



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 225 596 A3

4(51) C 08 G 8/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 G / 257 987 8

(22) 15.12.83

(45) 31.07.85

(71) VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Espenhain, 7204 Espenhain, DD

(72) Hennersdorf, Reinert, Dr.-Ing.; Schindler, Hans-Thomas, Dipl.-Ing.; Sachse, Ursula; Winkler, Rolf; Heilmann, Dorothea, Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von PF-Novolaken

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von PF-Novolaken, die bevorzugt zur Fertigung von duroplastischen Formmassen eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist die Vereinfachung der kontinuierlichen Herstellung von PF-Novolaken unter Einsatz handelsüblicher Technik. Aufgabe der Erfindung ist die Realisierung einer gezielten, partiellen Rückvermischung in den einzelnen Harzreaktoren einer Reaktoraskade. Erfindungsgemäß werden PF-Novolakharze dann vorteilhaft gefertigt, wenn unter den Bedingungen eines vorwiegend tangential orientierten Strömungsfeldes die Rührerumfangsgeschwindigkeit im 1. Reaktor 15 bis 75% und die im 2. und jeden weiteren Reaktor > 40% der kritischen Rührerumfangsgeschwindigkeit beträgt.

Erfindungsansprüche:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von PF-Novolaken durch Säure katalysierte Kondensation in wässriger Lösung bei Molverhältnissen von Phenol zu Formaldehyd von $1:<1$, wobei die Kondensation in mehreren Stufen bei Normaldruck und Siedetemperatur durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Kondensation in drei hintereinander geschalteten, als Reaktoren wirkende, beheizbare Rührgefäße mit Verweilzeiten von 120 bis 220 Minuten pro Reaktor bei einem pH-Wert der Reaktionsmischung von $\leq 1,5$ und einem Phenolumsatz nach den ersten Reaktor von $\geq 62\%$ so erfolgt, daß in den Reaktoren mittels geeigneter Rührer, vorzugsweise Schaufelrührer, eine Dispergierung der beiden Phasen des Reaktionsproduktes in einem vorwiegend tangential orientierten Strömungsfeld erfolgt, welches in seiner Intensität so ausgeprägt ist, daß im ersten Reaktor mit 15 bis 75%, vorzugsweise 35 bis 70% und in allen weiteren Reaktionsbedingungen zur Vermeidung der Ausbildung einer aufgerahmten — bzw. sedimentierten Schicht erforderlichen kritischen Umfangsgeschwindigkeit des Rührers gearbeitet wird, wobei das die Reaktorkaskade verlassende Reaktionsprodukt, welches einen Umsetzungsgrad von $\geq 88\%$ bezüglich des eingesetzten Phenols aufweist in die gebildete Wasser- und Harzphase getrennt und letztere in bekannter Weise kontinuierlich oder diskontinuierlich bis zu einem Schmelzpunkt von $\geq 338\text{ K}$ entwässert, von nicht umgesetzten Monomeren befreit und danach bis auf Temperaturen unterhalb seines Schmelzpunktes abgekühlt wird.
2. Verfahren nach den Punkten 1 und 2, **dadurch gekennzeichnet**, daß dem Phenol $\leq 25\%$ Homologe des Phenols, welche $\geq 50\%$ bifunktionelle Phenole enthalten, zugemischt werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß Formaldehyd als eine 37%ige wässrige Lösung eingesetzt wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Phenol-Novolakharzen, die bevorzugt zur Fertigung von duroplastischen Formmassen, als Bindemittel für Formsande in der Gießereiindustrie oder bei der Herstellung von Schleifkörpern eingesetzt werden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Phenol-Novolakharze durch die Umsetzung von Phenol, oder seinen Homologen mit einem Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd, in einem molaren Verhältnis von Phenol zu Formaldehyd von $1:<1$ bei Anwesenheit saurer Katalysatoren herzustellen. Dies erfolgt in der industriellen Praxis noch weitestgehend nach dem diskontinuierlichen Verfahren. Phenol, Formaldehyd und Katalysatoren werden in entsprechenden Mengenverhältnissen in ein Reaktionsgefäß eingebracht, wo man sie so lange bei Siedehitze unter Rückfluß miteinander reagieren läßt, bis der Rest-Monomergehalt der Reaktionsmischung einen vorgegebenen Wert erreicht hat. Das entstandene Harz wird anschließend aus dem Reaktionsgemisch isoliert und destillativ entwässert, wobei man feste Produkte mit Schmelzpunkten von $\geq 333\text{ K}$ erhält. Das diskontinuierliche Verfahren weist gegenüber dem kontinuierlichen Verfahren eine Reihe wesentlicher Nachteile auf, z. B.

