



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

(19) DD (11) 260 188 A3

4(51) C 08 G 8/24
C 08 K 3/24

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 293 025 8	(22)	29.07.86	(45)	21.09.88
------	-----------------------	------	----------	------	----------

(71)	VEB Sprela-Werke Spremberg, BT Plasta Espenhain, Espenhain, 7204, DD
(72)	Hennersdorf, Reinert, Dr.-Ing.; Jahns, Hans; Sachse, Ursula; Schindler, Hans-Thomas, Dipl.-Ing.; Winkler, Rolf, DD

(54)	Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mit Kresolen und/oder Xylenolen modifizierten PF-Novolaken
------	---

(55) Verfahren, kontinuierliche Herstellung, Phenol, Phenolhomologe, Formalin, saure Katalysatoren, indifferente Elektrolyte, PF-Novolak, Bindemittel, Schleifkörper, Formsande

(57) Die Erfindung betrifft die kontinuierliche Herstellung von PF-Novolaken, die als Bindemittel für Gießereiformen oder bei der Herstellung von Schleifkörper eingesetzt werden. Ziel der Erfindung ist ein Einsatz von 10–15 % kostengünstiger Phenolhomologe bei der Herstellung der PF-Novolake. Erfindungsgemäß wird bei der kontinuierlichen Herstellung der Novolake eine wäßrige Reaktionsmischung, bestehend aus 30–45 % Phenol, 8–20 % Kresol- und/oder Xylenolisomere, 10–15 % Formaldehyd, 0,5–1 % eines sauren Katalysators und 0,01–0,2 % eines Elektrolyts mit negativem Salzeffekt eingesetzt.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mit Kresol und/oder Xylenol modifizierten PF-Novolakharzen durch Säure katalysierte Kondensation bei Molverhältnissen der phenolischen Komponente zu Formaldehyd von $1: < 1$, wobei die Kondensation bei Normaldruck, Siedetemperatur und einem pH-Wert < 2 unter den Bedingungen einer gezielten partiellen Rückvermischung durchgeführt wird, **dadurch gekennzeichnet**, daß eine wäßrige Reaktionsmischung, bestehend aus:

- 30–45% Phenol
- 8–20% Kresol- und/oder Xylenolisomere
- 10–15% Formaldehyd
- 0,5–1% eines an sich bekannten sauren Katalysators
- 0,01–0,2% eines chemisch neutral reagierenden Elektrolyten mit negativem Salzeffekt

eingesetzt wird, wobei die Gewichtsanteile der phenolischen Komponente $\geq 50\%$ betragen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von mit Kresolen und/oder Xylenolen modifizierten PF-Novolakharzen, die bevorzugt zur Fertigung von duroplastischen Formmassen, als Bindemittel für Formsande in der Gießereiindustrie oder bei der Herstellung von Schleifkörpern eingesetzt werden können.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Phenol-Novolakharze, die mit mehr als 10% Kresol und/oder Xylenol modifiziert sind, werden in der industriellen Praxis ausnahmslos nach dem diskontinuierlichen Verfahren hergestellt. Dazu werden Phenol, Kresole und/oder Xylenole einzeln oder im Gemisch mit einem Aldehyd, vorzugsweise Formaldehyd im molaren Verhältnis von Phenolen zu Formaldehyd von $1: < 1$ in Anwesenheit saurer Katalysatoren, vorzugsweise Oxalsäure in ein Reaktionsgefäß eingebracht, wo man sie so lange bei Siedehitze unter Rückfluß miteinander reagieren läßt, bis der Restmonomergehalt 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. Der diskontinuierliche Herstellungsprozeß besitzt gegenüber einem kontinuierlichen Verfahren eine Reihe bekannter wesentlicher Nachteile, von denen insbesondere die Ungleichmäßigkeit der Chargen bezüglich der Produkteigenschaften sowie, bedingt durch die starke exotherme Wärmetönung der Reaktion, die ungünstige energetische Gestaltungsmöglichkeit und die Begrenzung der Größe der Produktionsanlage durch die notwendige Beherrschbarkeit der Exothermie, hervorgehoben werden sollen. Man ist deshalb bestrebt, kontinuierliche Verfahren überall dort zu realisieren, wo ein entsprechender Bedarf an PF-Novolakharzen mit gleichbleibender Qualität besteht.

