

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 795 644 A2

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(43) Veröffentlichungstag:
17.09.1997 Patentblatt 1997/38

(51) Int. Cl.⁶: **D21J 1/20**, D21H 17/59,
D21H 13/36

(21) Anmeldenummer: **97103400.4**

(22) Anmeldetag: **01.03.1997**

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE FR GB LI NL

(71) Anmelder: **Th. Goldschmidt AG**
45127 Essen (DE)

(30) Priorität: **15.03.1996 DE 19610234**

(72) Erfinder: **Schmuck, Manfred**
45289 Essen (DE)

(54) **Verfahren zur Herstellung von Dämmstoffplatten auf Mineral- und Papierfaserbasis**

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dämmstoffplatten auf Mineral- und Papierfaserbasis durch Aufschlännen von Mineralfasern, Bindemitteln und üblichen Zusatzstoffen in Wasser, Formen der Dämmstoffplatte durch Aufbringen des Slurrys auf ein Sieb, Trocknen und Verfestigen der Dämmstoffplatte.

Durch den Einsatz von tensidischen Siloxanen, die betainische und quaternäre Gruppen aufweisen, wird eine schnellere und bessere Entwässerung der für den Trocknungsprozeß vorgesehenen Filterrückstände erreicht.

EP 0 795 644 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Dämmstoffplatten auf Mineral- und Papierfaserbasis durch Aufschlämmen von Mineralfasern, Bindemitteln und üblichen Zusatzstoffen in Wasser, Formen der Dämmstoffplatte durch Aufbringen des Slurrys auf ein Sieb, Trocknen und Verfestigen der Dämmstoffplatte.

Solche Platten werden, mit dekorativen Oberflächen versehen, in abgehängten Decken oder Wandpaneelen vorwiegend zur akustischen Isolation von Räumen eingesetzt. Sie finden jedoch auch Verwendung im baulichen Brandschutz, besonders als Türfüllungen und Verkleidungen von Trägern und Stützen bei Stahlkonstruktionen sowie von Lüftungs- und E-Leitungskanälen.

Die genannten Platten werden in einem sogenannten Naßverfahren hergestellt. Dabei wird eine stark wäßrige Aufschlämmung von vorzugsweise Mineralwolle, Papierfasern, Stärke, Ton und Kaolin bereitgestellt, welcher auf einem Sieb durch Abnutschen ein Teil des Wassers entzogen wird. Der so entstandene Siebkuchen wird dann in einen Ofen geführt, in welchem das Restwasser bei erhöhter Temperatur verdampft. Gleichzeitig erhärtet das Stärkegel durch Trocknung und stellt dabei eine feste Verbindung zwischen den sich kreuzenden Mineral- und Papierfasern her.

Um ein schnelleres Entwässern auf dem Maschinensieb zu erreichen, werden der wäßrigen Aufschlämmung nicht-ionische Tenside zugesetzt (auch um durch den entstehenden Schaum das Raumgewicht zu reduzieren). Dieser Tensidzusatz hat jedoch den Nachteil, daß nach dem Trocknen eine stark hydrophile Komponente in den Platten verbleibt. Diese Nachteile zeigen sich im einzelnen wie folgt:

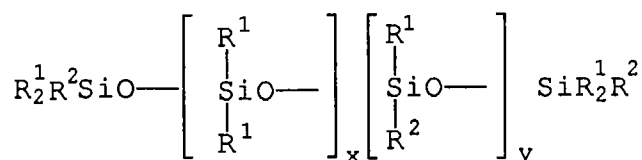
Nach dem Schliff der getrockneten Rohplatten werden diese mit wäßrigen Dispersionsfarben beschichtet. Da der Untergrund stark porös ist und deshalb viel Farbe in den Untergrund wandert, wird bei diesem Vorgang unnötig Farbe verbraucht.

Weiter neigen die bisher eingesetzten Tenside dazu, Luftfeuchtigkeit zu adsorbieren. Dadurch kann es zum Erweichen des verwendeten Bindemittels kommen. Die Bindekraft wird dadurch vermindert, und aufgrund des Eigengewichts kann es dann zum Durchbiegen der im Rahmen befestigten Platten kommen.

