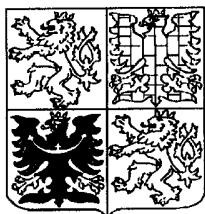


ČESKÁ
REPUBLIKA

(19)



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

ZVEŘEJNĚNÁ PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

(12)

(22) 20.06.94
(32) 30.06.93
(31) 93/4321683
(33) DE
(40) 13.03.96

(21) 3429-95

(13) A3

6(51)

C 08 G 69/16

C 08 G 69/04

(71) BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Pipper Gunter, Duerkheim, DE;
Kleinke Andreas Dr., Ludwigshafen, DE;
Hildenbrand Peter Dr., Karlsruhe, DE;

(54) Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů

(57) Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů ze směsi alespoň jednoho laktamu a vody a popřípadě z dalších monomerních jednotek a/nebo běžných přísad a z plnidel za podmínek přípravy polyamidů, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně zahřívá v kapalně fázi v přítomnosti hmotnostně 0,5 až 7 % vody, při teplotě 220 až 310 °C a polymerace se provádí až do zreagování alespoň 85 % a ve druhé reakční zóně se po uvolnění tlaku dále polymeruje při teplotě 215 až 300 °C bez dalšího přivádění tepla.

70 3429-95

č.j.	0 8 1 6 3 2
DOŠLO	2 1 XII 9 5
URAD PRŮMYŠLOVÉHO VLASTNICTVÍ	PŘÍL.

Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů

Oblast techniky

Vynález se týká zlepšeného způsobu kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů ze směsi alespoň jednoho laktamu a vody jakož také popřípadě z dalších monomerních jednotek a/nebo z běžných přísad a plnidel za podmínek přípravy polyamidů, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně zahřívá v kapalně fázi až do zreagování alespoň 70% a v další reakční zóně se adiabaticky uvolňuje napětí a násada se dále polymeruje.

Vynález se rovněž týká nízkomolekulárního polykaprolaktamu s molekulovou hmotností 3000 až 14000 g/mol, použití tohoto polykaprolaktamu pro výrobu kusového polykaprolaktamu a vysokomolekulárního polykaprolaktamu a rovněž se týká způsobu výroby vysokomolekulárního polykaprolaktamu z nízkomolekulárního polykaprolaktamu podle vynálezu.

Dosavadní stav techniky

V německém patentovém spise číslo DE-A 24 43 566 se popisuje způsob kontinuální výroby polyamidů trvalým pohybováním směsí jednoho nebo několika laktamů a hmotnostně 1 až 15 % vody jakož také jiných polyamidotvorných sloučenin, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně udržuje zahříváním na teplotě 210 až 330 °C, v další reakční zóně se v polykondenzační směsi adiabaticky uvolňuje tlak a nakonec v dalším reakčním stupni se směs vypolymeruje na vysokomolekulární polyamid, přičemž se

a) směs výchozích látek v první reakční zóně za tlaku vyššího než je odpovídající tlak par výchozích látek a bránícího vytvoření fáze par zahřívá po dobu 5 minut až dvou hodin, s výhodou 10 minut až jedné hodiny až do zreagování alespoň 70 % a s výhodou 80 %,

b) tlak v polykondenzační směsi se ve druhém stupni uvolňuje na 0,1 až 1,1 MPa, s výhodou na 0,1 až 0,6 MPa a směs se bezpros-

tředně ve třetí reakční zóně s výhodou spolu s vodní párou, vytvořenou snížením tlaku za přívodu tepla a odpaření hlavního množství vody při uvolňovacím tlaku nebo při nižším tlaku v průběhu méně než 10 minut, s výhodou méně než 5 minut, zahřeje na 250 až 350 °C, s výhodou 260 až 280 °C a

c) polymerační směs se v další reakční zóně oddělí od vodní páry a v další reakční zóně se polymeruje na vysokomolekulární polyamid.

Je však nedostatkem tohoto postupu, že je viskozita taveniny takto vyráběného polyamidu příliš vysoká. Tato vysoká viskozita taveniny vede zpravidla k problémům při dopravě taveniny a při odvádění reakčního tepla. Na základě těchto problémů dochází zpravidla k napečeninám v reaktorovém systému, což kromě jiného vede ke zhoršení kvality produktu. Kromě toho je výtěžek se zřetelem na prostor a čas způsobu podle německého patentového spisu číslo DE-A 24 43 566 příliš nízký. Kromě toho nelze získat nízkomolekulární polykaprolaktam ve výtěžku vyšším než 85 %.