Bei dem Verfahren nach DE-OS 1595035, bei dem auch Kresol als Einsatzprodukt genannt wird, wird angestrebt, die Reaktionsprodukte mit der Geschwindigkeit ihrer Bildung aus der Reaktionszone 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 der Phenole 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. Diese Verfahrensweise hat 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 nicht umgesetzten Phenol. Zur Gewinnung von festem Novolakharz mit geringen Monomeranteilen und damit hohen Schmelzpunkten müssen aufwendige und komplizierte Destillationstechniken angewendet werden, wobei die Anwendung von Unterdruck bei der Entwässerung der Harzphase erforderlich wird. Weiterhin ist es notwendig, den kontinuierlichen Prozeß der Harzherstellung periodisch zu unterbrechen. Nachteilig ist insbesondere die Tatsache, daß die anfallenden Destillate wegen des nach diesem Verfahren erreichbaren Phenolumsatzes 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, diese 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. Die Verarbeitung von Phenolgemischen, die Kresole und/oder Xylenole enthalten, ist nach vorliegenden technischen Erkenntnissen bei diesem Verfahren nicht möglich.

Nach DD-WP 225596 gelingt es unter Nutzung einer gezielten partiellen Rückvermischung, PF-Novolakharze kontinuierlich in einer Rührkesselskaskade zu fertigen. Nach diesem Verfahren ist es möglich, $\leq 25\%$ Homologe des Phenols einzusetzen, die $> 50\%$ bifunktionelle Phenole enthalten. Beim Einsatz von Kresolen und/oder Xylenolen kommt es jedoch zu einer spürbaren Reduzierung des Durchsatzes und damit zu einer Einschränkung der Kapazität der Anlage bei gleichzeitiger extremer Erhöhung der spezifischen Katalysatorkosten. So kann man aus den im DD-WP 225596 aufgeführten Beispielen entnehmen, daß bereits ein Anteil von 13,1% Kresolisomeren, bezogen auf die Summe der eingesetzten phenolischen Komponenten zu einer ungünstigen Beeinflussung der Hauptparameter des Verfahrens führt. Qualitätsgerechte Harze werden in diesem Beispiel erst erhalten, wenn

gegenüber der Verarbeitung von Reinphenol sowohl der Katalysatoreinsatz um 60 % als auch die Verweilzeit um 30 % erhöht wird, was einerseits mit einem beträchtlichen Anwachsen der Materialkosten und andererseits mit einer Verringerung der Anlagenkapazität verbunden ist. Bei einem Einsatz von phenolischer Komponente mit höherem Anteil unreaktiver Substanzen verstärken sich diese negativen Auswirkungen entsprechend, so daß eine wirtschaftliche Verarbeitung der Phenolgemische nicht mehr möglich ist.

Es ist bekannt, Phenol-Novolake mit einem Katalysator, bestehend aus einer organisch und/oder anorganischen, sauer reagierenden Substanz und einem Alkalihalogenid herzustellen (DD-WP 211572). Durch den dabei wirkenden positiven Salzeffekt wird die Kondensationsreaktion ohne eine Erhöhung der Wasserstoffionenkonzentration in der Reaktionsmischung beschleunigt und die Ausbeute an verharzten, wirtschaftlich verwertbaren Produkten erhöht. Bei der Verwendung von Elektrolyten mit negativem Salzeffekt kommt es demgegenüber zu einer zeitlichen Verzögerung der Reaktion.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Verarbeitung von kostengünstigen Phenolgemischen mittels hocheffektiver kontinuierlicher Verfahren unter Beibehaltung der dafür üblichen Apparatechnik, die bisher bei kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung von PF-Novolakharzen auf Grund ihres hohen Kresol- und/oder Xylenolanteils nicht einsetzbar waren. Ein weiteres Ziel der Erfindung ist die Senkung der Kondensationszeit der Phenol-Kresol-Xylenol-Gemische gegenüber bekannten kontinuierlichen Verfahren.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Es ist die Aufgabe der Erfindung, die Grenzflächen zwischen Harz- und Wasserphase bei der kontinuierlichen Kondensation von Phenol bzw. seinen Homologen mit Formaldehyd unter den Bedingungen einer gezielten, partiellen Rückvermischung, d. h. ohne eine Veränderung des Strömungsfeldes, insbesondere seiner Intensität, zu vergrößern.

