



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **275 377 A3**

4(51) C 08 G 8/10

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21)	WP C 08 G / 311 697 8	(22)	29.12.87	(45)	24.01.90
(71)	VER Sprela-Werke Spremberg, Betriebsteil Plasta Erkner, Berliner Straße 3-8, Erkner, 1250, DD				
(72)	Conrad, Alexander, Dr. rer. nat.; Kreuziger, Klaus, Dipl.-Ing.; Lubisch, Hans-Jürgen, Dipl.-Ing.; Adamski, Rudolf, Dipl.-Chem.; Heep, Wolfgang, Dipl.-Chem.; Oehme, Peter, Dipl.-Ing.; Richter, Guntram; Frömel, Jork, DD				
(54)	Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen				

(55) Verfahren, kontinuierlich, feste Resole, Molmasseverteilung, Bindemittel, Strömungsgeschwindigkeit, Verweilzeit, Polykondensation, Destillation, Phenol, Formaldehyd

(57) Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen mit ausgewählter Molmasseverteilung, die als Bindemittel bei der Herstellung von flächigen, faserverstärkten Formteilen Anwendung finden. Die Polykondensation zwischen dem Phenol und dem wäßrigen Formaldehyd erfolgt in mehreren Teilschritten bei Siedetemperaturen des Reaktionsgemisches, wobei dessen Vermischung dadurch gezielt vermindert wird, daß das siedende Reaktionsgemisch einer horizontalen Strömung unterworfen wird, deren Geschwindigkeit von der Schichtdicke des Reaktionsgemisches abhängig ist und mit fortschreitender destillativer Aufbereitung des Reaktionsgemisches gesteigert wird.

Patentanspruch:

Kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen mit ausgewählter Molmasseverteilung durch Reaktion von Phenolen und eventuellen Modifizierungskomponenten mit wäßrigem Formaldehyd in einem Molverhältnis von 1 zu ≥ 1 in Gegenwart basischer Katalysatoren mit den Verfahrensstufen Polykondensation und destillative Aufbereitung in einem Mehrkammerreaktor mit horizontaler Strömung des Reaktionsgemisches und Kühlung, dadurch gekennzeichnet, daß die Polykondensation in mehreren aufeinander folgenden Teilschritten mit gezielt verminderter Vermischung des Reaktionsgemisches erfolgt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des

Reaktionsgemisches $V_1 = \frac{d}{K_1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ beträgt, worin mit d die Schichtdicke in m des

Reaktionsgemisches im Reaktorraum und mit K_1 ein Zahlenwert ≤ 15 bezeichnet wird, und die destillative Aufbereitung ebenfalls in mehreren Teilschritten mit gezielt verminderter Vermischung erfolgt, wobei die Strömungsgeschwindigkeit mit fortschreitender Aufkonzentrierung des

Reaktionsgemisches von $V_1 = \frac{d}{K_1} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ auf $V_2 = \frac{d}{K_2} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ gesteigert wird, worin mit d

wiederum die Schichtdicke in m des Reaktionsgemisches im Reaktorraum, mit K_1 wiederum einen Zahlenwert ≤ 15 und mit K_2 einen Zahlenwert ≤ 3 bezeichnet wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen mit ausgewählter Molmasseverteilung. Die nach dem Verfahren hergestellten Produkte finden vorteilhaft Anwendung als Bindemittel bei der Herstellung von flächigen, faserverstärkten Formteilen, z. B. bei der Herstellung von Karosserieteilen und Verkleidungselementen.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Feste Phenol-Formaldehyd-Resole werden in technischem Maßstabe ausschließlich in diskontinuierlichen Verfahren hergestellt, wobei die Verfahrensstufen Polykondensation und destillative Aufbereitung in der Regel in ein und demselben Rührwerksreaktor durchgeführt werden. Die dabei entstehenden Resole zeichnen sich aufgrund der gleichen Verweilzeit aller miteinander reagierenden Moleküle durch eine relativ enge Molmasseverteilung aus.

Für die Verwendung als Bindemittel zur Herstellung von flächigen, faserverstärkten Formteilen werden jedoch feste Resole benötigt, die eine gute Mahlbarkeit bei gleichzeitig hoher Fließ- und Imprägnierfähigkeit besitzen. Da beide Eigenschaften von der Molmasse der Resole konträr abhängig sind, sind beide Forderungen nur eingeschränkt realisierbar.

Allen bekannten kontinuierlichen Verfahren zur Herstellung fester Resole ist gemeinsam, daß die Polykondensation und destillative Aufbereitung in mehreren Teilschritten, vorzugsweise in Rührwerksreaktoren unterschiedlicher Bauart, unter Aufrechterhaltung einer annähernd idealen Vermischung des Reaktionsgemisches erfolgt, um eine Gelbildung zu vermeiden. Je größer die Zahl der Teilschritte ist, desto mehr nähert sich die Molmasseverteilung in Polymeren der im diskontinuierlichen Verfahren erzielten Molmasseverteilung an. So wird zwar die Gefahr der Gelbildung vermindert, aber gleichzeitig wieder eine enge Molmasseverteilung herbeigeführt.

