



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 255 166 A1

4(51) C 08 G 8/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 297 922 4

(22) 19.12.86

(44) 23.03.88

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

(72) Hennersdorf, Reinert, Dr.-Ing.; Jahns, Hans; Sachse, Ursula; Schindler, Hans-Thomas, Dipl.-Ing.; Winkler, Rolf; Blochwitz, Helge, Dipl.-Ing.; Ohlendorf, Frank, Dipl.-Ing.; Hemmecke, Heinz, Dipl.-Ing.; Seemann, Walter, DD

(54) Verfahren zur Herstellung von phenolarmen PF-Novolakharzen

(55) Verfahren, Novolak, Phenol, Formaldehyd, niedriger freier Phenolgehalt, Bindemittel, Gießereisande, Schleifkörper, Formmassen, instabile organische Substanzen

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von phenolarmen PF-Novolaken, die als Bindemittel in der Gießereiindustrie sowie für duroplastische Formmassen oder Schleifkörper eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist die Senkung der Herstellungskosten für phenolarme Novolake durch eine Verbesserung technologischer Teilschritte. Erfindungsgemäß wird eine Harzphase, die $\leq 20\%$ Wasser und $\leq 8\%$ ungebundene Phenole enthält, in Anwesenheit von thermisch instabilen organischen Substanzen einer kontinuierlichen Gegenstrom-Trägerdampfdestillation in dünner Schicht unterzogen. Die Destillationsendtemperatur liegt dabei oberhalb der Zersetzungstemperatur der thermisch instabilen Substanzen. Gleichzeitig muß das Volumen der Zersetzungsgase größer als das Volumen der zu destillierenden Harzphase sein.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Herstellung von phenolarmen PF-Novolakharzen, bei denen Phenol und/oder seine Homologe in Anwesenheit von sauren Katalysatoren mit Formaldehyd im Molverhältnis von Phenol zu Formaldehyd von $1 < 1$ umgesetzt werden, **dadurch gekennzeichnet**, daß die $\leq 20\%$ Wasser und $\leq 8\%$ ungebundene Phenole enthaltene Harzphase in Anwesenheit von thermisch instabilen organischen Substanzen einer kontinuierlichen Gegenstrom-Trägerdampfdestillation in dünner Schicht bei einer Destillationsendtemperatur oberhalb der Zersetzungstemperatur der thermisch instabilen organischen Substanz zugeführt wird, und die thermisch instabile organische Substanz in solcher Menge in der zu destillierenden Harzphase enthalten ist, daß das Volumen der Zersetzungsgase, bezogen auf eine Temperatur von 373K und einen Druck von 0,1 MPa größer als das Volumen der zu destillierenden Harzphase ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein verbessertes Verfahren zur Herstellung von phenolarmen PF-Novolakharzen, die bevorzugt als Bindemittel für Formsande in der Gießereiindustrie eingesetzt werden. Darüber hinaus ist es möglich, die nach dem vorliegenden Verfahren hergestellten PF-Novolakharze auch für die Herstellung duroplastischer Formmassen und Schleifkörper zu verwenden.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, phenolarme PF-Novolakharze dadurch zu erhalten, indem man Phenol und/oder seine Homologe mit Formaldehyd im Molverhältnis von Phenol zu Formaldehyd von $1 < 1$ in Anwesenheit saurer Katalysatoren miteinander umsetzt und anschließend das Reaktionsprodukt mittels Blasendestillation destillativ entwässert. Die zeitliche Dauer dieser Entwässerungsphase beträgt in der Regel mehrere Stunden und ist abhängig von den geometrischen Verhältnissen, speziell vom Verhältnis des Destillationsgutes zur Heizfläche, der Destillationstemperatur, von den Wärmeübergangsverhältnissen sowie von den stofflichen Eigenschaften der flüssigen Phase und des Dampfes und nicht zuletzt vom absoluten Anteil verdampfbarer Substanz. Die dabei erhaltenen entwässerten Harzschmelzen werden anschließend einer intensiven, mehrstündigen Trägerdampfdestillation mittels Wasserdampf unterworfen (DE-OS 2702806 und DE-OS 3319780). Abhängig vom angestrebten Endmonomergehalt im Produkt und der eingesetzten spezifischen Trägerdampfmenge pro Zeit werden in der Regel weitere 6 bis 15 Stunden Entmonomerisierungszeit benötigt.

