



(12) Wirtschaftspatent

Ertelt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

# PATENTCHRIFT

(19) **DD** (11) **266 360 A1**

4(51) **C 08 G 8/10**  
**C 08 K 3/22**

**AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN**

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 310 277 1 (22) 11.12.87 (44) 29.03.89

(71) VEB Elguwa Leipzig, Betriebszweig Plasta Espenhain, Leipziger Straße, Espenhain, 7204, DD  
(72) Sachse, Ursula; Schindler, Hans-Thomas, Dipl.-Ing.; Winkler, Rolf; Hennersdorf, Reinert, Dr.-Ing.; Jahns, Hans; Brückner, Volker, Dipl.-Chem., DD

(54) **Verfahren zur Herstellung calciumkatalysierter PF-Resolharze**

(55) Verfahren, PF-Resolharze, anorganische Fasermaterialien, Mineralwolle, carbonatfreies Calciumhydroxid, wasserlösliche Ca-Salze, Phenol, Formaldehyd, Harnstoff, Modifizierung, Base

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung calciumkatalysierter, wasserlöslicher PF-Resolharze, die speziell zur Imprägnierung anorganischer Fasermaterialien, wie Mineral- und/oder Glaswolle eingesetzt werden und diesen eine hohe Feuchteresistenz verleihen. Darüber hinaus findet das erfindungsgemäße Verfahren überall dort Anwendung, wo Calciumhydroxid als Katalysator für PF-Harze eingesetzt wird. Es ist das Ziel der Erfindung, calciumkatalysierte Harze zu erhalten, bei denen keine unlöslichen Rückstände auftreten, die eine Filtration und eine Aufbereitung bzw. Deponie erforderlich machen. Die erfindungsgemäße Aufgabe beinhaltet den Einsatz eines hochreaktiven, carbonatfreien Calciumhydroxids bei der Herstellung der calciumkatalysierten PF-Resolharze. Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, in dem man frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  als Katalysator dem Reaktionsgemisch zusetzt, welches man durch die Reaktion eines wasserlöslichen Ca-Salzes mit einer Base erhält. Das Reaktionsgemisch, bestehend aus Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis von  $1 > 2$  und 2 bis 10 Gew.-%  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Phenols, wird auf eine Temperatur von 313–343 K erwärmt und so lange bei dieser belassen, bis der Formaldehydumsatz mindestens 65% beträgt. Danach kühlt man das entstandene Harz auf eine Temperatur von  $\leq 308$  K ab. Bei einer Modifizierung mit Harnstoff wird die Reaktion bei einem Gesamtmolverhältnis von Phenol plus Harnstoff von  $1 \leq 3$  bis zu einem Formaldehydumsatz von  $\geq 95\%$  geführt.

### Patentanspruch:

Verfahren zur Herstellung calciumkatalysierter RF-Resolharze, bei denen Phenol und Formaldehyd im Molverhältnis  $1: > 2$  sowie bei Reaktionstemperaturen von  $\leq 343\text{ K}$  unter Beibehaltung einer Wasserverträglichkeit von  $1: > 20$  bis zu einem Formaldehydumsatz von  $\geq 65\%$  miteinander umgesetzt werden und die ggf. Harnstoff als Modifizierungskomponente enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß als Katalysator eine Suspension aus frisch gefälltem carbonatfreiem  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  in Wasser zum Einsatz gelangt, welche man durch die Reaktion eines wasserlöslichen Ca-Salzes mit einer Base erhält, wobei die Menge  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Phenols, 2–10% beträgt.

### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung calciumkatalysierter, wasserlöslicher RF-Resole, die speziell zur Imprägnierung anorganischer Fasermaterialien, wie Mineral- und/oder Glaswolle eingesetzt werden und diesen eine hohe Feuchtigkeitsresistenz verleihen. Die Harze können mit stickstoffhaltigen Verbindungen, z. B. Harnstoff, modifiziert und zur Herstellung von Isoliermaterialien eingesetzt werden, an welche hohe Forderungen bezüglich des Brandverhaltens zu stellen sind.

### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung von Isolationsmaterial 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. bei Dachdämmungen, für Außenelemente im 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 durch diese Einflußfaktoren das Wärmedämmvermögen nicht unzulässig verändern. Auch dürfen keine Korrosionserscheinungen an anliegenden Metallteilen auftreten. Darüber hinaus werden bei einer Vielzahl von Einsatzgebieten, z. B. im Gesellschafts-, Schiff- und Waggonbau zusätzliche Anforderungen an das Brandverhalten der Isoliermaterialien gestellt. Für die Erzielung eines qualitativ hochwertigen Isoliermaterials ist deshalb ein geeignetes Imprägniermittel eine wesentliche Voraussetzung. Im allgemeinen stellt man die dafür notwendigen Harze durch milde Kondensation im Temperaturbereich von 313–343 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. Calciumhydroxid.

