



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

(11) DD 285 503 A7

5(51) C 08 G 8/28
C 04 B 26/12
C 08 L 61/06
C 08 G 14/08

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD C 08 G / 324 159 7	(22)	28.12.88	(45)	19.12.90
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Elguwa Leipzig, Betriebsteil Plasta Espenhain, Leipziger Straße, Espenhain, 7204, DD
(72)	Sachse, Ursula; Schindler, Hans-Thomas, Dipl.-Ing.; Winkler, Rolf; Hennersdorf, Reinert, Dr.-Ing.; Schlieter, Lutz; Brückner, Volker, Dipl.-Chem.; Reineke, Karin, Dr. rer. nat.; Schlotzhauer, Hans-Jürgen, Dipl.-Chem.; Wedekind, Karin, DD
(73)	siehe (71)
(74)	siehe (71)

(54)	Verfahren zur Herstellung von modifizierten PF-Bindemitteln für feuchteresistente anorganische Dämmaterialien
------	---

(55) Verfahren; Phenol; Formaldehyd; Harnstoff; Katalysator; Natriumhydroxid; Schwefelsäure; wäßrige Lösung; feuchteresistente Dämmaterialien; Mineralwolle; pH-Wert

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von modifizierten PF-Bindemitteln, welche bei der Fertigung von feuchteresistenten anorganischen Dämmaterialien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthält ein mit Harnstoff modifiziertes PF-Bindemittel als Kondensationskatalysator $\leq 1\%$ Masseanteil Natriumhydroxid. Vor der Verarbeitung wird dem modifizierten PF-Bindemittel eine wäßrige Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat oder aus Schwefelsäure zugesetzt. Die wäßrige Lösung enthält 102–200% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderlichen Sulfatäquivalente. Das PF-Bindemittel weist einen pH-Wert von 6,8–7,6 auf.

Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung modifizierter PF-Bindemittel für feuchteresistente anorganische Dämmmaterialien, bei denen Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis 1:2–3,5 bei Temperaturen von $\leq 338\text{K}$ in Anwesenheit eines Katalysators bis zu einem Formaldehydumsatz von $\geq 60\%$ miteinander zur Reaktion gebracht, anschließend bei Reaktionstemperaturen $\leq 303\text{K}$ mit $\leq 20\%$ Masseanteil Harnstoff modifiziert und vor der Verarbeitung mit $\leq 0,2\%$ Silanhaftmittel versetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das modifizierte PF-Bindemittel als Kondensationskatalysator $\leq 1\%$ Masseanteil Natriumhydroxid enthält und dem modifizierten PF-Bindemittel vor der Verarbeitung eine wäßrige Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat oder aus Schwefelsäure, die 102–200% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderliche Sulfatäquivalente besitzt, zugesetzt wird und das modifizierte PF-Bindemittel einen pH-Wert von 6,8–7,6, vorzugsweise 7,0–7,2 aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen modifizierten PF-Bindemitteln, die zur Imprägnierung anorganischer Dämmmaterialien, wie Mineral- und/oder Glaswolleerzeugnisse, eingesetzt werden und diesen Feuchteresistenz verleihen. Darüber hinaus können die erfindungsgemäß hergestellten Bindemittel zur Herstellung von Dämmstoffen mit verbesserter Flammwidrigkeit verwendet werden.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Herstellung von Isoliermaterial für Schall- und Wärmedämmung auf der Basis anorganischer Fasern und PF-Harzen ist seit langem Stand der Technik. Auf Grund preislicher Vorteile und eines günstigeren Brandverhaltens gegenüber einer Vielzahl von Dämmstoffen auf organischer Basis erweitert sich das Einsatzgebiet in hohem Umfang und die anorganischen Fasermaterialien werden bereits für anspruchsvolle Isolationsfälle, z. B. im Wohnungsbau bei Dachdämmungen, für Außenelemente sowie zur Kellerdeckendämmung im schwimmenden Estrich eingesetzt. Dabei wird eine hohe Feuchteresistenz der Dämmstoffe gefordert, insbesondere muß das Isolationsmaterial bei hohen Luftfeuchten und Temperaturen durch geringe Feuchtigkeitsaufnahme eine hohe Maßhaltigkeit haben. Gleichzeitig darf sich das Wärmedämmvermögen nur geringfügig verändern. Darüber hinaus werden bei einer Vielzahl von Einsatzgebieten, z. B. im Gesellschafts-, Schiff- und Waggonbau zusätzliche Anforderungen an das Brandverhalten gestellt. Für die Erzielung eines qualitativ hochwertigen Isolationsmaterials ist deshalb ein geeignetes Imprägniermittel eine wesentliche Voraussetzung. Im allgemeinen stellt man die für die genannten Einsatzzwecke erforderlichen Harze durch milde Kondensation im Temperaturbereich von 313–343K bei einem Molverhältnis Phenol zu Formaldehyd von 1:2,5 bis 1:4 unter Einsatz alkalischer Kondensationsmittel her. Die gebräuchlichsten Kondensationsmittel sind Natronlauge, Bariumhydroxid, Calciumoxid bzw. -hydroxid und Amine.