- eine schlechte Ausnutzung der Produktionsanlagen durch eine niedrige Raum-Zeit-Ausbeute
- eine hohe Arbeitsintensität des Bedienpersonals
- eine Ungleichmäßigkeit der Chargen, bezüglich der Produkteigenschaften
- eine schlechte Automatisierbarkeit des Verfahrens
- eine ungünstige energetische Gestaltung des Verfahrens
- eine Begrenzung der Größe der Produktionsanlagen durch die notwendige Beherrschbarkeit der während der Kondensationsreaktion abzuführenden exothermen Wärmetönung.

Es hat deshalb nicht an Versuchen gefehlt, kontinuierliche Verfahren zur Herstellung von Phenol-Novolakharzen zu entwickeln. Ausgehend von der Forderung nach gleichen Monomerumsetzen in allen Reaktionsstufen erfolgt die Polykondensation nach dem US-Patent 2663699 in einer Mehrstufen-Rührwerkskaskade bei idealer Durchmischung und stufenweiser Dosierung des Formalins. Um Gelbildung durch den bei idealer Durchmischung wirksamen hohen Grad der Rückvermischung zu vermeiden, muß die Anzahl der Reaktorstufen in Abhängigkeit von der Reaktivität der Monomere und deren Molverhältnis erhöht werden. Bei einem Molverhältnis von Phenol zu Formaldehyd von $1:0,8$ beträgt die Anzahl der erforderlichen Reaktoren bereits 5. Dies ist sowohl mit einem hohen technischen Aufwand insgesamt, als auch mit einem erhöhten Dosieraufwand für Formalin verbunden, ohne daß die Forderung nach gleichem Umsatz in allen Reaktorstufen realisierbar ist.

Bei dem Verfahren nach US-Patent 2616872 geht man ebenfalls von der Forderung nach gleichem Monomerumsatz in allen Reaktorstufen aus und versucht, dies durch eine stufenweise Katalysatordosierung, unterschiedliche Temperaturen und unterschiedliche Volumina der einzelnen Reaktionsstufen oder durch Kombination der genannten Maßnahmen zu erreichen. Bei diesem Verfahren wird eine Senkung des technischen Aufwandes durch einen erhöhten operativen Aufwand erkauft. Eine derartige Anlage läßt sich unter praktischen Bedingungen nicht beherrschen.

Beim Verfahren nach US-Patent 2750354 erfolgt die Polykondensation in mehreren hintereinander geschalteten Reaktionskammern ohne Rührwerk. Das in jeder Kammer sich am Boden absetzende Harz wird abgeleitet und gesammelt, während die wässrige Phase zur nächsten Reaktionskammer geleitet wird. Der Nachteil bei dieser Verfahrensweise ist der geringe Monomer-Umsatz, der sich in einem Gehalt von ca. 20% freiem Phenol in der Harzphase zeigt, was eine Rückführung des phenolhaltigen Destillates in den Prozeß erforderlich macht. Hinzu kommt, daß auf die Kondensationsparameter praktisch kein Einfluß genommen werden kann.

Die Nachteile der bisher aufgeführten Verfahren führten insgesamt dazu, daß wegen geringer Monomer-Umsetze, großer Störanfälligkeit der Anlagen, komplizierter Verfahrenstechnologie, hoher Anlagenkosten und großer Gefahr der Gelbildung sich keines dieser Verfahren so gestalten ließ, daß es sicher beherrschbar ist und ökonomische Vorteile eine industrielle Verwertung rechtfertigen.