Aufgabe der Erfindung ist es zu erreichen, daß dem zu trocknenden Gemisch vor dem Trocknungsprozeß möglichst viel Wasser entzogen wird und kein hydrophiles Tensid (z. B. Alkylphenylethoxylate) in der Platte verbleibt.

Erfindungsgemäß wird das durch den Einsatz der im folgenden aufgeführten tensidischen Siloxane erreicht, die betainische oder quaternäre Gruppen aufweisen.

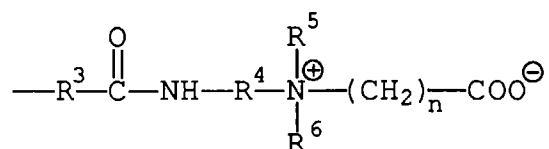
Vorzugsweise werden dabei Betaine verwendet, die die allgemeine Formel aufweisen



wobei

R^1 im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest oder einen Polyoxyalkylenrest bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 70 % der Reste R^1 Methylreste sind,

R^2 gleich R^1 sein kann, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^2 die Gruppe



ist, in der

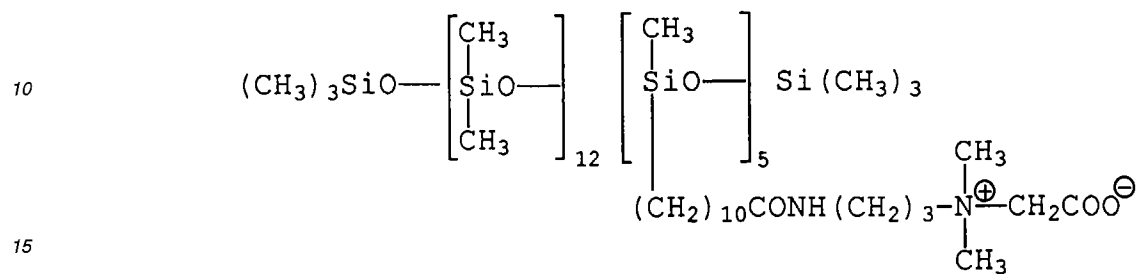
R^3 ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

R^4 ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

R^5, R^6 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest bedeuten,

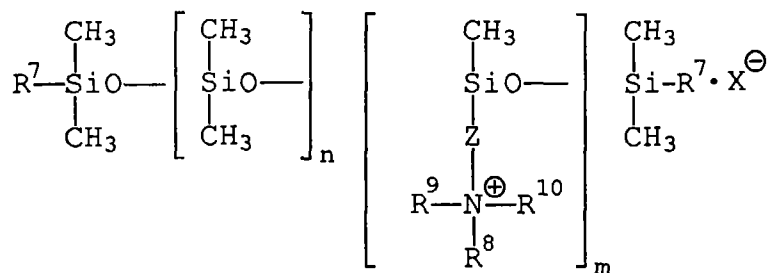
n 1, 2 oder 3 ist,
 x einen Wert von 0 bis 200 und
 y einen Wert von 1 bis 50 hat.

5 Beispiele dieser erfindungsgemäß eingesetzten Organopolysiloxane mit Betaingruppen sind



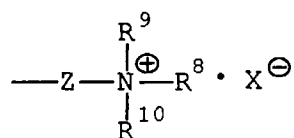


55

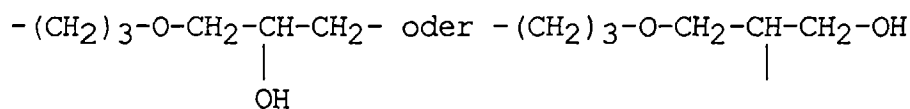


wobei

R^7 im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Methylrest oder den Rest



R^8 bedeutet,
im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder den Rest
 $\text{R}^{11}\text{-CONH-(CH}_2)_4\text{-}$ bedeutet, in dem R^{11} ein Alkylrest mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen ist,
 $\text{R}^9, \text{R}^{10}$ im Molekül gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,
 Z der Rest