Úkolem vynálezu je proto vyvinout zlepšený způsob pro výrobu polyamidů, který by neměl nedostatky známého stavu techniky.

Podstata vynálezu

Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů ze směsi alespoň jednoho laktamu a vody jakož také popřípadě z dalších monomerních jednotek a/nebo z běžných přísad a z plnidel za podmínek přípravy polyamidů, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně zahřívá v kapalně fázi až do zreagování alespoň 70% a v další reakční zóně se adiabaticky seškrcuje tlak a násada se dále polymeruje, spočívá podle vynálezu v tom, že se v první reakční zóně používá hmotnostně 0,5 až 7 % vody, teplota se zahříváním udržuje na 220 až 310 °C a polymerace se provádí až do zreagování alespoň 85 % a ve druhé reakční zóně se po seškrce- ní tlaku dále polymeruje při teplotě 215 až 300 °C bez dalšího přivádění tepla.

Vynález se rovněž týká nízkomolekulárního polykaprolaktamu

s molekulovou hmotností 3000 až 14000 g/mol, použití tohoto polykaprolaktamu pro výrobu kusového plykaprolaktamu a vysokomolekulárního polykaprolaktamu a rovněž se týká způsobu výroby vysokomolekulárního polykaprolaktamu z nízkomolekulárního polykaprolaktamu podle vynálezu.

Jakožto laktamu lze při způsobu podle vynálezu použít například kaprolaktamu, enanthlaktamu, kapryllaktamu a lauryllaktamu jakož také jejich směsí, s výhodou se však používá kaprolaktamu.

Jakožto další monomerní jednotky se mohou používat například dikarboxylové kyseliny, jako alkandikarboxylové kyseliny s 6 až 12 atomy uhlíku a zvláště s 6 až 10 atomy uhlíku, jako jsou například kyselina adipová, pimelová, korková, azelainová nebo sebaková, jakož také kyselina tereftalová a isoftalová, diaminy, například alkyldiaminy se 4 až 12 atomy uhlíku a zvláště s 4 až 8 atomy uhlíku, jako jsou například hexamethylendiamin, tetramethylendiamin nebo oktamethylendiamin, dále m-xylylendiamin, bis-(4-aminofenyl)methan, bis-(4-aminofenyl)propan-2,2 nabo bis-(4-aminocyklohexyl)methan, jakož také směsi dikarboxylových kyselin a diaminů v libovolných kombinacích avšak s výhodou ve vzájemném poměru ekvivalentním jako hexamethylendiamoniumtereftalát nebo tetramethylendiamoniumadipát, s výhodou hexamethylendiamoniumtereftalát a tetramethylendiamoniumadipát, ve hmotnostním množství 0 až 60 %, s výhodou 10 až 50 %, vztaženo na celkovou hmotnost monomerů. Obzvláštní technického významu dosáhly kaprolaktam a polyamidy, které jsou připraveny z kaprolaktamu, z hexamethylendiaminu a z kyseliny adipové, isoftalové a/nebo tereftalové.

Podle zvlášť výhodného provedení se používá kaprolaktam a hexamethylendiamoniumadipát ("sůl AH"), přičemž se AH soli používá ve vodném roztoku. Zpravidla se volí molový poměr kaprolaktamu k AH soli 99,95 : 0,05 až 80 : 20, s výhodou 95 : 5 až 85 : 15.

Jakožto běžné přísady a plnidla se používají pigmenty, jako oxid titaničitý, oxid křemičitý nebo mastek, regulátory řetězce jako alifatické a aromatické karboxylové a dikarboxylové kyseliny, jako kyselina propionová nebo tereftalová, stabilizátory jako

halogenidy měďné a halogenidy alkalických kovů, nukleační činidla jako křemičitan hořečnatý nebo nitrid boru, katalyzátory jako kyselina fosforitá a antioxidanty ve hmotnostním množství 0 až 5 %, s výhodou 0,05 až 1 %, vztaženo na celkovou hmotnost. Přísady se zpravidla přidávají před granulací a před polymerací, v průběhu polymerace nebo po polymeraci.

Způsob podle vynálezu se zpravidla provádí tak, že se zavádí směs laktamu a hmotnostně 0,5 až 7 %, s výhodou 1 až 4,5 % a především 2 až 3 % vody, předeřtá na teplotu 75 až 90 °C, do reakční nádoby, přičemž se reakční směs zahřeje na teplotu 220 až 310 °C, s výhodou na teplotu 240 až 290 °C.

