 2009. 01. 29 DE

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2011. 07. 28

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2009/007934 2009. 11. 05

(87) PCT国际申请的公布数据

W02010/085992 DE 2010. 08. 05

(73) 专利权人 尼纳盖斯纳有限公司

地址 德国布鲁克米尔

(72) 发明人 W·赫尔 J·宁蒂特 U·卡尔

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 邓毅

(51) Int. Cl.

B01D 39/16(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 特开 2008-169301 A, 2008. 07. 24, 说明

书第 9 页第 36 段至第 10 页第 48 段, 第 12 页第 62 段至第 14 页第 73 段和权利要求 1-8.

US 2006/0277877 A1, 2006. 12. 14, 说明书第 3 页第 35 段至第 4 页第 41 段, 第 5 页第 53-56 段.

CN 1902140 A, 2007. 01. 24, 说明书第 6-9 页实施例.

审查员 贾宁

权利要求书1页 说明书5页

(54) 发明名称

单层或多层过滤材料及其制造方法

(57) 摘要

本发明涉及单层或多层的过滤材料,它具有至少一个由纤维素、玻璃纤维、合成纤维或它们的混合物构成的层,并用由环氧树脂和固化试剂构成的粘结剂浸渍。所述固化试剂包含在较低温度下交联的第一固化剂和较高温度下交联的第二固化剂,使得所述环氧树脂可根据温度分阶段地固化。

1. 单层或多层的过滤材料,其中用由环氧树脂和固化试剂构成的粘结剂浸渍至少一个由纤维素、玻璃纤维、合成纤维或它们的混合物构成的层,其特征在于,所述固化试剂包含从 0℃ 的温度起开始交联的第一固化剂和从 130℃ 的温度起开始交联的第二固化剂,使得所述环氧树脂能根据温度通过第一固化剂和第二固化剂分阶段地固化,其中所述第一固化剂以相对于粘结剂中环氧树脂,30 至 80% 的化学计量比存在;和所述第二固化剂以相对于粘结剂中环氧树脂,30 至 80% 的化学计量比存在。

2. 根据权利要求 1 的过滤材料,其特征在于,所述第一固化剂是来源于脂肪族和/或脂环族的胺类固化剂系列的固化剂。

3. 根据权利要求 2 的过滤材料,其特征在于,所述第一固化剂是聚酰胺胺。

4. 根据前述权利要求之一的过滤材料,其特征在于,所述第二固化剂是含氮的固化剂。

5. 根据权利要求 4 的过滤材料,其特征在于,所述第二固化剂是双氰胺、胍胺或咪唑。

6. 根据权利要求 4 的过滤材料,其特征在于,所述第二固化剂包含促进剂。

7. 由根据前述权利要求之一的单层或多层过滤材料制成的过滤元件。

8. 根据权利要求 7 的过滤元件,其特征在于,所述过滤材料是起褶的。

9. 根据权利要求 7 的过滤元件,其特征在于,所述过滤材料在纵向上是开槽的。

10. 根据权利要求 7 的过滤元件,其特征在于,所述过滤材料是经冲压的。

11. 根据权利要求 7 的过滤元件,其特征在于,所述过滤材料在横向上是波纹状的。

12. 制造单层或多层过滤材料的方法,其中所述方法包括下列步骤:

a) 制备根据温度可分阶段完全固化的粘结剂,所述粘结剂由环氧树脂和固化试剂构成,所述固化试剂包含从 0℃ 的温度起开始交联的第一固化剂和从 130℃ 的温度起开始交联的第二固化剂;

b) 用可分阶段完全固化的粘结剂浸渍所述过滤材料的至少一个层,所述过滤材料由纤维素、玻璃纤维、合成纤维或它们的混合物构成;

c) 通过使所述过滤材料经历在 0℃ 和 120℃ 之间的温度而预固化;

d) 形成层;

e) 通过使所述过滤材料经受等于或高于 130℃ 的温度下而使其完全固化。

单层或多层过滤材料及其制造方法

发明领域

[0001] 本发明涉及经浸渍的过滤材料,所述过滤材料在加工以及使用时都不将酚或甲醛释放到环境中,涉及由此制造的过滤元件以及用于制造所述过滤材料的方法。

背景技术

[0002] 用于汽车领域和工业应用的过滤材料一般来说由纤维素和 / 或合成纤维构成。它们主要用于过滤燃料、油、气体、水和它们的混合物。在此,对湿润状态和干燥状态下的破裂强度和刚性提出了高要求。此外,它们应能耐受侵蚀性的环境条件和高温。