Die erfindungsgemäße Aufgabe wird dadurch gelöst, daß man der Reaktionsmischung 0,01 bis 0,2 % bezogen auf das Gewicht der eingesetzten phenolischen Komponenten, chemisch neutral reagierende Elektrolyte mit negativem Salzeffekt zusetzt. Als chemisch neutral reagierende Elektrolyse mit negativem Salzeffekt werden solche anorganischen Salze eingesetzt, die durch gegenseitige Absättigung äquivalenter Mengen Säure und Base entstehen.

Vorzugsweise erfolgt die Zugabe der Salze in Form ihrer wäßrigen Lösung, wobei man die Konzentration der Salzlösung unter Beachtung der Teilvolumenströme so abstimmt, daß die technologisch bedingte Gesamtverweilzeit des Reaktionsgemisches gewährleistet bleibt. Die in die Reaktorkaskade eingebrachten Teilvolumenströme werden unter den vorliegenden Bedingungen im Reaktionsraum dispergiert. Dabei kommt es durch die Überschreitung der Löslichkeit von Kresol- bzw. Xylenolisomeren in der Wasserphase spontan zur Bildung von „Mikroreaktoren“, die aus Gemischen von Kresol, Xylenol und in diesen gelösten Phenolanteilen bestehen. Diese Mikroreaktoren reagieren mit in der Wasserphase gelöstem Formaldehyd unter Bildung von Methylophenolen, die ihrerseits mit in der Tropfensubstanz im Überschuß vorhandenen Phenol bzw. Phenolhomologen unter Abspaltung von Wasser zu kondensierten Produkten umgesetzt werden. Analoge Stufenwachstumsreaktionen führen in der wäßrigen Phase zur Bildung von niedrigen Anfangskondensaten, deren Löslichkeit in Wasser ständig abnimmt, so daß es beim Erreichen eines bestimmten Polykondensationsgrades zur Ausfällung von Harztröpfchen kommt, die ihrerseits entsprechend des Strömungsfeldes sofort dispergiert werden. Während der Aufenthaltsdauer der Teilchen im Reaktor kommt es entsprechend dem wachsenden Kondensationsgrad zu einer Erhöhung der Dichtedifferenz zwischen disperser und äußerer Phase und damit bei konstanter Intensität des Strömungsfeldes zu einer spiralförmig nach unten gerichteten Bewegung der Mikroreaktoren. Letztlich erhält man eine solche Verteilung der Harzphase nach Konzentration und Polykondensationsgrad entlang der Reaktorlängsachse, daß beide in Richtung des Reaktorbodens zunehmen. An den Phasengrenzflächen kommt es infolge der Kettenstruktur der Makromoleküle und der Hydroxylgruppe des phenolischen Grundkörpers zur Ausbildung von orientierten Dipolschichten. In Zonen hoher Harzphasenkonzentration und damit starker Annäherung zweier Harztröpfchen verzahnen sich die Dipole beider Teilchen, was eine gegenseitige Anziehung zur Folge hat, in deren Ergebnis es zur Koaleszenz und ggf. zur chemischen Reaktion zwischen reaktiven Molekülen beider Harztropfen kommt. Damit wird eine Volumenvergrößerung wirksam, die im letzteren Fall noch mit einer Viskositätszunahme verbunden ist. Beide Effekte erhöhen die Diffusionshemmung und behindern damit in zunehmendem Maße den Stoffaustausch innerhalb des gebildeten Tropfens. Durch den Zusatz indifferenten Elektrolyte mit negativem Salzeffekt kommt es zu einer Abschirmung der Dipolschichten, so daß eine gegenseitige Anziehung der Teilchen mit nachfolgender Koaleszenz erst bei wesentlich geringeren Abständen möglich wird. Gegenüber dem Zustand ohne Elektrolytzusatz kommt es zu einer Erhöhung der auf das Volumen der Harzphase bezogenen Grenzfläche und damit zur intensiveren Weiterführung der Stufenwachstumsreaktion. Die Reaktionsmischung durchläuft, entsprechend der Verweilzeit, alle Reaktoren der Kaskade, in denen sich die beschriebenen Vorgänge in analoger Weise vollziehen, wobei sich der mittlere Polykondensationsgrad von Reaktor zu Reaktor erhöht. Der Verhinderung der Koaleszenz kommt insbesondere bei Verfahren große Bedeutung zu, bei denen hohe Kondensationsgrade der Polymere erreicht werden müssen, da hierbei infolge der stark erhöhten Viskosität dieser Verbindungen der grenzflächenenergetische Aspekt der Zerteilung koalischer Tropfen durch die schernde Wirkung des Rührers keine Rolle mehr spielt. Es wurde gefunden, daß bereits geringe Zusätze an indifferenten Elektrolyt mit negativem Salzeffekt zu einer Vergrößerung der Grenzfläche und damit zu einer merklichen Erhöhung des Kondensationsgrades der Harzphase bei deren kontinuierlichen Kondensation führt.