Beim Einsatz von Natronlauge gelingt es infolge der hygroskopischen Eigenschaften dieses Katalysators bisher nicht, feuchteresistentes Isoliermaterial herzustellen. Außerdem treten Korrosionsprobleme auf. Weiterhin ist eine Ausfällung der Natronlauge nach dem Kondensationsprozeß nur mit einem hohen technischen Aufwand möglich, weil eine Abkühlung der Harze auf etwa 275K notwendig ist. Die Abtrennung des gefällten Produktes sowie seine Deponie unter Beachtung der Forderungen des Umweltschutzes ist ökonomisch aufwendig und technisch schwierig zu realisieren. Eine Entfernung der Na-Ionen durch Ionenaustausch stößt derzeit noch auf untragbare ökonomische Belastungen und Handhabungsbarrieren. Nach den bisherigen Auffassungen galt Natronlauge als Kondensationskatalysator für Bindemittel zur Herstellung feuchteresistenter Mineralwolle als ungeeignet (DE-OS 3504339).

Beim Einsatz von Aminen als Katalysatoren, speziell tertiärer Amine, wie z. B. Trimethyl- und/oder Triäthylamin, werden günstige Verhältnisse in der Monomerabbindung realisiert. Man erreicht mit diesen Kondensationsmitteln die gewünschte Feuchteresistenz. Nachteilig sind hierbei jedoch die hohen Katalysatorkosten sowie der extrem unangenehme Geruch desamins, der sich sowohl bei der Harzherstellung als auch bei der Verarbeitung bemerkbar macht, dabei sind kleinste Anteile im Isoliermaterial noch geruchlich wahrnehmbar. Eine Bindung der Amine in Salzform kann nicht als Lösung angesehen werden, da selbst in diesem Fall durch Hydrolyse oder andere Langzeitreaktionen Spuren von Amin freigesetzt werden, die einen Einsatz dieser Isolierstoffe auf Dauer unmöglich machen.

Weiterhin ist ein Verfahren bekannt, bei dem es gelingt, mit Dicyandiamid, Harnstoff oder Melamin modifizierte und mit Natronlauge katalysierte PF-Resolharze herzustellen, die als Bindemittel für feuchteresistente Isoliermaterialien geeignet sind (DE-OS 2756848). Nachteilig ist jedoch der notwendige Einsatz eines individuellen Alkylresorcins, das 2 bis 8 Kohlenstoff-Atome in der Seitenkette enthält. Diese zur Hydrophobierung angegebenen Resorcine sind sehr kostenaufwendig und nicht im benötigten Umfang verfügbar.

Bariumhydroxid bzw. Calciumoxid und Calciumhydroxid als feste Kondensationsmittel verteilen sich auf Grund ihres ungünstigen Löslichkeitsverhaltens beim Einsatz der für einen ausreichenden Monomerumsatz notwendigen Anteile nicht in wünschenswerter Weise im Monomergemisch. Dadurch treten im Harz Rückstände auf, die bei der Verarbeitung des Harzes zum Zusetzen der Dosiereinrichtungen und der Zerstäubungsdüsen führen. Bariumhydroxid ist darüber hinaus ein kostenaufwendiger Katalysator und auf Grund seiner Giftigkeit für einen Einsatz nicht empfehlenswert. Deshalb beinhaltet eine Vielzahl neuer technischer Lösungen den Einsatz von CaO bzw. Ca(OH)₂ zur Herstellung von Bindemitteln für feuchteresistente anorganische Fasermaterialien bei Vermeidung von Absetzerscheinungen des Katalysators. Ein Nachteil der bisher mit CaO bzw. Ca(OH)₂ katalysierten Bindemittel ist, daß sie, wenn sie mit Harnstoff modifiziert werden, keine für technische Belange befriedigende Lagerfähigkeit besitzen. Deshalb erfolgt die Modifizierung der Harze mit Harnstoff erst kurz vor der Verarbeitung,

wodurch beim Verarbeiter zusätzliche Aufwendungen entstehen. Um die Modifizierungskomponente zu lagern, chemisch zu lösen und mit dem Harz zur Reaktion zu bringen, sind infolge der auftretenden Exothermie der Modifizierungsreaktion und der thermischen Labilität der Harze zusätzliche Kühleinrichtung erforderlich.