Beim Einsatz von Natronlauge gelingt es infolge der hydroroskopischen Eigenschaften dieses Katalysators nicht, feuchteresistentes Isolationsmaterial herzustellen. 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 Zerstäubungsdüsen führen. Bariumhydroxid ist darüber hinaus ein sehr toter Katalysator und auf Grund seiner Giftigkeit für einen Einsatz nicht empfehlenswert. Deshalb beinhalten eine Vielzahl neuer technologischer Lösungen den Einsatz von  $\text{CaO}$  bzw.  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  zur Herstellung von Bindemittel für feuchteresistente anorganische Fasermaterialien.

Das US-PS 30375 beschreibt die Herstellung lagerstabiler, mittels  $\text{CaO}$  katalysierter Harze im Bereich der Molverhältnisse  $\text{P:F} = 1:3,5$  bis  $4:5$ , wobei in Anwesenheit von 3,7 bis 7% Calcium, bezogen auf das Gewicht des eingesetzten Phenols, die Umsetzung in Gegenwart von 6–10 Mol Wasser je Mol Reaktionspartner bei einer Höchsttemperatur von 358 K erfolgt. Das Verfahren läßt sich weder technisch noch ökonomisch effektiv 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 schadloser Beseitigung, die Ökonomie des Verfahrens sehr ungünstig beeinflusst. Beim Nachvollziehen der in der Patentschrift dargelegten Beispiele gelang es nicht, völlig rückstandsfreie Harze herzustellen.

In den DE-OS 3504339 und DE-OS 3504340 wird die Komplexbildung von Calciumionen mittels Sulfationen in einem bestimmten pH-Bereich geschützt. Der Mangel bei diesem Verfahren ist, daß das Harz nach der Zugabe des Komplexbildners nur wenige Stunden lagerfähig ist. Außerdem fallen zusätzliche Materialkosten an, und es werden beträchtliche Mengen Fremdkationen in das System eingebracht. Es ist ein weiterer Nachteil der Verfahren nach DE-OS 3504339 bzw. DE-OS 3504340, daß die Verarbeitungstechnologie des Harzes beim Verbraucher, der vor der Verarbeitung mehrere Komponenten unter definierten pH-Bedingungen zuzusetzen muß, sehr kompliziert und aufwendig wird.

In der Poln.-PS 113921 wird ein Verfahren zur Herstellung eines Imprägnierharzes vorgeschlagen, bei dem sowohl der unlösliche Rückstand als auch der gelöste Calciumanteil im Harz nach Ausfällung mittels Schwefelsäure abgetrennt wird. Der Nachteil dieses Verfahrens ist die ungenügende Abbindung des Phenols, welches in Anteilen von  $> 3\%$  im Harz verbleibt, als auch die hohen Kosten für die Fällung, Abtrennung und Aufbereitung bzw. Deponie des Fällungsrückstandes.

### Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Herstellung calciumkatalysierter Harze, bei denen keine unlöslichen Rückstände auftreten, die eine Filtration und eine Aufarbeitung bzw. Deponie erforderlich machen. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist, daß die erhaltenen Harze über mehrere Wochen lagerfähig sind und keine Fremdionen durch die Zugabe von Komplexbildnern enthalten. Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Harze sollen als Rohstoffe nur Flüssigprodukte zum Einsatz kommen, so daß auf einen kostenintensiven Feststoff-Umschlag verzichtet werden kann.

### Wesen der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, bei der Herstellung calciumkatalysierter PF-Resolharze ein hochreaktives, carbonatfreies Calciumhydroxid einzusetzen, welches sich in den zur Katalyse notwendigen Mengen rückstandsfrei im Monomergemisch löst und keine komplexbildenden Fremdionen enthält.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, indem man ein frisch gefälltes, in Wasser suspendiertes,  $\text{Ca(OH)}_2$  als Katalysator dem Reaktionsgemisch zusetzt, welches man durch die Reaktion eines wasserlöslichen Ca-Salzes mit einer Base erhält. Dazu pumpt man wäßrige Ca-Salzlösung in ein Fällungsgefäß und gibt die zur Ausfällung notwendige Menge an Base hinzu. Danach wird das frisch gefällte  $\text{Ca(OH)}_2$  in geeigneter Form von der überstehenden Salzlösung abgetrennt. Das suspendierte Calciumhydroxid wird noch ein- bis zweimal mit Wasser gewaschen, um keine Fremdionen in das Reaktionsgemisch einzubringen. Die entstandene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Wasser-Suspension wird anschließend in das Reaktionsgefäß überführt und mit Phenol und Formaldehyd in den erforderlichen Mengen versetzt. Unter Beachtung eines Molverhältnisses von Phenol zu Formaldehyd von 1: > 2 soll die Menge an  $\text{Ca(OH)}_2$  im Reaktionsgemisch 2 bis 10 Gew.-%, bezogen auf die Menge des eingesetzten Phenols betragen. Innerhalb kurzer Zeit löst sich das  $\text{Ca(OH)}_2$  vollständig und absolut rückstandsfrei im Wasser-Monomer-Gemisch auf.