[0003] 作为所述过滤器的基础材料使用由纤维素、玻璃纤维、合成纤维或它们的混合物构成的多孔的幅面(Bahnen)。因为对适合的纤维类型的选择主要视对于所制造的过滤材料的多孔性、透气性和密度提出的要求而定,所选择的纤维类型大多数在强度方面不是最佳的。

[0004] 为了特别在湿润状态下仍然能达到所需的强度和刚性,并且使得过滤材料即使在高温下都能耐受侵蚀性影响,用粘结剂处理过滤材料。作为适合的粘结剂,多年来已经证明是苯酚甲阶酚醛(Phenolresol-)树脂或线性酚醛清漆(Phenolnovolak-)树脂,后者与六亚甲基四胺或其它甲醛供体(例如甲阶酚醛树脂、含羟甲基的聚合物)结合作为固化剂。这种酚醛树脂体系的实例在公开文献 EP 94165 A2 中有所描述。

[0005] 所述树脂体系作为溶液使用,用它浸渍由纤维素和 / 或合成纤维构成的多孔幅面,随后将其干燥。适合的溶剂是低级醇和酮例如甲醇、乙醇、异丙醇、丙酮,还有水。

[0006] 在干燥期间发生树脂部分固化,其经由干燥温度的高度和干燥持续时间来调节。通过调节得的固化程度,实现一定的、对于其继续加工所需的过滤材料初始强度。在过滤材料沿着纵向开槽(rilliert)时,特别重要的是初始强度。它必须足够硬,以便保持住开槽,但也不容许过脆,以致在继续加工例如折叠中断裂。然而,固化反应不易控制且树脂大多数固化过度。因此,过滤材料可能是脆的。为了制造过滤元件,大多数情况下冲压所述过滤材料并将其折叠成折棚状(Faltenbalg)。具有过高固化度的过滤材料是脆的并在该加工过程中容易断裂。

[0007] 在冲压和折叠过程之后,为了完全固化树脂,将折棚置于固化炉中。由此达到在干燥状态以及湿润状态下应用所需的强度和刚性,并且过滤材料高温下能耐受侵蚀影响。不仅在用树脂浸渍多孔幅面之后的干燥过程中,还有在制造折棚之后树脂完全固化时,向环境中释放出大量的对健康有害的酚和甲醛。所述酚和一部分甲醛是作为杂质而本身就包含于树脂中的。但是绝大部分甲醛在交联反应中作为反应产物释放。

[0008] 因此一直以来都试图用不含酚和甲醛的粘结剂代替酚醛树脂。作为酚醛树脂的替代物越来越多地使用基于水的合成树脂分散体,大多数是丙烯酸酯树脂。这种分散体本来就不包含游离的酚和通常不含结合的或游离的甲醛。然而,这种粘结剂必须被固化以实现特别是在湿润状态下需要的强度和刚性,以及对侵蚀影响例如热机油的耐受性。所述固化大多数利用位于合成树脂聚合物的基本骨架中的反应性基团以热的方式进行。热交联常用

的反应性基团是 N- 羟甲基丙烯酰胺, 但它在交联反应时又分解出甲醛。使用合成树脂分散体作为过滤材料用粘结剂的另一缺点是该粘结剂在干燥时就已经形成膜的特性。所述膜作为所谓遮膜 (Segel) 搭接位于两个或更多个纤维之间的间隙, 由此减小了孔直径并因此降低了对过滤介质的透过性。过滤材料中粘结剂比例越高, 则可越强烈地注意到这种不利的特性。与此相反, 酚醛树脂由于其分子明显较短的链长而在干燥时不会形成膜, 并因此也不会降低待过滤介质的透过性。这种用这些合成树脂分散体浸渍的过滤介质的化学和机械稳定性, 与用酚醛树脂浸渍的过滤介质相比更差, 并且大多不足以应用于燃料和油。