Verfahren zur Herstellung fester Resole werden beispielsweise beschrieben in den Patentschriften DE-AS 1595035, US-PS 2658054, US-PS 3308096, DE-PS 1082049, DD-WP 311. Alle diese Verfahren beinhalten einen hohen apparativen Aufwand, schwierige, gegenseitige Kopplung der einzelnen Verfahrensstufen, ungünstige und Energieverluste verursachende Temperaturführung sowie zum Teil einen erhöhten Anfall umweltgefährdender Abwässer. Die genannten Nachteile haben dazu geführt, daß offenbar keines der genannten Verfahren technisch genutzt werden konnte.

Ein kontinuierliches Verfahren, das die genannten Nachteile vermeidet, wurde im DD-WP 155902, ein beispielsweise für die Durchführung des Verfahrens geeigneter Mehrkammerreaktor mit horizontaler Strömung des Reaktionsgemisches in DD-WP 209342 beschrieben. Aber auch in diesem Verfahren erfolgt die Kondensation und Destillation in mehreren Teilschritten, wobei der Zustand annähernd idealer Vermischung dadurch aufrechterhalten wird, daß das Reaktionsgemisch unter beständigem Sieden umgesetzt und aufgearbeitet wird. Die destillative Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgt außerdem in einem Mehrkammerreaktor, dessen Reaktionskammern gleiches Nutzvolumen besitzen, so daß sich infolge der durch die Destillation bedingten Abnahme des Reaktionsvolumens von Reaktionskammer zu Reaktionskammer eine Verlängerung der mittleren Verweilzeit des Reaktionsgemisches ergibt.

Infolgedessen führt auch dieses Verfahren zu einer sehr engen Molmasseverteilung im Produkt und die Gefahr der Bildung teilvernetzter Polymerenanteile wird nicht sicher verhindert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die kostengünstige Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen, die bei der Verarbeitung zu faserverstärkten Formteilen eine gute Mahlbarkeit und gleichzeitig eine hohe Fließfähigkeit zur Sicherung niedriger spezifischer Preßdrücke und hoher Formteilqualität gewährleisten.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, die Verfahrensbedingungen bei der Herstellung von festen Phenol-Formaldehyd-Resolen so zu gestalten, daß im Produkt eine gegenüber herkömmlichen Verfahren verbreiterte Molmasseverteilung entsteht, gleichzeitig aber die Bildung teilvernetzter Polymerenanteile ausgeschlossen wird.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Polykondensation des Phenols mit dem wäßrigen Formaldehyd kontinuierlich, in mehreren Teilschritten bei Siedetemperatur des Reaktionsgemisches vorgenommen wird und die dabei durch den Siedevorgang hervorgerufene Vermischung dadurch gezielt verringert wird, daß das siedende Reaktionsgemisch einer

horizontal verlaufenden Strömung unterworfen wird, deren Geschwindigkeit mindestens $V_1 = \frac{d}{K_1} \cdot m \cdot s^{-1}$ beträgt, wobei mit d

die Schichtdicke des Reaktionsgemisches im Reaktorraum in m und mit K_1 ein Zahlenwert ≤ 15 bezeichnet wird. Technisch realisiert wird die erforderliche horizontale Strömung dadurch, daß man in die Reaktionsräume des Reaktors zwischen Zulauf und Ablauf des Reaktionsgemisches zweckmäßig ausgelegte Strömungsleiteinrichtungen einbringt.

Während der anschließenden destillativen Aufbereitung wird das siedende Reaktionsgemisch in den Reaktorräumen einer horizontalen Strömung steigender Strömungsgeschwindigkeit unterworfen. Die Strömungsgeschwindigkeit der horizontalen

Strömung wird während des Durchströmens der Reaktionsräume von anfangs $V_1 = \frac{d}{K_1} \cdot m \cdot s^{-1}$ auf $V_2 = \frac{d}{K_2} \cdot m \cdot s^{-1}$ gesteigert,

wobei mit d wiederum die Schichtdicke des Reaktionsgemisches im jeweiligen Reaktorraum in m, mit K_1 ein Zahlenwert von ≤ 15 und mit K_2 ein Zahlenwert von ≤ 3 bezeichnet wird. Technisch realisiert wird die erforderliche Steigerung der Geschwindigkeit der horizontalen Strömung durch eine Absenkung der Schichtdicke des Reaktionsgemisches von Reaktorraum zu Reaktorraum und zweckmäßig ausgelegte Strömungsleiteinrichtungen.

Durch die dem siedenden Reaktionsgemisch aufgezwungene horizontale Strömung wird ein Teil des Reaktionsgemisches beschleunigt aus dem Reaktionsraum abgeführt. Da die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches, die sich als Quotient aus dem Arbeitsvolumen des Reaktorraumes und dem in diesen in der Zeiteinheit eindosiertem Reaktionsvolumen ergibt, konstant bleibt, wird gleichzeitig ein gleicher Teil des Reaktionsgemisches verzögert aus dem Reaktorraum abgeführt. Dadurch wird eine Verbreiterung des Verweilzeitspektrums der miteinander reagierenden Moleküle und infolgedessen auch eine Verbreiterung der Molmasseverteilung im Produkt erzielt.