S výhodou má reakční nádoba vestavby, jako uspořádané míchací prvky (tak zvané "Sulzerpackungen), nebo neuspořádané míchací prvky (například Raschigovy kroužky, kuličky nebo kroužky Pall), čímž se dosahuje alespoň doby prodlevy monomerů v tavenině (k dosažení vysokého prosazení) a zónám, ve kterých nedochází nebo ve kterých dochází toliko k minimálnímu transportu taveniny ("mrtvé zóny") jakož také k odmíšení je třeba se po možnosti vyhnout.

Reakční tlak se při způsobu podle vynálezu volí tak, aby se získala jednofázová tekutá reakční směs. To je výhodné, jelikož vytvoření plynových polštářů obecně ovlivňuje pulzaci proudění, což vede k odmíšení a k nerovnoměrné polymeraci. Tlak (absolutní) je zpravidla 0,5 až 3 MPa, s výhodou 0,8 až 1,8 MPa.

Doba prodlevy, která v podstatě závisí na teplotě, na tlaku a na obsahu vody v reakční směsi, se volí podle vynálezu 2 až 4 hodiny, s výhodou 2 až 2,5 hodin. Reakční doba, kratší než dvě hodiny a obsah vody pod hmotnostně 1 % vede obecně k zreagování menšímu než 86 %. Reakční doba delší než 4 hodiny vede obecně ke špatným výtěžkům se zřetelem na prostor a čas a kromě toho k větším a technicky nákladnějším reaktorům.

Při použití kaprolaktamu se způsobem podle vynálezu získá zpravidla v první reakční zóně polymer o molekulové hmotnosti 3000 až 9000, s výhodou 5000 až 6700 g/mol. Koncentrace součtu koncových skupin je obecně 220 až 670, s výhodou 300 až 400 mmol/kg, viskozita taveniny 100 až 10000, s výhodou 200 až 4000

mPas (při teplotě 270 °C).

Zreagování (vypočteno z obsahu extraktu, přičemž
zreagování = 100 - obsah extraktu)
je při způsobu podle vynálezu alespoň 85 %, s výhodou větší nebo
rovno 87 %, především větší nebo rovno 89 %.

Při způsobu podle vynálezu se tlak reakční směsi škrtí
adiabaticky, to znamená, že se škrcení tlaku provádí tak, že tep-
lo, potřebné k odpaření, se nepřivádí zvenčí do druhé reakční zó-
ny, přičemž je tlak ve druhé reakční zóně zpravidla 0,01 kPa až
0,11 MPa, s výhodou 50 až 105 kPa. Obecně se přitom reakční směs
ochlazuje z teploty, která byla v první reakční zóně 215 až 300
°C, výhodou 235 až 265 °C.

Kromě toho se ve druhé reakční zóně účelně odstraňují s vod-
ní párou těžké podíly, jako nasazený laktam a další monomerní
jednotky, jakož také s vodní párou strhávané oligomery. Podle
dalšího výhodného provedení způsobu podle vynálezu se takové tě-
žké podíly kontinuálně kvantitativně vracejí zpět do procesu, to
znamená do první reakční zóny.

Doba prodlevy ve druhé reakční zóně se volí obecně 2 až 60
minut, s výhodou 3 až 30 minut.

Při použití kaprolaktamu se získá způsobem podle vynálezu
obvykle ze druhé reakční zóny polykaprolaktam o molekulové hmot-
nosti 3000 až 14000, s výhodou 6000 až 12000 g/mol. Koncentrace
součtu koncových skupin je obecně 140 až 670, s výhodou 170 až
330 mmol/kg, viskozita taveniny 100 až 10000, s výhodou 200 až
4000 mPas (při teplotě 270 °C).

Zpravidla se ze druhé reakční zóny získá polykaprolaktam,
který se může o sobě známým způsobem převést na kusovitou formu
například tak, že se polymer vynáší ve formě profilů taveniny,
zavádí se ke zchlazení do vody, kde se ochladí a granuluje se.

Polykaprolaktam, získaný způsobem podle vynálezu, se může o
sobě známým způsobem extrahovat a pak nebo současně převádět na
vysokomolekulární polykaprolaktam.

Například se může kaprolaktam, připravený způsobem podle
vynálezu extrahovat vodou v protiproudu (DD-A 206999). Žádané

viskozitní číslo konečného produktu, které je zpravidla 140 až 350 ml/g, se může nastavit o sobě známým způsobem vysušením popřípadě při teplotě v pevné fázi polykondenzací.