[0009] 制造不向周围环境释放酚和甲醛的过滤材料的另一种可能性是使用环氧树脂。环氧树脂根据制造条件同样不包含游离的酚和甲醛。即使在不同的交联反应中也没有分解出和向周围环境释放甲醛。但是环氧树脂体系在浸渍时和随后的干燥过程中相对于酚醛树脂体系来说具有显著的缺点。环氧树脂总是需要固化剂来进行固化。主要有两种类型的固化剂: 冷交联和热交联的固化剂。但是仅采用冷交联的固化剂的环氧树脂浸渍过程可能会如此之快地反应, 使得过滤材料在干燥后就已经完全固化或者在几个小时内室温下固化。所述过滤材料因此是脆性的并只能在很困难的条件下继续加工。只可以非常困难地冲压和折叠。

[0010] 仅采用热交联的固化剂的环氧树脂浸渍过程比酚醛树脂体系明显反应得更慢。为了实现为继续加工需的固化度, 具有环氧树脂浸渍的过滤介质必须在干燥器中比用酚醛树脂浸渍的过滤材料停留明显更长的时间。出于这些原因目前极少将环氧树脂浸渍用于过滤材料。

[0011] 发明概述

[0012] 因此, 本发明的目的在于提供一种特别用于机动车过滤器和工业过滤器的过滤材料, 它们不向周围环境释放酚和甲醛并且具有极好的特性, 特别是关于过滤特性、即使在高温下的侵蚀影响耐受性、在干燥和湿润状态下的强度和刚性以及良好的继续加工性。另外, 还应提供经过改善的过滤元件以及用于制造过滤材料的操作简单的方法。

[0013] 所述目的根据本发明通过权利要求 1、10 和 15 的技术特征来实现。本发明有利的实施方式在其它权利要求中描述。

[0014] 发明详述, 实施例

[0015] 根据本发明的过滤材料由多孔的、纤维状平面结构和环氧树脂浸渍物 (**-imprägnierung**) 形式的粘结剂构成, 所述环氧树脂浸渍物通过冷交联固化剂和热交联固化剂的组合使得能够实现分阶段的固化。“冷交联”在此的意义是, 所述固化剂从可以是相对低、然而在各种情况下低于热交联固化剂的特定温度起才开始交联。冷交联固化剂的交联开始点可以例如低于 0°C, 特别是在约 0°C 和约 100°C 之间。“热交联”固化剂的交联起始点位于较高温度、特别是在 130°C 或更高温度。低于所述较高温度, 则通过热交联的固化剂不会发生交联。通过应用不含酚和甲醛的物质以及应用在交联反应期间不分离出甲醛的固化剂, 根据本发明的过滤材料从不向环境中释放酚或甲醛。

[0016] 所述浸渍物有利地由具有两种或更多种来自双酚 A 和 F 和 / 或所述双酚的缩水甘油醚的环氧基团的环氧树脂, 以及具有两种或更多种环氧基团的脂肪族环氧树脂构成。它们可以以任意比例溶于低级的醇和酮中, 例如甲醇、乙醇、异丙醇和丙酮。向环氧树脂中添加至少两种不同的固化剂类型。

[0017] 第一种固化剂类型是冷交联的固化剂。添加量以环氧树脂计是低于化学计量量的,优选是化学计量比的 30 至 80% 并特别优选为化学计量比的 50%。所述固化剂的量优选这样选择,使得根据本发明的过滤介质在干燥后已经固化到具有足够进行继续加工的强度,而仍然是足够韧性的,从而使其可在继续加工时不会被冲压断裂、被折叠成折棚或者配置上垂直于材料幅面分布的波纹。

[0018] 第二种固化剂类型是热交联的固化剂。添加量以环氧树脂计是低于化学计量量的,优选是化学计量比的 30 至 80% 并特别优选为化学计量比的 50%。这种固化剂优选从 130℃,特别优选从 150℃ 起反应,并且只在固化炉中折棚已经完全成型时才发挥其作用。

[0019] 优选的第一种类型固化剂是脂肪族固化剂(例如聚酰胺胺、聚酰胺)、改性的脂肪族固化剂、脂环族胺类固化剂、芳香族胺、酮亚胺和酸酐。

[0020] 优选的第二种类型固化剂是含氮的固化剂例如双氰胺、胍胺、胍、氰胺(Cyanamin)、三嗪、三唑、氰酰胺(Cyanamide)或咪唑。特别优选的是双氰胺和双氰胺与促进剂例如咪唑的混合物。