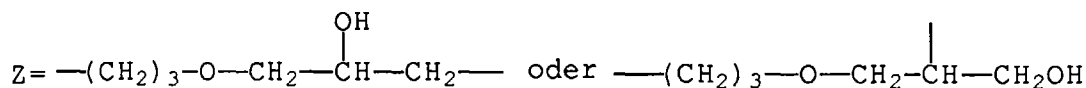
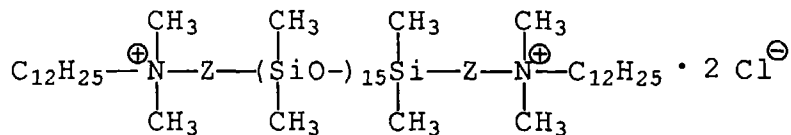
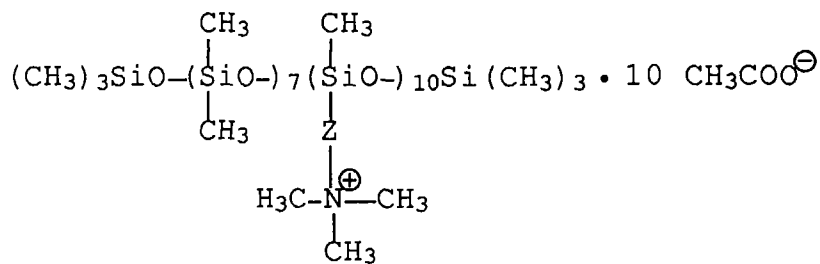


X^- ist,
ein anorganisches oder organisches Anion ist, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure
 HX herrührt,

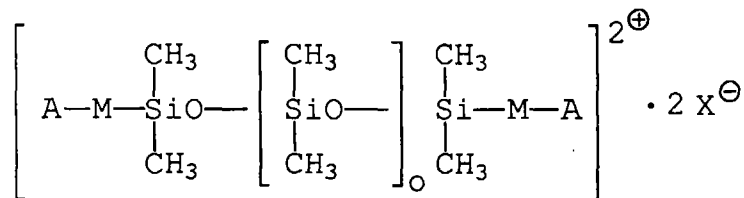
n einen Wert von 5 bis 20,
 m einen Wert von 1 bis 10 hat,

wobei der Quotient aus der Anzahl der Dimethylsiloxygruppen und der Anzahl der quaternären Ammoniumgruppen
einen Wert von 0,5 bis 15 hat.

Beispiele besonders geeigneter Verbindungen sind

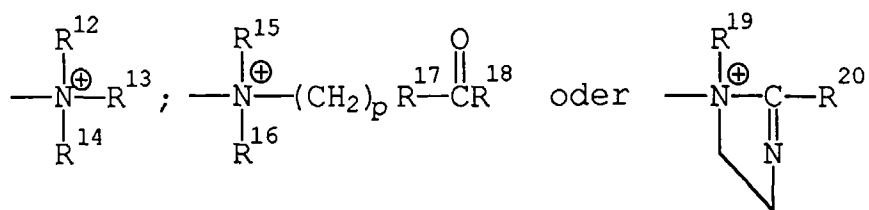


Als brauchbare Verbindungen können ebenso Polysiloxane mit quaternären Gruppen eingesetzt werden, die folgende allgemeine Formel aufweisen



wobei

A der Rest



ist,

$\text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$

= Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste $\text{R}^{12}, \text{R}^{13}, \text{R}^{14}$ mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

$\text{R}^{15}, \text{R}^{16}, \text{R}^{18}, \text{R}^{19}, \text{R}^{20}$

= Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

R^{17}

= -O- oder -NR²¹-Rest,

R²¹

p

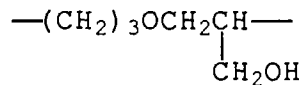
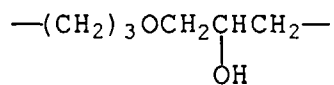
M

= Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

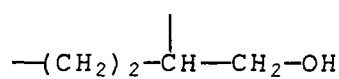
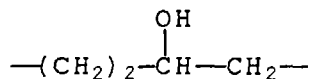
= 2 bis 4,

= ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe

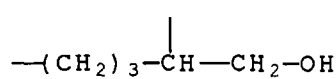
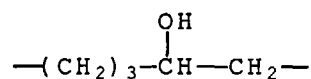
5



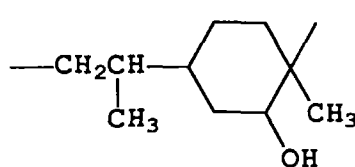
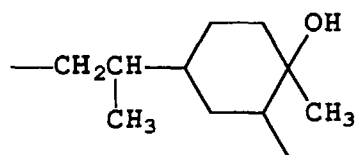
10



15

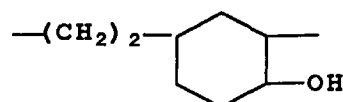
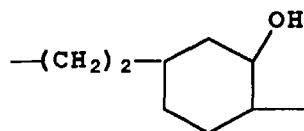


20



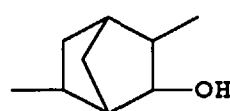
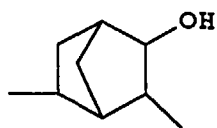
25

30



35

40



45

wobei das N-Atom des Restes A mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,

= eine Zahl von 0 bis 200 ist,

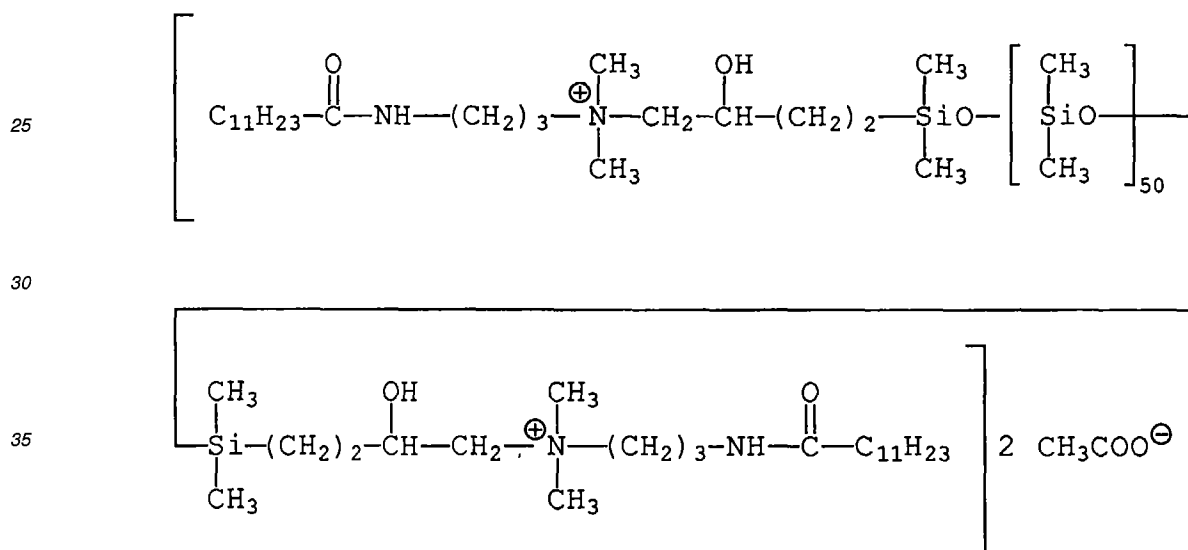
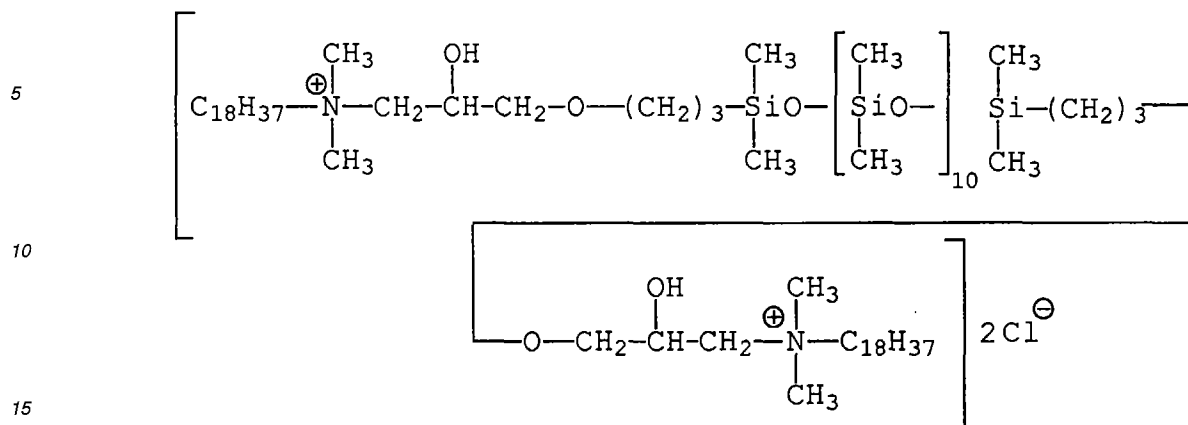
die oben angegebene Bedeutung hat.