Další možnost pro další zpracování je extrakce v plynné fázi (evropský patentový spis EP-A 284968) se současným odbouráním molekulové hmotnosti, přičemž se přehřátou vodní párou současně extrahuje a temperuje. Žádoucí číslo viskozity konečného produktu je přitom obecně 140 až 350 ml/g.

Ve srovnání se známým stavem techniky je předností způsobu podle vynálezu také to, že obsah extraktu a viskozita taveniny polyamidu, připraveného způsobem podle vynálezu, jsou nízké.

Současně se tím, že se extrahuje již nížemolekulární polyamid a nikoliv nejdříve vysokomolekulární polyamid - výrazně zkrátí jak doby extrakce tak také celkové doby výroby polyamidu a tím se dosahuje vysokého výtěžku se zřetelem na prostor a čas.

Kromě toho se v obou reakčních zónách optimálně technicky využívá reakčního tepla. Příkladně se uvádí (se zřetelem na německý patentový spis číslo DE-A 24 43 566) využití uvolněného reakčního tepla pro zahřívání první reakční zóny a odpadnutí běžného nutného přivádění tepla do druhé reakční zóny. Přídavně vykazují polymery, připravené způsobem podle vynálezu, na základě své poměrně nízké molekulové hmotnosti a současně vysoké koncentrace součtu koncových skupin vysokou reaktivitu, která je k dispozici pro další zpracování. Příkladně se uvádí reaktivní navazování polyamidu podle vynálezu na plnidla, jako jsou například skleněná vlákna a na jiné přísady a výroba blokových polymerů míšením ve stavu taveniny s dalšími polymery.

Vynález blíže objasňují, nijak však neomezují následující příklad praktického provedení.

Příklad provedení vynálezu

Stanovení karboxylových koncových skupin se provádí acidimetrickou titrací (dvojitě stanovení). K tomuto účelu se nejdříve stanoví slepá hodnota a faktor, pak se měření opakuje se zkouše-

ným polyamidem a vypočte se obsah součtu koncových skupin.

Pro stanovení slepé hodnoty se vaří 30 ml destilovaného benzylalkoholu na topné destičce za přidání několika skleněných varných kuliček po dobu 15 minut pod zpětným chladičem a následně se titruje za horka po přidání šesti kapek indikátoru (50 mg kresolové červeně rozpuštěné v 50 ml n-propanolu p.a.) titračním roztokem (80 ml 0,5 m methanolickeho roztoku hydroxidu draselneho /860 ml n-propanolu s hexanolem, doplněno na 2000 ml) až do barevného přesmyku (žlutá - šedá).

Pro stanovení faktoru se pokus opakuje s tím rozdílem, že se přidá 0,015 g AH soli k benzylalkoholu. Faktor se vypočte z navážky AH soli : [spotřeba - slepá hodnota : 131,2].

Ke stanovení vzorku se pokus opakuje s 0,5 g zkoušeného polyamidu.

Ze [spotřeba - slepá hodnota] x faktor : navážka se pak vypočte obsah koncových karboxylovoých skupin v mmol/kg.

Stanovení koncových aminoskupin se provádí acidimetrickou titrací (dvojí stanovení). K tomuto účelu se nejdříve stanoví slepá hodnota a faktor, pak se měření opakuje se zkoušeným polyamidem a vypočte se obsah koncových skupin.

Pro stanovení slepé hodnoty se zahříváním 25 ml rozpouštědlové směsi (1000 g fenolu p.a./540 g methanolu p.a./1 ml 0,1m methanolickeho roztoku hydroxidu draselneho) na topné destičce s magnetickým míchadlem po dobu 25 minut udržuje na teplotě 150 až 160 °C pod zpětným chladičem. Po ochlazení směsi na teplotu rukou a po přidání do rozpouštědlové směsi dvou kapek indikátoru (0,1 g benzylové oranže/10 ml methanolu p.a., doplněno ethylenglykolem na 100 ml + 500 mg methylenové modře/5 ml methanolu p.a., doplněno ethylenglykolem na 50 ml) titračním roztokem (3,44 ml hmotnostně 70% kyseliny chloristé) až do barevného přesmyku (zelená - šedá).