[0021] 实质上通过第二固化剂类型实现的最终固化赋予了过滤介质在湿润和干燥状态下所要求的强度和刚性,以及对侵蚀影响的良好耐受性。影响过滤材料的侵蚀影响的例子是约 150℃ 的热机油或约 80℃ 的热燃料。所述液体中的添加剂更额外增加其侵蚀性。根据本发明的过滤材料与相同的、但是用酚醛树脂浸渍的比较材料相对比时已令人惊奇地发现,根据本发明的过滤材料对热机油、热空气、Ad Blue、燃料如柴油和生物柴油以及其它液态和气态的待过滤材料具有明显比酚醛树脂浸渍过的过滤材料更高的耐受性。两种材料中,所有其它的物理值和过滤工艺值都是相当的(见表 1)。

[0022] 根据本发明的过滤材料的多孔平面结构可以例如通过湿法成网法(Nasslegeverfahren)、气流成网法(Luftlegeverfahren)、熔喷法或纺粘无纺布法来制造。此外它可以由开孔的泡沫构成。

[0023] 湿法成网法应理解为造纸常用的方法,其中制备含水的短切纤维的悬浮液,并将可以额外包含造纸常用的助剂的该悬浮液在筛上分散和脱水。随后干燥和卷绕这样形成的多孔平面线缕(**Flächengebinde**)。

[0024] 在气流成网方法中将短切纤维在气流中涡旋并同样置于筛上。随后将多孔的平面结构利用针刺、水流针刺、热应用等来固定和卷绕。

[0025] 在纺粘无纺布法中将热塑性聚合物在挤出机中熔融并通过纺丝喷嘴压出。在纺丝喷嘴的毛细管中形成的连续纤维在从喷嘴排出之后被拉伸,在堆放通道(Ablagekanal)中涡旋并以幅面状卸在筛带(Siebband)上。随后应用压力和温度将所述无纺布用压光机固定。

[0026] 在熔喷法中将热塑性聚合物在挤出机中熔融并通过纺丝喷嘴压出。在纺丝喷嘴的毛细管中形成的连续纤维在从具有热空气的喷嘴排出之后被拉伸并以幅面状卸在筛带上。

[0027] 用于熔喷方法和纺粘无纺布方法的聚合物优选是聚烯烃、聚酯、聚酰胺、聚苯硫醚、聚碳酸酯或者它们的共聚物或混合物。

[0028] 适合用于湿法成网方法和气流成网方法的纤维是例如纤维素、再生纤维素、聚酯纤维、聚烯烃纤维、聚酰胺纤维、多组分纤维、玻璃纤维、碳纤维。

[0029] 根据本发明的过滤材料根据不同的使用目的典型地具有 10 至 400g/m² 的根据 DIN

EN ISO 536 的单位面积质量, 2 至 10000 $1/\text{m}^2\text{s}$ 的根据 DIN EN ISO 9237 的透气性和 0.1 至 5.0mm 的根据 DIN EN ISO 534 的厚度。

[0030] 根据本发明的过滤材料既可以是单层的也可以是多层的, 其中至少一层用根据本发明的环氧树脂浸渍物处理过。

[0031] 作为浸渍方法, 可以考虑所有常用的方法, 例如浸入浸渍、单侧或双侧辊压涂敷或喷射涂敷。

[0032] 实施例 1

[0033] 在倾斜筛网造纸机 (**Schrägsiebpapiermaschine**) 上制造单位面积质量为 $100\text{g}/\text{m}^2$ 和透气性为 $860\text{ }1/\text{m}^2\text{s}$ 的纸张, 在实验室用薄软绸布 (-foulard) 上将其浸渍并在 80°C 下于通风干燥炉中干燥 15 分钟。所述浸渍用下列物质构成的混合物来实施:

[0034] 10g Huntsman 公司的环氧树脂 Araldit GY 250

[0035] 2g S. I. Q 公司的固化剂 1 SIQ Amin 2030

[0036] 2g Alzchem 公司的固化剂 2 双氰胺

[0037] 0.5g BASF 公司的促进剂 2- 甲基咪唑

[0038] 100g 甲醇

[0039] 浸渍剂的含量为相对于浸渍介质的以面积计的质量 19 重量%。随后在所述介质上测量破裂强度、透气性、以面积计的质量、湿润条件下纵向弯曲刚度、干燥条件下纵向弯曲刚度、速干 (Rücktrocknung-) 性能、热油耐受性、后氧化 (Nachverzunderungs-) 性能以及酚排放和甲醛排放。在表 1 中给出结果。