Mit der Absenkung der Schichtdicke des Reaktionsgemisches von Reaktorraum zu Reaktorraum während der destillativen Aufbereitung des Reaktionsgemisches ist auch eine Verringerung des Arbeitsvolumens der Reaktorräume verbunden, wodurch der infolge Abnahme des Reaktionsvolumens drohenden, unvermeidbaren Verlängerung der mittleren Verweilzeit entgegengewirkt wird, so daß die Gefahr der Bildung teilvernetzter Polymerenanteile ausgeschlossen wird.

Die Kühlung der nach der destillativen Aufbereitung kontinuierlich anfallenden Schmelze des Phenol-Formaldehyd-Resols zum Festharz erfolgt mit bekannten Mitteln der Technik z. B. auf einem Kühlband.

Ausführungsbeispiel

In einen aus vier übereinander angeordneten dampfbeheizten Kammern bestehenden Versuchsreaktor werden in gleichmäßigem Strom stündlich 750 g 87%ige wäßrige Phenollösung in der 2,0 g Kalzhydrat mit einem CaO-Gehalt von 65% gelöst worden sind, 160 g Anilin und 790 g einer 37%igen wäßrigen Formaldehydlösung eindosiert und unter Ausnutzung der exothermen Reaktionswärme und durch Zusatzbeheizung bei einer Temperatur von 371 bis 373 K ständig am Sieden gehalten. Die aus dem Versuchsreaktor aufsteigenden Dämpfe werden einem wassergekühlten Wärmeaustauscher zugeleitet, dort kondensiert und das Kondensat wieder in die oberste Kammer des Versuchsreaktors zurückgeführt.

Jede Kammer des Versuchsreaktors besitzt eine Grundfläche von 100 cm², die Füllhöhe jeder Kammer wurde auf 3,0 cm eingestellt, so daß das Arbeitsvolumen jeder Kammer 300 cm³ beträgt. Zwischen Zufluß und Überlauf des Reaktionsgemisches wurde durch Einbau von Strömungsleiteinrichtungen eine Durchlaufstrecke von 1,5 m Länge erzeugt, so daß in jeder Kammer eine Strömungsgeschwindigkeit von 0,0022 m/s ($K_1 = 13,6$) aufrechterhalten wird.

Unter den gewählten Verfahrensbedingungen beträgt die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in diesem Versuchsreaktor 45,5 Minuten. Das Reaktionsgemisch verläßt den Versuchsreaktor mit einem Gehalt an freiem Formaldehyd von etwa 4,8% und wird unmittelbar in einen zweiten Versuchsreaktor weitergeleitet.

Dieser zweite Versuchsreaktor besteht aus fünf übereinander angeordneten dampfbeheizten Kammern, deren Grundfläche jeweils 100 cm² beträgt. Die Füllhöhen der einzelnen Kammern wurden von der obersten zur untersten Kammer auf 2,7, 2,3, 1,9, 1,5 und 1,0 cm abgestuft.

In jeder Kammer wurde durch den Einbau von Strömungsleiteinrichtungen zwischen Zufluß und Überlauf des Reaktionsgemisches eine Durchlaufstrecke von 1,5 m Länge erzeugt. Die Dampfzufuhr zum Versuchsreaktor wurde so geregelt, daß während des Durchlaufes durch den Versuchsreaktor stündlich 672 cm³ Abwasser abdestilliert werden. Unter diesen Bedingungen beträgt die mittlere Verweilzeit des Reaktionsgemisches in diesem Versuchsreaktor etwa 40,0 Minuten. Die horizontale Strömungsgeschwindigkeit wird von 0,00233 m/s ($K_1 = 11,6$) auf 0,00388 m/s ($K_2 = 2,58$) gesteigert. Während der destillativen Aufbereitung des Reaktionsgemisches im Versuchsreaktor steigt dessen Temperatur bis auf 379 K an. Gleichzeitig erhöht sich sein Festkörpergehalt auf 83 bis 84% und seine Viskosität bei 379 K auf 35 bis 40 mPa · s. Da unter diesen Bedingungen eine weitere Steigerung der Geschwindigkeit der freien Strömung nicht gewährleistet werden kann, wird das Reaktionsgemisch zur Entfernung der restlichen flüchtigen Bestandteile auf einen Bandreaktor aufgegeben, der durch eine bis auf 400 K erhitzte Heizstrecke geführt wird. Die Schichtdicke auf diesem Bandreaktor beträgt 0,15 cm bei einer Belegungsbreite von 5,00 cm, die Geschwindigkeit des Bandes 0,0033 m/s und die Verweilzeit in der Heizstrecke 450 s.

Anschließend wird die auf dem Band des Bandreaktors abgelagerte Resolschmelze durch eine Kühlstrecke geführt, wo sie zum festen Resol erstarrt und an der Umlenkwalze des Bandreaktors vom Band abgenommen wird. Das feste Resol fällt in einer Menge von stündlich 860 g an. Es besitzt einen Schmelzbereich von 320 bis 325 K und eine B-Zeit von 3,20 Minuten.