Pro stanovení faktoru se pokus opakuje s tím rozdílem, že se přidá 25 ml faktorového roztoku (0,16 g vysušené AH soli rozpuštěné v 500 ml rozpouštědlové směsi) místo čisté rozpouštědlové směsi. Faktor se vypočte z

navážky AH soli : [spotřeba - slepá hodnota : 131,2].

Ke stanovení vzorku se pokus opakuje s 0,5 g zkoušeného polyamidu, rozpuštěného ve 25 ml rozpouštědlové směsi.

Ze [spotřeba - slepá hodnota] x faktor : navážka se pak vypočte obsah koncových karboxylových skupin v mmol/kg.

Viskozita taveniny se stanovuje na rotačním viskozimetru (Haake RV2) při teplotě 270 °C.

Molekulární hmotnosti (MG) se vypočtou z obsahu koncových skupin (v mmol/kg) podle vztahu

$$\text{MG}(\text{polymeru}) = \left[1 : \frac{\text{koncentrace sum koncových skupin}}{2} \right] \times 10^6 \text{ [g/mol]}$$

Viskozita roztoku se uvádí viskozitním číslem VZ, které udává relativní zvýšení viskozity rozpouštědla vlivem 0,1 až 1,0 g/100 ml roztaveného polymeru, děleno koncentrací v g/100 ml. Viskozitní číslo stoupá s polymeračním stupněm.

$$VZ = \left[\frac{\eta}{\eta_0} - 1 \right] \cdot \frac{1}{C}$$

přičemž $\frac{\eta}{\eta_0}$ je viskozitní poměr, kde znamená

η viskozitu roztoku polymeru dané koncentrace a
 η_0 viskozitu rozpouštědla

Viskozita rozpouštědla se stanovuje při teplotě 25 °C.

Ke stanovení extrakčního obsahu se zahřívá vždy 10 g každého polyamidu ve 150 ml methanolu po dobu 16 hodin pod zpětným chladičem.

Pak se ještě teplý vzorek (přibližně 50 až 60 °C) zbavuje na skloženém filtru pevných podílů, přičemž se filtrační zbytek promyje tři krát 254 ml methanolu. Filtrát s četnými skleněnými kuličkami se vnese do analyticky zvážené baňky s plochým dnem a odpaří se na olejové lázni o teplotě maximálně 110 °C. V baňce zbylý extrakt se po důkladném zevním očištění baňky zbaví ve va-

kuové sušičce v průběhu dvou hodin při teplotě 60 °C ve vakuu vodní vývěvy (2666 až 3999 Pa) ještě ulpělého methanolu, ochladí se v exikátoru a nakonec se analyticky zvaží.

Procenta a podíly jsou míněny vždy hmotnostně, pokud není jinak uvedeno.

Příklad 1

Z vyhřívané čerpací předlohy o teplotě 80 °C se zavádí za promývání dusíkem za tlaku 105 kPa 20,4 l/h kaprolaktamové taveniny o obsahu vody 2 % čerpadlem do vyhřívaného výměníku tepla s teplosměnnou plochou 6 m² a za teploty vstupu 270 °C a zahřeje se v průběhu dvou minut na teplotu 260 °C. Tlak na tlakové straně čerpadla je 1,5 MPa, přítok je jednofázový a tekutý.

Přiváděný roztok se může kontinuálně čerpat do válcovité trouby o délce 5000 mm a o vnitřním průměru 130 mm, vyplněné 5 mm Raschigovými kroužky s příčkou, kde je střední doba prodlevy 2,5 hodin. Válcovitá trouba je vyhřátá olejem na 270 °C. Teplota produktu na konci trouby je 270 °C. Tlak, pod kterým se jednofázová reakční směs udržuje v kapalném stavu, je 1 MPa. Produkt, který se na konci válcovité trouby odebírá pod tlakem, má následující analytické charakteristiky:

Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 57 ml/g; kyselinové koncové skupiny = 157 mmol/kg; aminové koncové skupiny = 155 mmol/kg; extrakt = 10,5 %; viskozita taveniny (jednofázové, tekuté pod tlakem o teplotě 270 °C v rotačním viskozimetru) = 280 mPas.

Přes regulační ventil se reakční směs kontinuálně v chránící vyhřívané odlučovací nádobě seškrcuje na tlak okolí, přičemž se reakční směs stává dvoufázovou a teplota se snižuje adiabaticky odpařováním vody o 8 °C na 262 °C.