[0040] 比较实施例

[0041] 将来自实施例 1 的纸张在与实施例 1 相同的条件下用下列配方的标准酚醛树脂浸渍:

[0042] 10g Dynea 公司的酚醛树脂 3195

[0043] 100g 甲醇

[0044] 浸渍剂的含量为相对于浸渍介质的以面积计的质量 19 重量%。随后在所述介质上测量破裂强度、透气性、以面积计的质量、湿润条件下纵向弯曲刚度、干燥条件下纵向弯曲刚度、速干性能、热油耐受性、后氧化性能以及酚排放和甲醛排放。在表 1 中给出结果。

[0045] 根据 DIN EN ISO 9237 测量透气性

[0046] 根据 DIN EN ISO 2758 按照 Mullen 法测量破裂强度

[0047] 根据 DIN EN ISO 536 测量以面积计的质量

[0048] 根据 DIN 53864 按照 Schlenker 法测量干燥和湿润条件下的弯曲刚度

[0049] 热油耐受性

[0050] 为了测定对热机油的耐受性, 将过滤材料在 165°C 下于通风炉中固化 10 分钟。然后将已固化的平面的过滤材料在 150°C 下于机油 Shell Helix Ultra 5W30 中存放 3 周时间, 之后根据 DIN EN ISO 20187 在标准气候下再处理 24 小时。最后根据 DIN EN ISO 2758 在经老化的过滤材料上测定破裂强度并与未经老化的过滤材料的破裂强度进行比较。

[0051] 后氧化性能

[0052] 将待检测的样品在 160°C 下于通风炉中存放 24 小时。在根据 DIN EN ISO 20187 进行气候调节之后根据 DIN EN ISO 2758 测定破裂强度。

[0053] 速干性能

[0054] 首先根据 DIN EN ISO 9237 在根据 DIN EN ISO 20187 进行气候调节的样品上测定透气性。然后将样品置于蒸馏水中 10 分钟,之后在两个擦拭纸板 (**Löschkarton**) 之间擦拭 5 秒钟。随后再次根据 DIN EN ISO 9237 测量透气性,在此过程中将试样放置在接通的仪器中,直到再次达到最初的透气性的值。在这段时间内将压差保持在 200Pa。将样品置入仪器之后立即地和每隔 30 秒钟之后读取透气性的值。

[0055] 测定甲醛含量:将约 0.3g 待检测的材料放入炉中。在 180℃ 下用气体取样器在蒸馏水中吸收排放物 4 分钟。随后比色法测定甲醛。为此利用甲醛与 4-氨基-3-肼基-5-巯基-1,2,4-三唑的反应 (VDI 3862 第 4 页)。

[0056] 测定酚含量:将约 0.3g 待检测的材料放入炉中。在 180℃ 下用气体取样器在稀释的氢氧化钠溶液中吸收排放物 4 分钟。随后比色法测定酚。为此利用酚和对硝基苯胺的反应 (VDI 3485)。

[0057] 表 1

[0058]

测试特征	实施例 1 (发明)	比较实施例
以面积计的质量 [g/m ²]	123	123
透气性 [l/m ² S]	880	880
破裂强度 [kPa]	391	321
湿润条件下纵向弯曲刚度	6.8 [cNcm ²]	9.3 [cNcm ²]
干燥条件下纵向弯曲刚度	55 [cNcm ²]	51 [cNcm ²]
速干性能	2 分钟	5 分钟
后氧化性能	462kPa	180kPa

[0059]

热油耐受性	233 [kPa]	188 [kPa]
4 分钟 180℃ 的苯酚 - 排放	低于检测极限	0, 2, 89 [g/kg 纸]
4 分钟 180℃ 的甲醛 - 排放	低于检测极限	0.646 [g/kg 纸]

[0060] 结果明显显示出,根据本发明的过滤材料 (实施例 1) 明显好于目前使用的酚醛树脂浸渍过的过滤材料 (比较实施例)。对于根据本发明的过滤材料,唯一比较低的是湿润纵向的弯曲刚度,但也仍在这些过滤材料常用的范围内。