Eine weitere Erfindung (US-PS 30375) beschreibt die Herstellung lagerstabiler, mittels CaO katalysierter Harze im Bereich der Molverhältnisse P:F = 1:3,5–4,5, wobei in Anwesenheit von 3,7–7% Masseanteile Calcium, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Phenols, die Umsetzung in Gegenwart von 6–10 Mol Wasser je Mol Reaktionspartner bei einer Höchsttemperatur von 353K erfolgt. Das Verfahren läßt sich weder technisch noch ökonomisch sinnvoll realisieren, da Kalk von höchster Reinheit und in extrem feiner Vermahlung eingesetzt werden muß. Kalk dieser Qualität setzt sich innerhalb kurzer Zeit mit dem Kohlendioxid der Luft zu dem schwer löslichen Calciumcarbonat um, wodurch es im industriellen Maßstab nicht gelingt, völlig rückstandsfreie Harze zu fertigen. Darüber hinaus wird durch den Einsatz einer solchen Kalkqualität, verbunden mit notwendigen Maßnahmen zur Rückstandsabtrennung und dessen schadenloser Beseitigung, die Ökonomie des Verfahrens sehr ungünstig beeinflusst. Des weiteren sind die mit Harnstoff modifizierten Phenolharze nach diesem Verfahren in ihrer Lagerfähigkeit so weit eingeschränkt, daß ein Umschlag sowie die erforderliche Lagerhaltung beim Verarbeiter nicht gewährleistet werden können. Die Lagerfähigkeit der Harze, gemessen an der Verdünnbarkeit mit Wasser, muß mindestens 14 Tage betragen. Die Lagerfähigkeit bei den beschriebenen Varianten ist nicht gegeben.

In einer weiteren Erfindung (DE-OS 3504399) wird die Komplexbildung von Calciumionen mittels Sulfationen in einem bestimmten pH-Bereich beschrieben. Der Mangel bei diesem Verfahren ist, daß das Harz nach der Zugabe des Komplexbildners nur wenige Stunden lagerfähig ist. Außerdem fallen zusätzlich Materialkosten an, und es werden beträchtliche Mengen Fremdionen in das System eingebracht, ohne daß es gelingt, die Komplexbildung zu vollziehen und rückstandsfreie Harze zu erhalten.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung von wasserlöslichen, mit Natronlauge katalysierten und mit Harnstoff modifizierten PF-Bindemitteln, welche für die Erzeugung einer großen Palette feuchteresistenter Mineralwolleerzeugnisse geeignet sind. Dabei ist insbesondere das Ziel, die Bindemittel unter Vermeidung eines Feststoffumschlages rückstandsfrei und ohne zusätzliche Verfahrensschritte herzustellen.

Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Stabilisierung der haftvermittelnden Wirkung der bei der Herstellung von Mineralwolle eingesetzten Silanhaftmittel unter Langzeitbeanspruchung bei hoher Temperatur und Luftfeuchte beim Einsatz von mit Natronlauge katalysierten Bindemitteln auf der Basis von Phenol-Resolharzen durch die Verhinderung der Diffusion der Natriumionen innerhalb des Bindemittels in Richtung der Grenzschicht „Faser-Bindemittel“.