V jímce odlučovací nádoby se získá tekutá tavenina předpolymeru, který má následující analytické charakteristiky:

Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 81 ml/g; kyselinové koncové skupiny = 99 mmol/kg; aminové koncové skupiny = 102 mmol/kg; extrakt = 9,7 %; viskozita

taveniny (jednofázové, tekuté pod tlakem o teplotě 270 °C v rotačním viskozimetru) = 350 mPas.

Brýdové páry sestávají z 90 % vody a ze 30 % podílů těkajících s vodní párou (stanovení složení se provedlo po stanovení indexu lomu laktamového obsahu v brýdovém kondenzátu při teplotě 25 °C, přičemž se jako základu použilo křivky různých poměrů kaprolaktam/voda) a odvádějí se ve hlavě odlučovací nádoby, zkapalňují se ve chladiči a používá se jich nakonec pro přípravu ná- sady.

Po době prodlevy 5 minut se předpolymer kontinuálně vynáší čerpadlem pro taveninu z odlučovací nádoby přes trysku do vodní lázně ve formě taveninových profilů, ve vodní lázni tuhne a granuluje se. Takto získaný předpolymer se pak extrahuje způsobem známým ze stavu techniky (DD-A 206 999) vodou v protiproudu a temperuje se tak dlouho, až se dosáhne molekulové hmotnosti 28500 g/mol.

Příklad 2

Z vyhřívané čerpací předlohy o teplotě 80 °C se zavádí za promývání dusíkem za tlaku 105 kPa 20,4 l/h kaprolaktamové taveniny o obsahu vody 2 % čerpadlem do vyhřívaného výměníku tepla s teplosměnnou plochou 6 m² a za teploty vstupu 270 °C a zahřeje se v průběhu dvou minut na teplotu 260 °C. Tlak na tlakové straně čerpadla je 1,5 MPa, přítok je jednofázový a tekutý.

Přiváděný roztok se kontinuálně čerpá válcovitou troubou o délce 5000 mm a o vnitřním průměru 130 mm, vyplněné 5 mm Raschi- govými kroužky, kde je střední doba prodlevy 2,5 hodin.

Válcovitá trouba je vyhřátá olejem na 270 °C. Teplota produktu na konci trubky je 270 °C. Tlak, pod kterým se jednofázová reakční směs udržuje v kapalném stavu, je 1 MPa. Produkt, který se na konci válcovité trubky odebírá pod tlakem, má následující charakteristiky:

Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 53 ml/g; kyselinové koncové skupiny = 166 mmol/kg; aminové kon-

cové skupiny = 166 mmol/kg; extrakt = 10,3 %; viskozita taveniny (jednofázové, tekuté pod tlakem o teplotě 270 °C v rotačním viskozimetru) = 260 mPas.

Přes regulační ventil se reakční směs kontinuálně v chránici vyhřívané odlučovací nádobě převádí na tlak okolí, přičemž se reakční směs stává dvoufázovou. V tomto místě se přívodní troubou zavádí přehřátá vodní pára isothermicky (270 °C) do taveniny, přičemž se spolu s párou vynášejí kaprolaktam a další s vodou těkající podíly, jako část oligomerů kaprolaktamu spolu s párou.

V jímce odlučovací nádoby se získá tekutá tavenina předpolymeru, která má následující analytické charakteristiky: Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 91 ml/g; aminové koncové skupiny = 95 mmol/kg; extrakt = 4,8 %.

Brýdové páry sestávají z 80 % vody a ze 20 % podílů těkajících s vodní párou a odvádějí se ve hlavě a rozdělují se v koloně. Zbytku v koloně se používá pro přípravu násady a produkt z hlavy se po zahřátí na 270 °C vrací do reaktorového podílu.

Předpolymer se kontinuálně vynášší čerpadlem pro taveninu z odlučovací nádoby přes trysku do vodní lázně ve formě taveninových profilů, ve vodní lázni tuhne a granuluje se. Takto získaný předpolymer se pak extrahuje způsobem známým ze stavu techniky (DD-A 206 999) vodou v protiproudu a temperuje se tak dlouho, až se dosáhne molekulové hmotnosti 33500 g/mol. (Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 250 ml/g; koncentrace součtu koncových skupin = 60 mmol/kg).

Příklad 3

Z vyhřívané čerpací předlohy o teplotě 80 °C se zavádí za promývání dusíkem za tlaku 105 kPa 20,4 l/h kaprolaktamové taveniny o obsahu vody 2 % čerpadlem do vyhříváního výměníku tepla s teplosměnnou plochou 6 m² a za teploty vstupu 270 °C a zahřeje se v průběhu dvou minut na teplotu 260 °C. Tlak na tlakové straně čerpadla je 1,5 MPa, přítok je jednofázový a tekutý.