Bei dem Verfahren nach DE-AS 2063245 erfolgt die Reaktion in einem einstufigen Rührwerksreaktor mit einem hohen Verhältnis von Höhe zu Durchmesser des Reaktors, wodurch keine Rückvermischung im Reaktionsgut auftritt. Durch die Anwendung der Druckkondensation, bei Drücken bis zu 2 MPa, wird sogar die Möglichkeit der Rückvermischung durch die Turbulenz des Siedeprozesses ausgeschlossen. Dieses Verfahren ist insbesondere durch den Einsatz von Druckreaktoren mit spezieller Geometrie technisch sehr aufwendig. Darüber hinaus ist es nach diesem Verfahren nicht möglich, die Harzeigenschaften ohne Rezepturänderung zu beeinflussen.

Es ist bekannt, daß die Bildung von Phenol-Novolakharzen von zwei wesentlichen Schritten geprägt wird:

1. Bildung von primären, harzartigen Produkten durch die Umsetzung des Phenols mit dem Aldehyd
2. Bildung von Harzmolekülen mit einem gewünschten Molekulargewicht

Die Geschwindigkeit der Umsetzung des Phenols mit Formaldehyd zu primären, harzartigen Produkten wird bestimmt von den Konzentrationen der Reaktanten und ist proportional der Konzentration der Wasserstoffionen. Die Realisierung des ersten Schrittes erfordert nahezu extreme Reaktionsbedingungen, während der zweite Schritt bei gemäßigten Bedingungen abläuft. Davon ausgehend wird in der DE-OS 1595035 ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Phenol-Novolakharz beschrieben, welches die rasche Herausführung der primär gebildeten Reaktionsprodukte aus der Reaktionszone zum Ziel hat. Dabei wird angestrebt die Reaktionsprodukte mit der Geschwindigkeit ihrer Bildung abzuführen. Man erhält Harzprodukte, die nach der Abtrennung der wässrigen Phase in weiteren kontinuierlich durchströmten Reaktoren thermisch nachbehandelt werden, um die angestrebten Kondensationsgrade zu erreichen. Wegen der sich einstellenden Gleichgewichtsverteilung der Monomere im System Harz-Wasser ist die Konzentration des Phenols im Harz um ein Mehrfaches höher als in der wässrigen Phase, während sich das Formaldehyd und der Katalysator in ihren größeren Anteilen in der wässrigen Phase befinden. Die Verfahrensweise nach DE-OS 1595035 hat deshalb den Nachteil, daß der geringe Formaldehydanteil in der Harzphase bei der thermischen Nachbehandlung im wesentlichen nur zur Verknüpfung bereits gebildeter Harzmoleküle verwendet wird, wodurch deren Molekulargewicht zwar ansteigt, jedoch keine wesentliche Reduzierung des Anteils an ungebundenem Phenol im Harz erreicht wird. Man erhält somit harzige Produkte mit einem hohen Anteil an nichtumgesetzten Phenol. Dies hat zur Folge, daß zur Gewinnung von festen Phenol-Novolakharzen mit geringen Monomeranteilen und damit hohen Schmelzpunkten aufwendige und komplizierte Destillationstechniken angewendet werden müssen. Dies erfordert u. a. auch die Anwendung von Unterdruck bei der Entwässerung der Harzphase. Damit verbunden ist es notwendig, den kontinuierlichen Prozeß der Harzherstellung periodisch zu unterbrechen. Nachteilig ist auch die Tatsache, daß die anfallenden Destillate wegen des nach diesem Verfahren erreichbaren Phenolumsatz von <80% noch einen hohen Anteil an ungebundenem Phenol enthalten, der aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit des Verfahrens nicht verworfen werden kann, so daß es sich erforderlich macht, dieses nach einer Zwischenlagerung über Dosierpumpen dem Prozeß wieder zuzuführen. Stoffkreisläufe von ca. 20% der gesamten Einsatzstoffe innerhalb eines Verfahrens sind mit zusätzlichen Aufwendungen für Anlagentechnik und Energieverbrauch, bezüglich der Heiz-, Kühl- und Förderprozesse, verbunden und komplizieren den Verfahrensablauf. Eine gezielte Einflußnahme auf den Kondensationsgrad des Endproduktes ist ohne Rezepturveränderung nach diesem Verfahren gleichfalls nicht möglich.