Nach DE-PS 2700304 erhält man monomerarme und lichtechte PF-Novolakharze, indem man Phenol und Formaldehyd miteinander vermischt und in Anwesenheit einer anorganischen Säure einer kontinuierlich arbeitenden Reaktorsäule zuführt, anschließend Wasser- und Harzphase trennt und letztere in einem Rohrbündelwärmeaustauscher bei 170°C und 500 Torr trocknet. Gleichzeitig mit einer nachfolgenden Wärmebehandlung des Harzes in Anwesenheit von 0,1 bis 0,5 Gew.-% Oxalsäure wird zur Trägergasdestillation ein Inertgas eingeblasen. Die Einleitungszeit für das Inertgas wird mit 3 bis 5 Stunden angegeben. Die relativ niedrigen Entmonomerisierungszeiten ergeben sich aus bereits geringen Restphenolanteilen in der Ausgangsharzphase durch die kontinuierliche Kondensation. Bei Harzphasen, die diskontinuierlich hergestellt werden, erhöhen sich die angegebenen Einleitungszeiten entsprechend.

Alle angeführten Verfahren sind gekennzeichnet von einer mehrstufigen, sehr zeitintensiven Aufarbeitung der Harzphase. Darüber hinaus ist es notwendig, der zu destillierenden Harzschmelze Proben zu entnehmen. Der Monomergehalt ist zu bestimmen, um die Entmonomerisierung beim Erreichen der geforderten Gütewerte gezielt beenden zu können. Die angeführten Verfahren sind demnach auch von einer unvermeidbaren Chargenungleichmäßigkeit bezüglich der Harzkennwerte charakterisiert.

Nach DE-OS 3323940 reinigt man die Polymere diskontinuierlich durch Behandlung mit einem überkritischen Gas als Extraktionsmittel. Dies setzt jedoch bereits das Vorhandensein von festen Polymeren mit definierter Körnung voraus und erfordert die Anwendung von Drücken bis 300 bar. Die ungenügende Produktivität eines solchen Verfahrens, welches nur für ausgewählte Spezialprodukte ökonomisch vertretbar ist, kann für Phenolharzphasen nicht in Betracht kommen.

Weiterhin ist die Destillation von Lösungen von Phenolharzvorprodukten mittels Rotationsdünnschichtverdampfer gleichfalls (DE-AS 2416902) bekannt. Allerdings beinhaltet dieses Verfahren nicht die Herstellung von thermoplastischen PF-Novolakharzen mit einem Gehalt an ungebundenem Phenol von $< 1\%$, sondern die Herstellung von härtbaren Pulverharzen mit hohem Kondensationsgrad.

Die HU-PS 144437 beschreibt ein Verfahren zur gleichzeitigen Durchführung von Verseifungs- und Destillationsvorgängen, bei denen die Destillation mit Hilfe von überhitztem Wasserdampf, der entgegengesetzt der Strömungsrichtung der turbulenten Filmschicht einströmt, durchgeführt wird. Die Anwendung dieses Verfahrens zur Entwässerung und Entphenolung von PF-Novolakharzen führt zu einem ungünstigen Verhältnis von durchgesetztem Produkt zur Größe der Heizfläche sowie zu einem unverhältnismäßig hohen Dampfverbrauch, da der innige Kontakt zwischen eingeblasenem Wasserdampf und Filmschicht nicht ausreichend gegeben ist. Es ist darüber hinaus nicht zweckmäßig, die Verweilzeit des Produktes im Verdampfer durch Vergrößerung der Länge des Apparates oder durch extreme Erhöhung der Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors zu verlängern, da dies technisch nachteilig wäre. Das Nacheinanderschalten mehrerer Apparate erhöht die Anlagenkosten extrem.

Die HU-PS 152480 beschreibt ein einengendes Tellerrührwerk für Rotationsfilmverdampfer und Filmreaktoren. Ausgehend von der Tatsache, daß bei Gegenstrom-Wasserdampfdestillation oder Gas-Flüssigkeitsreaktionen die Rotationsdünnschichtverdampfer normaler Ausführung keine vollkommene Berührung der an der Wand herabrieselnden Flüssigkeit mit dem Dampf bzw. Gas garantieren, da sich das Gas bzw. der Dampf neben der Drehachse und dessen Schaufeln

infolge der großen linearen Gas- oder Dampfgeschwindigkeit ohne die intensive Berührung mit der Flüssigkeitsschicht aus dem Apparat entfernt, werden am Rotor einengende Teller installiert, durch die es örtlich zu hohen Gasgeschwindigkeiten kommt. In deren Folge wird der Kontakt zwischen Gas bzw. Dampf und Filmschicht örtlich erhöht.