o
X[⊖]

50

Beispiele dieser besonders geeigneten quaternären Siloxane sind

55



Die Herstellung der obengenannten Siloxane, die betainische oder quaternäre Gruppen aufweisen, ist u.a. in DE-C-34 22 268, DE-C-37 19 086 und DE-C-38 37 811 beschrieben.

Durch den Einsatz dieser Siloxane hat sich gezeigt, daß diese zu einer außerordentlich schnellen Entwässerung führen und somit die für den Trocknungsprozeß vorgesehenen Filtrerrückstände deutlich weniger Wasser enthalten. Man spart dadurch an Energie und erreicht höhere Produktionsgeschwindigkeiten. Die getrockneten Platten zeigen auf ihrer Oberfläche deutlich hydrophobe Eigenschaften.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, der Mineral- und Papierfaseraufschlammung Siliconharze als Hydrophobierungsmittel zuzusetzen. Durch die Verwendung dieser bekannten Siliconharze in Verbindung mit den erfindungsgemäß eingesetzten tensidischen Siloxanen wird eine noch gleichmäßigere und bessere Hydrophobierung erzielt.

Anhand der folgenden Beispiele wird das erfindungsgemäße Verfahren noch näher erläutert.

Zunächst wird eine Mischung hergestellt, bei der auf den Zusatz eines Tensids verzichtet wird.

In 3 l Wasser werden 120 g Steinwolle, 10 g Stärke, 30 g Ton und 0,4 Gew.-% einer 50 %igen Hydrophobieremulsion, bezogen auf die o.a. Festkörper, auf Basis eines Methylsiliconharzes zugesetzt und gut miteinander vermischt.

Beispiel 1

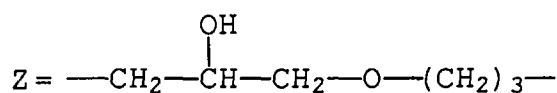
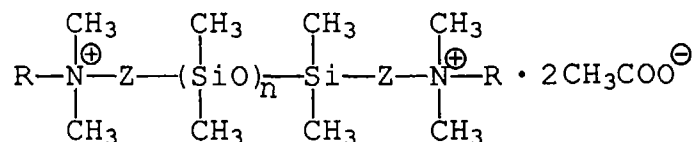
(nicht erfindungsgemäß)

Zu der oben beschriebenen Standardmischung werden 0,1 Gew.-% eines Tensids des Standes der Technik, nämlich eines Nonylphenylethoxylats mit 6 Ethylenoxidgruppen gegeben.