Ziel der Erfindung

Es ist das Ziel der Erfindung, die bisher bekannten Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von PF-Novolakharzen dadurch zu verbessern, daß die Umsetzung der Monomere in einer aus handelsüblichen Reaktoren bestehenden Rührerkaskade erfolgt. Ein besonderes Ziel des Verfahrens besteht darin, den Herstellungsprozeß dadurch zu vereinfachen, daß weder der Kondensations- noch der mit handelsüblicher Technik zu realisierende Destillationsprozeß unter Über- bzw. Unterdruck durchgeführt werden muß und damit auf den technischen Aufwand dafür verzichtet werden kann. Darüber hinaus ist es das Ziel des Verfahrens aufwendige Stoffkreisläufe zu vermeiden. Weiterhin ist es das Ziel des Verfahrens, gezielt auf den Umsetzungsgrad der Monomere, bzw. auf den Kondensationsgrad der Polymere Einfluß zu nehmen und damit die Produkteigenschaften in bestimmten Grenzen ohne Rezepturveränderung steuerbar zu gestalten. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Senkung der Materialverluste.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Realisierung einer gezielten, partiellen Rückvermischung innerhalb der einzelnen Harzreaktoren der Reaktorkaskade. Bisher wurde die gezielte Rückvermischung nicht beherrscht, was sich darin zeigt, daß, um die Gefahr der Gelbildung zu vermeiden, die Verfahrensbedingungen so gestaltet wurden, daß entweder die Rückvermischung gänzlich vermieden oder eine ideale Durchmischung angestrebt wurde. Dies führte einerseits zu geringem Monomer-Umsatz mit allen daraus sich für das Verfahren ergebenden negativen Folgen, andererseits war der pro Reaktor zu realisierende Monomer-Umsatz niedrig zu halten, was zu einer Erhöhung der Anzahl der erforderlichen Reaktoren führte.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß in den Reaktoren die durch die Kondensationsreaktion entstandenen, miteinander nicht mischbaren Phasen so dispergiert werden, daß die Verteilung der Harzphase längs der Reaktorachse nach Menge und Kondensationsgrad ein dynamisches Gleichgewicht darstellt. Von besonderer Bedeutung ist hierbei die Intensität des Strömungsfeldes, die so zu bemessen ist, daß, makroskopisch betrachtet, eine ideale Durchmischung der heterogenen Reaktionsmasse vorliegt, jedoch der Mikrovermischungsgrad so eingestellt wird, daß man den Zustand einer teilweisen Segregation erreicht, was sich darin zeigt, daß, statistisch betrachtet, in einer Schicht senkrecht zur Reaktorachse eine konstante Konzentration von Harz gleichen Kondensationsgrades vorliegt. Daraus ergibt sich, daß die Sinkgeschwindigkeit eines Harzteilschens mit wachsenden Kondensationsgrad größer sein muß als die vom Rührer örtlich erzeugte Kraftkomponente in axialer Richtung. Entsprechend der wachsenden Dichtedifferenz zwischen Harz- und Wasserphase und der sich damit erhöhenden Schwerkraft des Harzpartikels nimmt dessen Aufenthaltswahrscheinlichkeit mit fortschreitendem Kondensationsgrad im Reaktor stetig ab und liegt damit wesentlich unter der mittleren Verweilzeit eines Partikels der Gesamtreaktionsmasse ohne mit der Geschwindigkeit seiner Bildung den Reaktor zu verlassen. Dies wird dadurch erreicht, daß mittels geeigneter Rührer ein vorwiegend tangential orientiertes Strömungsfeld definierter Intensität erzeugt wird, da erst durch das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren der Grad der Rückvermischung bestimmt wird.