Der Nachteil dieses Verfahrens ist, daß Durchmesser und Anzahl der Einengungsteller empirisch auf die Durchsatzmenge und auf die stofflichen Eigenschaften des zu destillierenden Produktes angepaßt werden müssen, da es sonst schnell zu Flüssigkeitsstauungen im Verdampfer kommt. Wechselnde Durchsätze und in seinen stofflichen Eigenschaften verändertes Destillationsgut erfordern jeweils die Anpassung der Einengungsteller. Weiterhin wird der flexible Einsatz der Verdampfer wesentlich eingeschränkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist ein kostengünstiges Verfahren zur Herstellung phenolarmen PF-Novolakharze, bei dem die Entwässerung und Entmonomerisierung der Harzphase in einem Verfahrensschritt realisiert wird, wodurch der apparative Aufwand und der Anteil an lebendiger Arbeit gegenüber bekannten Verfahren deutlich sinkt. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Senkung des Energieverbrauches durch eine verbesserte Wirkung des Trägerdampfes bzw. die Erhöhung der spezifischen Austragsleistung der Rotationsdünnschichtverdampfer bei der Herstellung phenolarmen PF-Novolakharze.

Wesen der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist die Erhöhung der Turbulenz und das Einbringen von Trägergas bzw. Trägerdampf in die Randschicht des Harzfilmes während der Destillation in dünner Schicht. Weiterhin ist es die Aufgabe der Erfindung, die Stoffaustauschflächen bei der kontinuierlichen Gegenstrom-Trägerdampfdestillation in dünner Schicht ohne die Erhöhung der Rotorgeschwindigkeit, bei Beibehaltung der spezifisch eingebrachten Trägerdampfmenge sowie unter Verwendung standardisierter Rotationsdünnschichtverdampfer, die über keine zusätzlichen Einbauten zur örtlichen Erhöhung der Dampfgeschwindigkeit verfügen, dann zu bewirken, wenn die Entwässerung der Harzphase bereits abgeschlossen ist.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, indem man der zu entwässernden und zu entmonomerisierenden Harzphase solche organischen Substanzen zusetzt, deren Zersetzungstemperatur während des Destillationsprozesses überschritten wird. Die Menge der zugesetzten organischen Substanz ist so zu bemessen, daß das Volumen der Zersetzungsgase und -dämpfe größer ist als das der eingespeisten Harzphase. Die im Ergebnis der Polykondensationsreaktionen mittels kontinuierlicher oder diskontinuierlicher Verfahren erhaltene organische Phase, die noch bis zu 20% Wasser und bis 8% ungebundenes Phenol enthalten kann, wird kontinuierlich in den oberen Teil eines vertikalen Rotationsdünnschichtverdampfers, der keine zusätzlichen Einbauten zur örtlichen Erhöhung der Dampfgeschwindigkeit besitzt, eingespeist. Im Gegenstrom zur Harzphase wird Wasserdampf in den Verdampfer eingeblasen. Die Harzphase wird mittels der Rotorblätter gleichmäßig über die Heizfläche des Verdampfers ausgebreitet und strömt spiralförmig nach unten. Sie wird dabei vorerst auf die Siedetemperatur des Wassers erhitzt, welches in Form von Dampfblasen von der flüssigen Phase in den Gasraum des Verdampfers übergeht. Entsprechend den physikalischen Gegebenheiten wird dabei bereits ein Teil des in der Harzphase enthaltenen ungebundenen Phenols mit in die Dampfphase überführt. Nach dem Verlassen der Entwässerungszone wird der Harzfilm weiter erhitzt. Gleichzeitig wird der in den Rotationsdünnschichtverdampfer eingeblasene Wasserdampf in die sich vor jedem Rotorblatt bei der entsprechenden Rotor-Umfangsgeschwindigkeit bildende „Bugwelle“ aus Harzphase eingemischt, wodurch es zu den bekannten Effekten der Trägerdampfdestillation kommt. In deren Ergebnis kommt es zu einer spürbaren Senkung des Phenolgehaltes; die Harze weisen jedoch noch Anteile an ungebundenen Phenolen > 1% auf. Besonders problematisch bezüglich der Entphenolung ist die nicht in die Turbulenz der „Bugwelle“ einbezogene Rand- oder Filmschicht, da es nicht gelingt, den Trägerdampf in diese 1 bis 2 mm starke Schicht einzubringen. Der Volumenanteil in dieser Rand- oder Filmschicht beträgt durchsatzabhängig 40 bis 80% des gesamten sich im Verdampfer befindlichen Harzvolumens, wodurch die Bedeutung einer stärkeren Einbeziehung gerade dieses Volumenanteils in die Trägerdampfdestillation unterstrichen wird.