Beispiel 2

(erfindungsgemäß)

Der Standardmischung werden 0,1 Gew.-% eines Siloxans mit quaternären Gruppen folgender Zusammensetzung zugesetzt

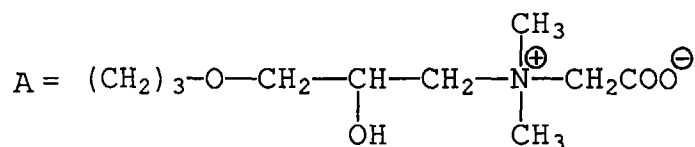
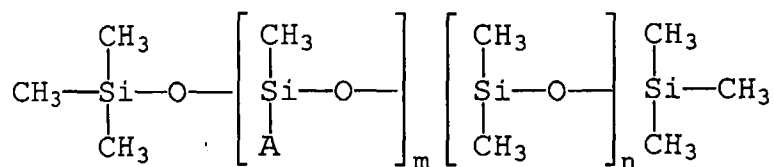


R= langkettiger Alkylrest, C₁₂H₂₅-

Beispiel 3

(erfindungsgemäß)

Der Standardmischung werden 0,1 Gew.-% eines Siloxans mit Betaingruppen folgender Formel zugesetzt



Die eingesetzten Tensidkonzentrationen beziehen sich auf den in der Standardmischung befindlichen Feststoffanteil.

Diese Aufschlämmung wird nacheinander in eine auf einer Saugflasche befindlichen mit Schwarzbandfilter versehenen Nutsche gegeben und im Wasserstrahlvakuum von 50 mbar abgesaugt.

Für den Absaugvorgang benötigt man	
bei der Standardmischung	27 Minuten
bei der Mischung mit dem Tensid des Standes der Technik (Beispiel 1)	22 Minuten
bei der Mischung mit dem erfindungsgemäß zugesetzten Siloxan (Beispiele 2 und 3)	11 bzw. 10 Minuten.

Entsprechend enthalten die auf dem Filter befindlichen Rückstände noch folgende Wasseranteile:

Standardmischung	61 %
Beispiel 1	56 %
Beispiel 2	46 %
Beispiel 3	45 %

Beispiel 4

In diesem Beispiel werden anhand der Wasseraufnahmewerte die erheblich verbesserten hydrophoben Eigenschaften einer Mineralfaserdeckenplatte gezeigt, die mit den erfindungsgemäß eingesetzten Siloxantensiden behandelt wurde.

Die plattenförmigen Filtrerrückstände gemäß Beispiel 1, 2 und 3 werden jeweils 1 $\frac{3}{4}$ Std. bei 170 °C getrocknet, nach dem Erkalten gewogen und anschließend über einen Zeitraum von 2 Std. in einem Wasserbad 5 cm tief unter Wasser getaucht. Danach werden die oben aufgeführten Proben entnommen, das stehende Wasser mit Filterpapier abgetupft und zurückgewogen. Es werden folgende Wasseraufnahmewerte erhalten:

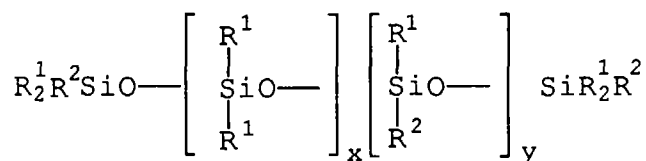
Beispiel 1	18 %
Beispiel 2	7 %
Beispiel 3	8 %

Die Wasseraufnahmewerte zeigen deutlich, daß sich durch die Verwendung der erfindungsgemäßen Tenside Platten mit hydrophoben Eigenschaften herstellen lassen.

Neben einer erheblich schnelleren Entwässerung gegenüber der Standardmischung und der Probe mit Alkylarylsulfonat (Nonylphenoethoxylate mit 6 Ethylenoxidgruppen) enthalten die Filtrerrückstände, bei denen mit den erfindungsgemäßen Siloxantensiden gearbeitet wird, deutlich weniger Wasser. Das bedeutet, daß neben geringeren Energiekosten auch höhere Produktionsgeschwindigkeiten bei der Herstellung von Mineral- und Papierfaserplatten erzielt werden können. Die fertigen Platten zeigen dazu noch deutlich verbesserte hydrophobe Eigenschaften.