Přiváděný roztok se kontinuálně čerpá válcovitou troubou o

délce 5000 mm a o vnitřním průměru 130 mm, vyplněné 5 mm Raschigovými kroužky s příčkou, kde je střední doba prodlevy 2,5 hodin.

Válcovitá trouba je vyhřátá olejem na 270 °C. Teplota produktu na konci trubky je 270 °C. Tlak, pod kterým se jednofázová reakční směs udržuje v kapalném stavu, je 1 MPa. Produkt, který se na konci válcovité trubky odebírá pod tlakem, má následující analytické charakteristiky:

Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 55 ml/g; kyselinové koncové skupiny = 162 mmol/kg; aminové koncové skupiny = 158 mmol/kg; extrakt = 10,4 %; viskozita taveniny (jednofázové, tekuté pod tlakem o teplotě 270 °C v rotačním viskozimetru) = 280 mPas.

Přes regulační ventil se reakční směs kontinuálně v chránici vyhříváné odlučovací nádobě seškrduje na tlak 9 mMPa, přičemž se reakční směs stává dvoufázovou a teplota se adiabaticky odpařováním vody sníží o 12 °C na 258 °C.

V jímce odlučovací nádoby se získá tekutá tavenina předpolymeru, která má následující charakteristiky: Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 75 ml/g; kyselinové koncové skupiny = 117 mmol/kg; aminové koncové skupiny = 121 mmol/kg; extrakt = 2,5 %.

Brýdové páry sestávají ze 42 % vody a ze 58 % podílů těžkajících s vodní párou a odvádějí se ve hlavě, kondenzují v kondenzátoru a nakonec se používají pro přípravu násady.

Předpolymer se kontinuálně vynáší čerpadlem pro taveninu z odlučovací nádoby přes trysku do vodní lázně ve formě taveninových profilů, ve vodní lázni tuhne a granuluje se. Takto získaný předpolymer se pak extrahuje způsobem známým ze stavu techniky (DD-A 206 999) vodou v protiproudu a temperuje se tak dlouho, až se dosáhne molekulové hmotnosti 33500 g/mol. (Viskozitní číslo (měřeno na 0,55% roztoku v 96% kyselině sírové) = 192 ml/g.

Příklad 4

Extrakce methanolem

Vždy 10 g nízkomolekulárního polykaprolaktamu A (připraveného způsobem podle příkladu 1, přičemž se však do monomerní směsi přidává 0,15 % propionové kyseliny, vztaženo na hmotnost monomerů jako celku) a vždy 10 g vysokomolekulárního polykaprolaktamu B (připraveného reakcí kaprolaktamu s 0,5 % vody za doby prodlevy 13 hodin ve VK-trubici, přičemž teplota ve hlavě je 259 °C a teplota v trubce 260 až 280 °C) se udržuje ve 150 ml methanolu vždy po určitou dobu (uvedenou v tabulce) zahříváním na teplotě zpětného toku. Pak se ještě teplý vzorek (přibližně o teplotě 50 až 60 °C) zbavuje pevných podílů filtrací přes skládaný filtr, přičemž se zbytek na filtru promyje tři krát vždy 25 methanolu. Filtrát se vnese do analyticky odvážené baňky s plochým dnem vyplněné četnými skleněnými kuličkami a udržuje se na olejové lázni o teplotě maximálně 110 °C. V baňce zbylý extrakt se pak po důkladném venkovním očištění baňky ve vakuové sušičce po dobu dvou hodin při teplotě 60 °C ve vakuu vodní vývěvy (2666 až 3999 Pa) zbaví ještě ulpělého methanolu, ochladí se v exikátoru a nakonec se analyticky zváží. Analytické hodnoty extraktu jsou uvedeny v tabulce I. Porovnání vzorků při extrakci methanolem je shrnuto v tabulce II.

Tabulka I

	Vzorek A	Vzorek B
viskozitní číslo (g/ml)	67	158
molhm. (g/mol)	8100	22000

Tabulka II

Doba extrakce (hodiny)	Vzorek A	Vzorek B
0	0	0
0,5	9,4	8,4
1	9,6	8,2
2	10,0	8,5
3	10,0	9,5
5	10,1	9,7
6	10,3	9,7

7	10,2	9,8
9	10,4	10,0
12	10,3	9,9
16	10,3	10,0
20	10,3	10,3

Doba extrakce až do dosažení konstantní konečné hodnoty nízkomolekulárního vzorku A je 6 až 7 hodin, v případě vzorku B však 20 hodin.