Erfindungsgemäß wird der Harzphase eine organische Substanz beigelegt, die sich zwischen der Entwässerungstemperatur der Harzphase und dem Erreichen der Destillationsendtemperatur zersetzt und dabei inerte, in der Harzphase nicht lösliche Zersetzungsgase und/oder Dämpfe bildet, die u. a. auch Wasserdampf enthalten können. So kommt es zum zusätzlichen Entstehen von Trägergas bzw. -dampf in der Harzphase, insbesondere auch in der auf der Heizfläche haftenden Filmschicht. Durch das dabei entstehende Trägergas-Dampfgemisch werden zusätzliche Turbulenzen in der Filmschicht erzeugt, wodurch insgesamt die Stoffaustauschfläche zwischen Flüssig- und Gasphase vergrößert wird. Die Gas- bzw. Dampfblasen entstehen direkt an der Heizfläche des Verdampfers, bewegen sich von dort durch die Filmschicht hindurch und gehen danach in die Gas- bzw. Dampfphase über.

Man erreicht, daß die Filmschicht durch die in ihr freigesetzten Gase und Dämpfe in die Trägerdampfdestillation einbezogen wird, des weiteren wird die Wirksamkeit des von außen zugeführten Wasserdampfes durch die mit dem Entstehen der Gas- bzw. Dampfblasen verbundene Vergrößerung der Stoffaustauschflächen der Filmschicht wesentlich erhöht. Damit erreicht man eine Trägerdampfdestillation in der Rand- bzw. Filmschicht durch partielle Zersetzung eines definierten Anteiles der zu destillierenden Harzphase. Das erfindungsgemäße Verfahren bringt einen spürbaren Effekt bezüglich einer rationellen Entphenolung, insbesondere dann, wenn das Volumen der Zersetzungsgase das der Phenolharzphase übersteigt. Besonders günstige Verhältnisse entstehen, wenn das Volumen der entstehenden Zersetzungsgase dem Mehrfachen des Volumens der Harzphase entspricht. Aus Kostengründen ist der Anteil der organischen Substanz so zu wählen, daß einerseits der gewünschte Effekt wirksam wird, andererseits keine Verluste durch den Einsatz der organischen Substanz auftreten. Das Volumen der Zersetzungsphase und/oder -dämpfe ist auf folgende Parameter

Temperatur: 373 K

Druck: 0,1 MPa (absolut)

bezogen.

Für das erfindungsgemäße Verfahren können alle kontinuierlich kondensierten PF-Novolakharzphasen eingesetzt werden, die auf der Basis von Phenol, Kresolen, Xylenolen oder deren Gemische synthetisiert wurden. Der Festharzgehalt der Harzphase hat auf die Entphenolung keinen wesentlichen Einfluß, sollte jedoch zweckmäßigerweise 80 % nicht wesentlich unterschreiten. Der Gehalt an ungebundenem Phenol soll 8 % nicht übersteigen, da sonst die Effektivität des Verfahrens merklich reduziert wird.

Ausführungsbeispiel

Eine diskontinuierlich, im Molverhältnis von Phenol zu Formaldehyd von 1:0,83 in Anwesenheit von Oxalsäure, kondensierte PF-Novolakharzphase mit einem Gehalt an ungebundenem Phenol von 4,1 % und einem Festharzgehalt von 83 % wird in einer Menge von 23,1 kg/h kontinuierlich einem Rotationsdünnschichtverdampfer mit einer Heizfläche von 0,18 m² zugegeben. Im Gegenstrom wird 15,5 kg/h Dampf mit einer Temperatur von 462 K zugeführt. Die Sumpftemperatur der austretenden Harzschmelze beträgt 464 K. Oberhalb 443 K zersetzen sich die in der Harzphase befindlichen 2,25 g Oxalsäure/l in Kohlenmonoxid, Kohlendioxid und Wasser, so daß, bezogen auf eine Temperatur von 373 K und einem Druck von 0,1 MPa (absolut), 2,05 l Gas einschließlich Wasserdampf als Zersetzungsprodukte pro Liter zugeführte Harzphase entstehen. Die erhaltene Harzschmelze wird abgekühlt und es werden folgende Kennwerte eingestellt:

Gehalt an ungebundenem Phenol:	0,48 %
Viskosität der 50%igen alkoholischen Lösung:	356 mPas
B-Zeit mit 10 % Hexamethylentetramin bei 150°C:	89 s
Schmelzintervall:	361–365 K

Eine mit Salzsäure katalysierte PF-Novolakharzphase wird unter gleichen Bedingungen einer Gegenstrom-Trägerdampfdestillation unterworfen. Die erhaltene Harzschmelze weist noch einen Gehalt von 1,93 % ungebundenen Phenols auf und kann damit nicht als phenolarmes PF-Novolakharz eingestuft werden. Die Entwässerung und Entmonomerisierung des Harzes erfolgte in einem Verfahrensschritt innerhalb einer Verweilzeit des Produktes im Verdampfer von weniger als einer Minute.