Patentansprüche

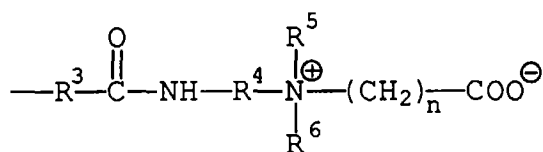
- Verfahren zur Herstellung von Dämmstoffplatten auf Mineral- und Papierfaserbasis durch Aufschlännen von Mineralfasern, Bindemitteln und üblichen Zusatzstoffen in Wasser, Formen der Dämmstoffplatte durch Aufbringen des Slurrys auf ein Sieb, Trocknen und Verfestigen der Dämmstoffplatte, dadurch gekennzeichnet, daß man der Aufschlännung Siloxane, welche betainische oder quaternäre Gruppen aufweisen, in Mengen von 0,01 bis 3 Gew.-%, bezogen auf Festkörper, zusetzt.
- Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Betaingruppen enthaltende Siloxane Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

R^1 im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen, einen Phenylrest oder einen Polyoxyalkylenrest bedeutet, mit der Maßgabe, daß mindestens 70 % der Reste R^1 Methylreste sind,

R^2 gleich R^1 sein kann, mit der Maßgabe, daß mindestens ein Rest R^2 die Gruppe



ist, in der

R^3 ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 12 Kohlenstoffatomen,

R^4 ein zweiwertiger Alkylrest mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

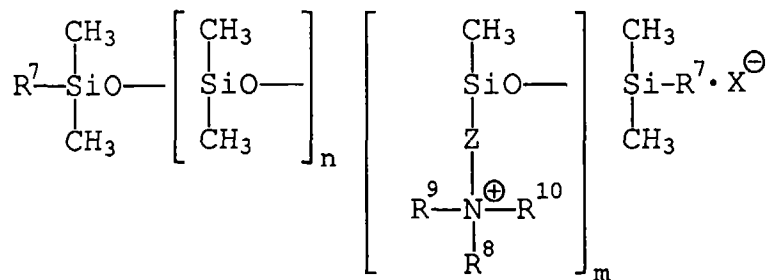
R^5, R^6 gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder einen Benzylrest bedeuten,

n 1, 2 oder 3 ist,

x einen Wert von 0 bis 200 und

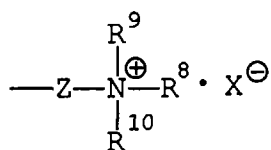
y einen Wert von 1 bis 50 hat, verwendet.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quaternäre Ammoniumgruppen enthaltende Siloxane Verbindungen der allgemeinen Formel



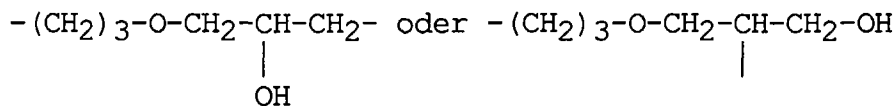
wobei

R^7 im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Methylrest oder den Rest



bedeutet,

R^8 im Molekül gleich oder verschieden ist und einen Alkylrest mit 1 bis 18 Kohlenstoffatomen oder den Rest R^{11} -CONH-(CH₂)₄- bedeutet, in dem R^{11} ein Alkylrest mit 7 bis 17 Kohlenstoffatomen ist,
 R^9, R^{10} im Molekül gleich oder verschieden sind und einen Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen bedeuten,
 Z der Rest



ist,

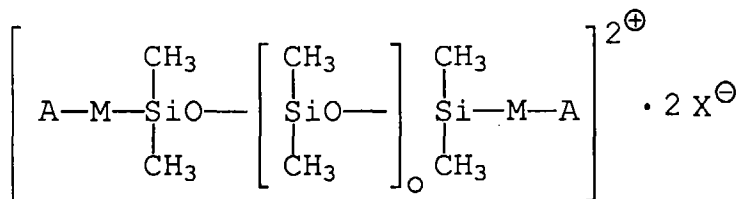
$X^\ominus$ ein anorganisches oder organisches Anion ist, das von einer üblichen physiologisch verträglichen Säure HX herrührt,