Es wurde gefunden, daß PF-Novolakharze dann vorteilhaft kontinuierlich gefertigt werden können, wenn unter den Bedingungen eines vorwiegend tangential orientierten Strömungsfeldes, dessen Intensität so gestaltet wird, daß die Rührerumfangsgeschwindigkeit im 1. Reaktor 15 bis 75%, vorzugsweise 35 bis 70% und die im 2. und jeden weiteren Reaktor >40%, vorzugsweise 70% der kritischen Rührerumfangsgeschwindigkeit beträgt, die gerade notwendig ist, um bei der Dispersion zweier nicht miteinander mischbaren Phasen unterschiedlicher Dichte die Ausbildung einer aufgerahmten bzw. sedimentierten Schicht zu verhindern. Die kritische Umfangsgeschwindigkeit des Rührers für die genannte Bedingung läßt sich bekanntermaßen mittels folgender Gleichung bestimmen:

$$u_D = A \left(\frac{d_1}{d_2} \right)^{3/2} \left(\frac{\sigma}{L} \right)^{3/16} \left(g \cdot \frac{\rho_p - \rho_L}{\rho_L} \right)^{5/16} d_1^{1/8} \quad (1)$$

mit

u_D = kritische Rührerumfangs-Geschwindigkeit in ms^{-1}

A = rührerspezifische Konstante

d_1 = Behälter-Innendurchmesser in m

d_2 = Rührer-Durchmesser in m

δ = statische Grenzflächenspannung in kg s^{-2}

φ_L = Dichte der äußeren fluiden Phase in kg/m^3

φ_p = Dichte der Partikelphase des dispersen Systems kgm^{-3}

g = Erdbeschleunigung ms^{-2}

Es ist bekannt, daß bei der kontinuierlichen Herstellung von PF-Novolakharzen innerhalb einer Rührwerkskaskade der erste Reaktor bezüglich der Gelbildung besonders kritisch ist. Dies um so mehr, je stärker bei der Reaktion Faktoren an Einfluß gewinnen, die eine Erhöhung des Monomer-Umsatzes im Reaktor bewirken. Während bei allen bisher bekannten Verfahren wegen der Gefahr der Gelbildung besonders im ersten Reaktor die Gesamtheit der Reaktionsparameter so aufeinander abgestimmt werden mußte, daß insbesondere in diesem nur ein geringer Monomer-Umsatz (< 60%) erreicht werden konnte, gelingt es nach dem erfindungsgemäßen Verfahren in Abhängigkeit von den konkreten Reaktionsbedingungen bereits in diesem Reaktor 62 bis 85% der eingesetzten Phenole umzusetzen. Es hat sich gezeigt, daß im ersten Reaktor mindestens 15% und in jedem weiteren Reaktor mindestens 40% der kritischen Rührerumfangsgeschwindigkeit nach Gleichung (1) eingehalten werden muß, um einen solchen Dispersionsgrad zu erreichen, der eine störungsfreie Austragung des Reaktionsgutes gewährleistet. Die Rührerumfangsgeschwindigkeit des ersten Reaktors ist auf 75% der kritischen Umfangsgeschwindigkeit begrenzt, wenn man mit ökonomisch vorteilhaften Reaktionsgeschwindigkeiten, d. h. mit pH-Werten des Reaktionsgemisches von $\leq 1,5$ und ausreichend langen Verweilzeiten pro Reaktorstufe, d. h. mindestens 120 Minuten pro Reaktor arbeiten will. Bei den übrigen Reaktoren der Rührkesselkaskade kann die Rührerumfangsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von den Zielgrößen des Verfahrens (Durchsatz, Monomerumsatz bzw. Kondensationsgrad) nach Bedarf eingestellt werden. Zweckmäßig ist es, diese von Reaktor zu Reaktor zu erhöhen. Dies kann bis zum Zustand der vollständigen Segregation gesteigert werden, jedoch ist hierbei zu beachten, daß mit dem Erreichen dieses Zustandes das dynamische Gleichgewicht bezüglich der Schichtung der Harzpartikel gerade aufhört zu existieren. Eine darüber hinaus gehende Erhöhung der Rührerumfangsgeschwindigkeit ist unzweckmäßig, da dem Mehraufwand an Energie kein spürbarer Effekt bezüglich der Homogenisierung des Reaktionsgemisches gegenüber steht, da der Zustand der vollständigen Segregation bereits den Grenzfall einer idealen Vermischung heterogener Systeme im Mikromaßstab darstellt. Weiterhin erhöht sich damit die Gefahr der Gelbildung in Reaktoren mit hoher Katalysator- und Monomerkonzentration.

