



(12) Ausschließungspatent

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

(11) DD 285 502 A7

5(51) C 08 G 8/10  
C 08 L 61/06  
C 04 B 26/12

DEUTSCHES PATENTAMT

---

(21)	DD C 08 G / 324 158 0	(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.; Geßner, Bernd; Wedekind, Karin, DD
(73)	siehe (71)
(74)	siehe (71)

---

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

---

(55) Phenol; Formaldehyd; Verfahren; Katalysator; Natriumhydroxid; Schwefelsäure; wäßrige Lösung; feuchteresistente Dämmaterialien; Mineralwert; pH-Wert < 6,2

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von PF-Bindemitteln, welche bei der Fertigung von feuchteresistenten, anorganischen Dämmaterialien eingesetzt werden. Erfindungsgemäß enthält ein PF-Bindemittel als Kondensationskatalysator  $\leq 1$  % Masseanteile Natriumhydroxid. Vor der Verarbeitung wird dem PF-Bindemittel eine wäßrige Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat oder aus Schwefelsäure zugesetzt. Die wäßrige Lösung enthält 105–200 % der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderlichen Sulfatäquivalente. Das Bindemittel weist einen pH-Wert von 5,8–6,2 auf.

## Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung von PF-Bindemitteln 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 auf Temperaturbereich von  $308\text{K}$  abgekühlt und vor der Verarbeitung mit  $\leq 0,2\%$  Silanhaftmittel, bezogen auf den Festkörpergehalt des Harzes, versetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das PF-Bindemittel als Kondensationskatalysator  $\leq 1\%$  Masseanteile Natriumhydroxid enthält und dem PF-Bindemittel vor der Verarbeitung eine wäßrige Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat oder aus Schwefelsäure, die 105–200% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderliche Sulfatäquivalente besitzt, zugesetzt wird, einen pH-Wert von 5,8–6,2, vorzugsweise 5,9–6,1 aufweist

## Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von wasserlöslichen PF-Resolen, die zur Imprägnierung anorganischer Dämmmaterialien, wie Mineral und/oder Glaswolleerzeugnissen eingesetzt werden und diesen Feuchteresistenz verleihen.

## 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 Isolationen, z. B. für Rohrleitungssysteme, bei Dachdämmungen, für Außenelemente, beim Wohnungsbau 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 gute Maßhaltigkeit aufweisen. 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  $313$  bis  $343\text{K}$  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 u. a. eine Abkühlung der Harze auf etwa  $275\text{K}$  notwendig ist. Die Abtrennung des gefällten Produktes sowie seine Deponie unter Beachtung der Forderungen des Umweltschutzes sind ökonomisch aufwendig und technisch schwierig zu realisieren. Eine Entfernung der Na-Ionen durch Ionenaustausch stößt derzeit noch auf untragbare ökonomische und Handhabungsbarrieren, insbesondere deshalb, weil die Regenerierung der Ionenaustauscher noch nicht befriedigend gelöst ist. Nach den bisherigen Auffassungen gilt Natronlauge als Kondensationsmittel für Bindemittel zur Herstellung feuchteresistenter Mineralwolle als ungeeignet. Diese Aussage gilt zur Zeit für in Bindemittel ungebunden enthaltene Natronlauge als auch für deren Neutralisationsprodukte.

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 des Amins, der sich sowohl bei der Harzherstellung als auch bei der Verarbeitung bemerkbar macht, da auch kleinste Anteile im Isoliermaterial noch geruchlich wahrnehmbar sind. Eine Bindung der Amine in Salzform kann auch nicht als Lösung angesehen werden, da selbst durch Hydrolyse oder andere Langzeitreaktionen Spuren von Amin freigesetzt werden, die einen Einsatz dieser Isolierstoffe auf Dauer unmöglich machen.

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.

Einige neue technische Lösungen beschreiben den Einsatz von  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Herstellung von Bindemitteln für feuchteresistente anorganische Fasermaterialien bei Vermeidung von Absetzerscheinungen des Katalysators. So wird die Herstellung lagerstabiler, mittels  $\text{CaO}$  katalysierter Harze beschrieben, wobei die Molverhältnisse P:F = 1:3,5 bis 4,5 in Anwesenheit von 3,7–7% Calcium, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Phenols, betragen und die Umsetzung in Gegenwart von 6 bis 10 Mol Wasser je Mol Reaktionspartner bei einer Höchsttemperatur von  $353\text{K}$  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 bereits 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.

In der DE-OS 3504399 wird ein mit Calciumhydroxid katalysiertes PF-Harz-Bindemittel beschrieben, bei dem die Komplexbildung von Calciumionen mittels Sulfationen in einem bestimmten pH-Bereich erfolgt. Der Mangel bei diesem Verfahren ist, daß das PF-Harz nach der Zugabe des Komplexbildners nur wenige Stunden lagerfähig ist. Außerdem fallen zusätzliche Materialkosten an, und es werden beträchtliche Mengen Fremdionen in das System eingebracht. Es gelingt nicht, rückstandsfreie Harze zu erhalten.

#### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung von wasserlöslichen PF-Bindemitteln, welche für die Erzeugung einer großen Palette feuchteresistenter Mineralwolle geeignet sind. Dabei ist es 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, indem einem Phenol-Resolharz, welches durch die Umsetzung von Phenol mit Formaldehyd im Molverhältnis von P:F = 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  $\geq 60\%$  entstanden ist, mit einer wäßrigen Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat oder einer wäßrigen Schwefelsäurelösung 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 5,9 bis 6,7, vorzugsweise 6,3 bis 6,5 eingestellt. Das 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 den schädlichen Einwirkungen 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 Mineralwolle 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 bemerkenswerter Weise nicht zur feuchteresistenten Mineralwolleerzeugnissen, wobei die spezifische Wirkung des Sulfations noch nicht vollständig geklärt ist.

#### Ausführungsbeispiel

8200 Gewichtsteile Reinphenol werden in einem mit Rückflußkühler und Rührwerk ausgestatteten Reaktor mit 21290 Gewichtsteilen einer 37%igen wäßrigen Formalinlösung in Anwesenheit von 535 Gewichtsteilen einer 45%igen Natronlauge bei einer Reaktionstemperatur von 328K bis zu einem Formaldehydumsatz von 68,6% umgesetzt. Das entstandene Harz wird anschließend auf eine Temperatur von  $\leq 308\text{K}$  abgekühlt und danach mit so vielen Gewichtsteilen einer wäßrigen Lösung aus Schwefelsäure und Ammoniumsulfat versetzt, daß 189% der zur Neutralisation des Kondensationskatalysators erforderlichen Sulfatäquivalente zugefügt werden und das Bindemittel einen pH-Wert von 6,3 aufweist. Im Anschluß daran wurde 0,1% Massenanteil  $\gamma$ -Aminopropyl-trimethoxisilan zugesetzt. Folgende Kennwerte des Bindemittels wurden ermittelt:

Wasserverdünnbarkeit	1:> 10
Festgehalt	37,5 %
Gehalt an ungebundenem Phenol	< 1%
Dichte bei 293K	1,134 g/cm <sup>3</sup>

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 Restbiegezugfestigkeit betrug 74%.