n einen Wert von 5 bis 20,

m einen Wert von 1 bis 10 hat,

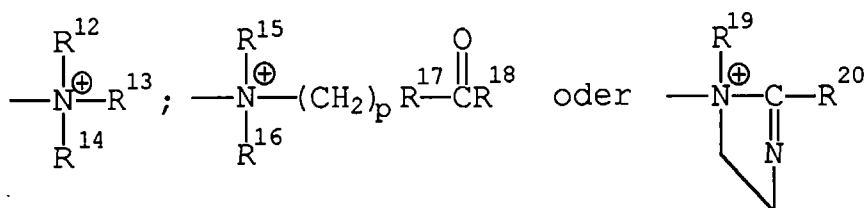
wobei der Quotient aus der Anzahl der Dimethylsiloxygruppen und der Anzahl der quaternären Ammoniumgruppen einen Wert von 0,5 bis 15 hat, verwendet.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als quaternäre Gruppen enthaltende Polysiloxane Verbindungen der allgemeinen Formel



wobei

A der Rest



ist,

R^{12}, R^{13}, R^{14} = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können und mindestens einer der Reste R^{12}, R^{13}, R^{14} mindestens 10 Kohlenstoffatome aufweist,

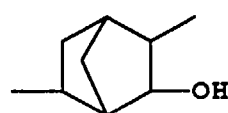
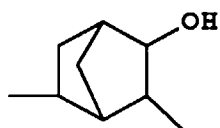
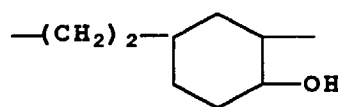
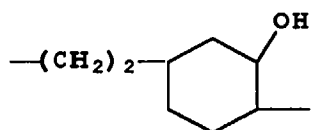
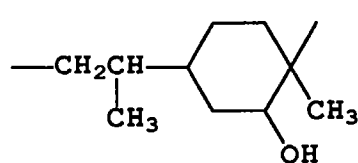
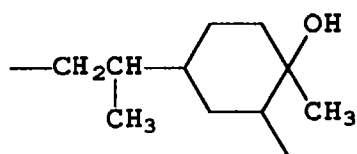
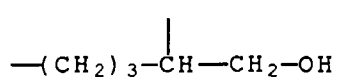
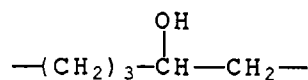
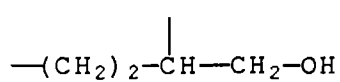
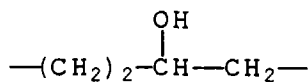
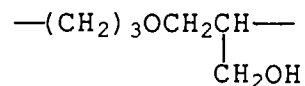
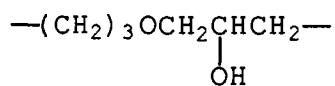
$R^{15}, R^{16}, R^{18}, R^{19}, R^{20}$ = Alkylreste mit 1 bis 22 Kohlenstoffatomen oder Alkenylreste mit 2 bis 22 Kohlenstoffatomen, wobei die Alkyl- oder Alkenylreste Hydroxylgruppen aufweisen können,

R^{17} = -O- oder -NR²¹-Rest,

R^{21} = Alkyl- oder Hydroxylalkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder Wasserstoffrest,

p = 2 bis 4,

M = ein zweiwertiger Rest, ausgewählt aus der Gruppe



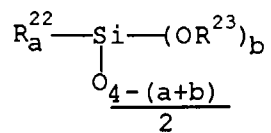
wobei das N-Atom des Restes A mit dem Rest M über das zur C-OH-Gruppe im Rest M benachbarte Kohlenstoffatom verbunden ist,

= eine Zahl von 0 bis 200,
die oben angegebene Bedeutung hat,

verwendet.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man der Aufschlämmung zusätzlich zu den Siloxanen Siliconharze in Mengen von 0,02 bis 2 Gew.-%, bezogen auf Festkörper, zusetzt.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Siliconharze Siloxane der allgemeinen Formel



wobei

R_a^{22} ein Alkylrest mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen oder ein Phenylrest und

R^{23} ein Alkylrest mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen ist,

a = 0,8 bis 1,2 und

b = 0,2 bis 1,2 ist,

einsetzt.