Da bei konstanter Rezeptur des Reaktionsgemisches durch eine gezielte Einstellung der Rührerumfangsgeschwindigkeit Einfluß auf die im jeweiligen Reaktor erreichbaren Monomerumsätze und Kondensationsgrade genommen werden kann, wird durch Veränderung der gewählten Kombination der Rührerumfangsgeschwindigkeit der Einzelreaktoren Einfluß auf die Prozeßzielgrößen genommen, womit diese in bestimmten Grenzen ohne Rezepturänderung steuerbar sind.

Das Verfahren basiert auf dem Einsatz von Phenol. Überraschenderweise wurde gefunden, daß es vorteilhaft ist, dem trifunktionellen Phenol $\leq 25\%$ Homologe des Phenols zuzusetzen, die $\geq 50\%$ bifunktionelle Phenole, wie bestimmte Kresole und Xylenole, enthalten.

Die Vorteile liegen in der Möglichkeit der Verschärfung der Gesamtheit der Reaktionsparameter ohne die Gefahr der Gelbildung, wodurch höhere Umsetzungs- und Kondensationsgrade erreicht werden, was die Ökonomie des Gesamtverfahrens günstig beeinflusst und im verstärkten Einsatz einheimischer Rohstoffe. Die Anwesenheit bifunktioneller Phenole wirkt zusätzlich einer dreidimensionalen Vernetzung (Gelbildung) entgegen, da derartige Verbindungen auf Grund ihrer chemischen Struktur nicht zur dreidimensionalen Vernetzung befähigt sind. Der Zusatz bifunktioneller Phenole führt zu keiner merklichen Beeinträchtigung der Qualitätsparameter des Endproduktes.

Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Rührwerkskaskade, bestehend aus 3 beheizbaren Rührwerksgefäßen mit einem Nutzvolumen von je 1,45 l werden pro Stunde 560 ml eines Phenol-Formalin-Gemisches, welches Phenol und Formaldehyd in folgenden Monomeranteilen

Phenol: 58,05 %

Formaldehyd: 15,8 %

enthält, zugesetzt. Die Dichte dieser Mischung beträgt bei 293 K 1078 kg/m^3 . Gleichzeitig werden der Rührwerkskaskade pro Stunde 56 ml einer wässrigen 5,6%igen Oxalsäure-Lösung mit einer Dichte von $1024,0 \text{ kg/m}^3$ bei 293 K zugeführt. Das Reaktionsgemisch hat einen pH-Wert von 1,3. Die Reaktion erfolgt unter Siedehitze und bei Normaldruck. Alle 3 Reaktoren sind mit einem Schaufelrührer ausgerüstet, dessen Durchmesser (d_2) zum Reaktordurchmesser (d_1) in folgender Beziehung steht:

$$d_2 = 0,444 \cdot d_1$$

Der Bodenabstand (h_2) des Rührers wurde so gewählt, daß

$$h_2 = d_2$$

gilt. Die Reaktoren werden mit

1. Reaktor 39,8%

2. Reaktor 50,7%

3. Reaktor 74,1%

der jeweils kritischen Rührerumfangsgeschwindigkeit betrieben. Im stationären Zustand wird folgender Monomerumsatz erreicht:

	Phenolumsatz (4)	Formaldehydumsatz (%)
1. Reaktor	81,1	77,2
2. Reaktor	86,2	88,7
3. Reaktor	91,8	91,2