Příklad 5

Extrakce vodou

Opakuje se postup podle příkladu 4 jediné s tou výjimkou, že se místo methanolu jako extrakčního činidla používá vody. Analytické hodnoty extraktu jsou uvedeny v tabulce III. Porovnání vzorků při extrakci vodou je shrnuto v tabulce IV.

Tabulka III

	Vzorek A	Vzorek B
viskozitní číslo (g/ml)	67	158
molhm. (g/mol)	8100	22000

Tabulka IV

Doba extrakce (hodiny)	Vzorek A	Vzorek B
0	0	0
0,5	4,1	3,0
2	7,3	-
3	8,0	6,3
5	8,9	8,2
6	9,6	8,6
7	9,7	8,6
9	-	8,6
12	-	9,0
16	9,7	9,3
20	-	9,7

Doba extrakce až do dosažení konstantní konečné hodnoty nízk-

komolekulárního vzorku A je 6 až 7 hodin, v případě vzorku B však 20 hodin.

Průmyslová využitelnost

Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů ze směsi alespoň jednoho laktamu a vody jakož také popřípadě z dalších monomerních jednotek a/nebo z běžných přísad a z plnidel za podmínek přípravy polyamidů, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně zahříváním udržuje v kapalně fázi v přítomnosti hmotnostně 0,5 až 7 % vody při teplotě 220 až 310 °C a polymerace se provádí až do zreagování alespoň 85 % a ve druhé reakční zóně se po seškrvení tlaku dále polymeruje při teplotě 215 až 300 °C bez dalšího přivádění tepla.

č.j.	081632
DOŠLO	27. XII 95
URAD PRŮMYSLOVÉHO VLASTNICTVÍ	
PŘÍL.	

P A T E N T O V É N Á R O K Y

1. Způsob kontinuální výroby nízkomolekulárních polyamidů ze směsi alespoň jednoho laktamu a vody jakož také popřípadě z dalších monomerních jednotek a/nebo z běžných přísad a z plnidel za podmínek přípravy polyamidů, přičemž se směs výchozích látek v první reakční zóně zahřívá v kapalně fázi až do zreagování alespoň 70% a v další reakční zóně se adiabaticky seškrcuje tlak a násada se dále polymeruje, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se v první reakční zóně používá hmotnostně 0,5 až 7 % vody, teplota se zahříváním udržuje na 220 až 310 °C a polymerace se provádí až do zreagování alespoň 85 % a ve druhé reakční zóně se po seškrcení tlaku dále polymeruje při teplotě 215 až 300 °C bez dalšího přivádění tepla.

2. Způsob podle nároku 1, v y z n a č u j í c í s e t í m , že doba prodlevy v první reakční zóně je 2 až 4 hodiny.

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se tavenina z druhé reakční zóny převádí na pevnou fázi a těkavé podíly se vracejí do první reakční zóny.

4. Způsob podle nároku 1 až 3, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se reakční směs, která je pod tlakem v první reakční zóně seškrcuje ve druhé reakční zóně na tlaku 0,01 kPa až 0,11 MPa.

5. Způsob podle nároku 1 až 5, v y z n a č u j í c í s e t í m , že se teplota ve druhé reakční zóně udržuje o 5 až 20 °C nižší než v první reakční zóně.

6. Polykaprolaktam připravitelný v první reakční zóně způsobem podle nároku 1 až 3 o molekulové hmotnosti 3000 až 9000 g/mol.

7. Polykaprolaktam připravitelný ve druhé reakční zóně způsobem

podle nároku 1 až 4 o molekulové hmotnosti 3000 až 14000 g/mol.

8. Použití polykaprolaktamu podle nároku 6 a 7 pro výrobu kusového polykaprolaktamu.

9. Použití polykaprolaktamu podle nároku 6 až 8 pro výrobu vysokomolekulárního polykaprolaktamu.

10. Způsob výroby vysokomolekulárního polykaprolaktamu polykondenzací nízkomolekulárního polykaprolaktamu, v y z n a č u - j í c í s e t í m, že se polykaprolaktam podle nároku 6 nebo 7 nebo připravený způsobem podle nároku 1 až 4, extrahuje v plynné fázi a současně se dokondenzovává na pevnou fázi nebo se o sobě známým způsobem extrahuje a dokondenzovává se v pevné fázi.