Zur Kondensation wird das Reaktionsgemisch auf eine erforderliche Temperatur von 313–343K erwärmt und diese so lange aufrechterhalten, bis der Formaldehydumsatz mindestens 65% beträgt. Danach wird das Harz abgekühlt bzw. nachfolgend mit einer notwendigen Menge Harnstoff modifiziert.

Der Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens liegt im Erhalt eines mit  $\text{Ca(OH)}_2$  katalysierten, rückstandsfreien, in Wasser löslichen PF-Resolharzes, welches auch mit Harnstoff modifiziert, als Bindemittel zur Herstellung von feuchteresistenten Isolationsmaterialien, wie Mineralwolle und/oder Glaswolle eingesetzt werden kann, weiterhin werden Kosten gespart, da alle Rohstoffe in pumpfähiger Form umgeschlagen werden. Ein weiterer Vorteil ist die vollständige Automatisierbarkeit der Fäll-, Wasch- und Pumpprozesse bei der Bereitstellung eines feinkörnigen, hochreaktiven, carbonatfreien und damit rückstandsfrei löslichen Calciumhydroxides. Darüber hinaus ist die Gefahr der Bildung von im Reaktionsgemisch unlöslichen Ca-Carbonat durch Reaktion von  $\text{Ca(OH)}_2$  mit dem Kohlendioxid der Luft nicht gegeben, da die Fällungs- und Waschprozesse in flüssiger Phase ablaufen bzw. das frisch gefällte  $\text{Ca(OH)}_2$  im Wasser suspendiert umgeschlagen wird.

Erfindungsgemäß können als Ca-Verbindung alle wasserlöslichen Ca-Salze, z. B. das Ca-Formiat, Ca-Acetat, Ca-Nitrat, Ca-Chlorid usw. verwendet werden, während als Fällungsmittel alle Basen, bevorzugt jedoch Kalilauge, Natronlauge oder Ammoniumhydroxid eingesetzt werden.

### Ausführungsbeispiele

#### Beispiel 1

490,37 GT 12%ige Ca-Formiat-Lösung werden unter Rühren in einem Fällungsgefäß mit 7,51 GT einer 50%igen NaOH-Lösung versetzt. Die entstandene Suspension wird einer unter dem Fällungsgefäß befindlichen und programmgesteuert arbeitenden Rührwerks-Filternutsche zugeführt, in der das entstandene Fällungsprodukt von der Natriumformiat-Lösung getrennt und danach mit Wasser gewaschen wird. Der gewaschene  $\text{Ca(OH)}_2$ -Schlamm wird als etwa 25%ige  $\text{Ca(OH)}_2$ -Suspension einem Harz-Kondensationsapparat, ausgerüstet mit Rührwerk, Heiz- und Kühlmantel, sowie Rückflußkühler, mittels Pumpe zugeführt, in den 940 GT Phenol vorgelegt wurden. Nach dem Auflösen des  $\text{Ca(OH)}_2$  werden 2440 GT 37%ige Formalinlösung eingespeist, der Reaktorinhalt auf eine Reaktionstemperatur von  $323 \pm 2\text{K}$  eingestellt und so lange bei dieser Temperatur belassen, bis der Gehalt an ungebundenem Formaldehyd  $\leq 6\%$  beträgt. Dann kühlt man das Harz auf eine Temperatur von 298K ab. Das erhaltene Harz besitzt folgende Kennwerte:

— Festharzgehalt :	38,7 %
— Gehalt an ungebundenem Phenol :	1,2 %
— Gehalt an ungebundenem Formaldehyd :	5,8 %
— B-Zeit (gemessen bei 423K) :	73,0 sec.
— Wasserverdünnbarkeit :	1:∞
— Aussehen :	klar, ohne Rückstände

Das Harz wird als Bindemittel zur Herstellung von feuchteresistenter Mineralwolle eingesetzt.

#### Beispiel 2

Die Herstellung der Katalysatorsuspension erfolgte, ebenso wie die des Harzes, nach den Angaben des Ausführungsbeispiels 1. Im Unterschied zum Beispiel 1 wird das Reaktionsgemisch so lange bei einer Reaktionstemperatur von  $326 \pm 2\text{K}$  kondensiert, bis der Gehalt an ungebundenem Formaldehyd  $\leq 8\%$  beträgt.

Danach wird auf  $310 \pm 2\text{K}$  abgekühlt und dem Vorkondensat 865 GT Harnstoff zugesetzt. Nach dem Lösen des Harnstoffes wird die Reaktion noch 3 Stunden bei  $\leq 303\text{K}$  fortgeführt und danach das fertige Harz abgekühlt. Das erhaltene Harz zeigt folgende Kennwerte:

- Festharzgehalt : 43,5 %
  - Gehalt an ungebundenem Phenol : 0,8 %
  - Gehalt an ungebundenem Formaldehyd : 0,3 %
  - Be-Zeit (gemessen bei 423 K) : 78,0 sec.
  - Wasserverdünnbarkeit : 1:∞
  - Aussehen : klar, ohne Rückstände
- Das Harz wird als Bindemittel zur Herstellung von Mineralwolle eingesetzt.