In den einzelnen Reaktoren stellt sich jeweils im stationären Zustand ein dynamisches Gleichgewicht bezüglich der Schichtung der Harzpartikel unterschiedlichen Kondensationsgrades längs der Reaktorachse ein, welches durch die Rührintensität so beeinflusst wird, daß sich etwa folgende Phasenanteile innerhalb der Reaktoren einstellen:

	Harzphase (%)	Wasserphase (%)
1. Reaktor	26–34	66–74
2. Reaktor	17–23	77–83
3. Reaktor	10–15	85–90

Das den letzten Reaktor verlassende Produkt wird mittels eines kontinuierlich arbeitenden Abscheidegefäßes in Harz- und Wasserphase getrennt.

Die abgetrennte Wasserphase enthält noch ca. 0,9% freies Phenol und ca. 2,5% freies Formaldehyd. Die Harzphase enthält noch einen Wasseranteil von 15 bis 20% und wird einen Rotationsdünnschichtverdampfer zugeführt, wo sie von Wasser und nicht umgesetzten Monomeren befreit wird.

Man erhält ein Harz mit folgenden Kennwerten:

- Harzausbeute, bezogen auf die Menge des eingesetzten Phenols: 108,7 %
- Schmelzintervall: 350 ± 3 K
- Viskosität der 50%igen alkoholischen Lösung: 293 ± 42 mPa·s
- B-Zeit des Harzes mit 10% Hexamethylentetramin, gemessen bei 423 K: 87 ± 6 s
- Gehalt an freiem Phenol: $4,3 \pm 0,4$ %

Beispiel 2

Einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Rührwerkskaskade entsprechend Beispiel 1 werden pro Stunde 400 ml eines Phenol-Formalin-Gemisches, welches Phenole und Formaldehyd in folgenden Monomeranteilen enthält:

Phenol:	50,34 %
o-Kresol:	3,71 %
m/p-Kresol:	3,88 %
Formaldehyd:	15,34 %

zugeführt. Die Dichte dieses Gemisches beträgt 1080 kg/m^3 gemessen bei 293 K. Gleichzeitig werden der Rührwerkskaskade 70 ml/h einer wässrigen 5,5%igen Oxalsäure-Lösung mit einer Dichte von $1023,6 \text{ kg/m}^3$ zugesetzt. Das Reaktionsgemisch hat einen pH-Wert von 1,0.

Die Reaktoren werden mit

1. Reaktor 66,4%
2. Reaktor 76,1%
3. Reaktor 86,4%

der jeweils kritischen Rührerumfangsgeschwindigkeit betrieben. Im stationären Zustand werden folgende Monomerumsetze erreicht:

	Gesamt-Phenolumsatz (%)	Formaldehyd-Umsatz (%)
1. Reaktor	67,5	72,1
2. Reaktor	88,4	89,7
3. Reaktor	94,2	95,5

Dabei stellen sich folgende Phasenanteile in den einzelnen Reaktoren ein

	Harzphase (%)	Wasserphase (%)
1. Reaktor	12–18	82–88
2. Reaktor	8–15	85–92
3. Reaktor	3–10	90–97

Das den 3. Reaktor verlassende Produkt wird mittels eines kontinuierlich arbeitenden Abscheidegefäßes in Harz- und Wasserphase getrennt. Die abgetrennte Wasserphase enthält ca. 0,4% freie Phenole und ca. 1,1% freies Formaldehyd. Die Harzphase enthält einen Wasseranteil von 15 bis 20% und wird einem Rotationsdünnschichtverdampfer zugeführt, wo sie von Wasser und nicht umgesetzten Monomeren befreit wird.

Man erhält ein Harz mit folgenden Kennwerten:

- Harzausbeute, bezogen auf die Menge der eingesetzten Phenole: 110,2%
- Schmelzintervall: 351 ± 3 K
- Viskosität der 50%igen alkoholischen Lösung: 484 ± 54 mPa·s
- B-Zeit des Harzes mit 10% Hexamethylentetramin, gemessen bei 423 K: 92 ± 7 s
- Gehalt an freien Phenolen: $4,2 \pm 0,3$ %