Es wurde gefunden, daß die Aufgabe dadurch gelöst wird, in dem einem mit Harnstoff modifizierten Phenol-Resolharz, welches durch die Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd im Molverhältnis von Phenol mit Formaldehyd von 1:2,5 bis 1:3,5 in Anwesenheit von $\leq 1\%$ Masseanteil Natronlauge als Kondensationskatalysator bei Temperaturen von $\leq 333\text{K}$ bis zu einem Formaldehydumsatz von $\geq 60\%$ und nachfolgender Modifizierung mit Harnstoff bei einer Reaktionstemperatur von $\leq 308\text{K}$ entstanden ist, mit einer wäßrigen Lösung aus Schwefelsäure und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ oder einer wäßrigen H_2SO_4 -Lösung versetzt wird. Dabei werden 102–200% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderlichen Sulfatäquivalente eingesetzt, und der pH-Wert des Bindemittels wird auf einen Bereich von 7,8 bis 7,6, vorzugsweise 7,0 bis 7,2 eingestellt. Dieses Ergebnis war überraschend, da für das Erreichen der „Feuchteresistenz“ der Mineralwolle die Stabilität der Grenzschicht zwischen Faser und Harz von besonderer Bedeutung ist. Insbesondere muß die hydrophile Faser durch die Benetzung mit dem im ausgehärteten Zustand hydrophoben Bindemittel vor der schädlichen Einwirkung des Wassers und anderen korrosiv wirkenden Substanzen, was sich speziell in einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften der Mineralwolle nach entsprechender Lagerung bei hoher Temperatur und Luftfeuchte bemerkbar macht, geschützt werden. Zur Verbesserung der Haftung zwischen Faser und Bindemittel werden deshalb siliciumorganische Haftvermittler eingesetzt. Der Kondensationskatalysator Natronlauge übt seine schädigende Wirkung bezüglich der Stabilität der mechanischen Festigkeit der Mineralwollefaser in zweifacher Hinsicht aus. Zuerst wird die Haftung des Bindemittels an der Faser, durch Angriff auf die Grenzschicht, insbesondere auf den Haftvermittler, als dem Bindeglied zwischen anorganischer und organischer Struktureinheit geschwächt und anschließend erfolgt durch den korrosiven Einfluß die Schädigung der Faser selbst. Durch die erfindungsgemäße Lösung wird dieser Schädigungsmechanismus unterbrochen und insbesondere die Diffusion der Natriumionen innerhalb des Bindemittels in Richtung Grenzschicht unterbunden. Das erfolgt durch den erfindungsgemäß im Bindemittel realisierten Überschuß an Sulfationen in Verbindung mit einer definierten Wasserstoffionenkonzentration. Es wurde festgestellt, daß die Einhaltung bestimmter pH-Bereiche im Zusammenhang mit einem definierten Überschuß an Sulfationen zur Erzielung einer gewünschten „Feuchteresistenz“ bedeutungsvoll ist. Außerhalb der angegebenen pH-Bereiche kommt es durch die Einwirkung der in Richtung Grenzschicht diffundierenden Na-Ionen zur Schädigung derselben und der Faser, es kommt zu einer Beeinträchtigung von Grenzschicht und Faser durch eine zu hohe Acidität des Bindemittels. Es wurde weiterhin festgestellt, daß die erfindungsgemäße Wirkung insbesondere durch den Einsatz von Sulfationen erreicht wird. Die Verwendung anderer Anionen führt bemerkenswerterweise nicht zu feuchteresistenten Mineralwolleerzeugnissen, wobei die spezifische Wirkung des Sulfations noch nicht vollständig geklärt ist.

Ausführungsbeispiel

In einem Reaktionsapparat, bestehend aus Rührwerksreaktor und Rückflußkühler werden 8200 Gewichtsteile Reinphenol mit 21290 Gewichtsteilen einer 37%igen wäßrigen Formalinlösung in Anwesenheit von 535 Gewichtsteilen 45%iger technischer Natronlauge bei einer Reaktionstemperatur von 328K bis zu einem Formaldehydumsatz von 60,6% umgesetzt. Das entstehende Harz wird anschließend auf eine Temperatur von 303K abgekühlt. Unter Beibehaltung einer Temperatur von $\leq 308\text{K}$ werden 17300 Gewichtsteile 37%ige wäßrige Harnstofflösung zugegeben. Nach Ablauf der Reaktion werden so viele Gewichtsteile einer wäßrigen Lösung aus Schwefelsäure und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ zugesetzt, daß das Bindemittel 168% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysator erforderlichen Sulfatäquivalente enthält und einen pH-Wert von 7,2 aufweist. Im Anschluß daran wurde 0,1% Masseanteil γ -Aminopropyl-trimethoxisilan zugesetzt. Folgende Kennwerte des Bindemittels wurden ermittelt:

Wasserverdünnbarkeit:	1:10
Festgehalt:	38,5%
Gehalt an ungebundenem Phenol:	< 1%
Dichte bei 293 K:	1,130 g/cm ³

Unter Verwendung dieses Bindemittels wurde nach bekannten technologischen Parametern Mineralwolle hergestellt und diese 28 Tage einer Lagerung bei 313K und 95% relativer Luftfeuchte ausgesetzt. Die Restbiegefestigkeit betrug 72,5%.