Ausführungsbeispiel

Einer kontinuierlich arbeitenden Labor-Rührwerkskaskade, bestehend aus 3 beheizbaren Rührwerksgefäßen mit einem Nutzvolumen von je 1,45 l werden folgende Monomer- und Katalysatorströme zugeführt:

	Volumenstrom (ml/h)	Dichte (kg/m ³)
Phenolgemisch:	272	1 056
Formalinlösung 37 %:	201	1 094
Oxalsäure-Wasser-Lösung:	74	1 020

Die einzelnen Volumenströme wiesen folgende Zusammensetzung auf:

Phenolgemisch:	72 % Phenol 14 % o-Kresol 14 % m + p-Kresol
Formalin-Elektrolyt-Lösung:	37,1 % Formaldehyd 0,16 % indifferenten Elektrolyt mit negativem Salzeffekt (NaSO ₄)
Oxalsäure-Wasser-Lösung:	5,24 % Oxalsäure

Die Reaktion erfolgte unter Normaldruck und bei Siedehitze sowie unter den Bedingungen einer gezielten, partiellen Rückvermischung. Das den 3. Reaktor verlassende Produkt wird mittels eines kontinuierlich arbeitenden Abscheidegefäßes in Harz- und Wasserphase getrennt. Die abgeschiedene Harzphase enthält noch ca. 2,3 % freie Phenole, ca. 1,0 % freies Formaldehyd und noch einen Wasseranteil von 15 bis 20 %. Sie wird einem Rotationsdünnschichtverdampfer zugeführt, von Wasser und nicht umgesetzten Monomeren befreit. Man erhält ein Harz mit folgenden Kennwerten:

— Harzausbeute, bezogen auf die Menge der eingesetzten Phenole:	109,7 %
— Schmelzintervall:	345 ± 2 K
— Viskosität der 50%igen alkoholischen Lösung:	235 ± 32 mPa · s
— B-Zeit des Harzes mit 10 % Hexamethylentetramin, gemessen bei 423 K:	119 ± 7 s
— Gehalt an freien Phenolen:	2,8 ± 0,4 %