(19) Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2019 105 335 B3** 2019.12.19

(12) **Patentschrift**

(21) Aktenzeichen: **10 2019 105 335.8**
(22) Anmeldetag: **04.03.2019**
(43) Offenlegungstag: **–**
(45) Veröffentlichungstag der Patenterteilung: **19.12.2019**

(51) Int Cl.: ***C08G 63/78*** (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)
B29C 48/44 (2019.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
Koch, Reinhard, 01609 Gröditz, DE

(74) Vertreter:
Patentanwälte Pätzelt - Seltmann - Hofmann, 01067 Dresden, DE

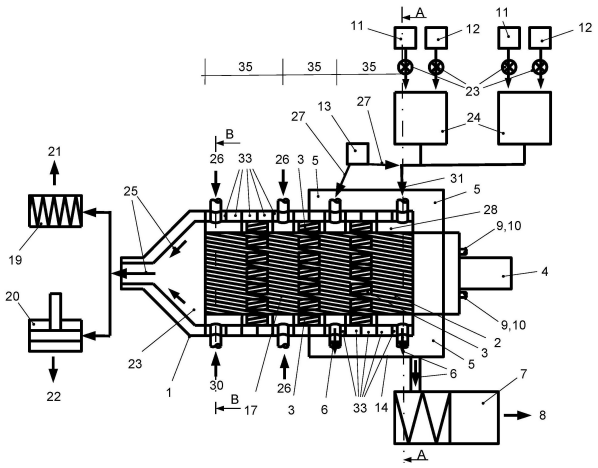
(72) Erfinder:
Berthel, Dirk, 04741 Roßwein, DE; Müller, Joachim, 09669 Frankenberg, DE; Koch, Reinhard, 01609 Gröditz, DE

(56) Ermittelter Stand der Technik:

DE	**198 15 303**	**C1**
DE	**197 20 916**	**A1**
DE	**10 2005 007 952**	**A1**
DE	**10 2017 005 998**	**A1**

(54) Bezeichnung: **Verfahren und Anlage zur Herstellung von Polylactid (PLA) aus einer Lactidmischung mittels Polymerisation**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Polylactid (PLA) mittels Polymerisation, bei dem eine zu verarbeitende Lactidmischung mit mindestens einem Katalysator versetzt, in einen Extruder eingeleitet und das fertige PLA am Ende entnommen wird.
Bei der vorliegenden Erfindung durchläuft die zu verarbeitende Lactidmischung kontinuierlich mehrere Segmente eines modular aufgebauten Planetwalzenextruders. In den Segmenten erfolgt eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder ablaufenden Reaktionsverlaufes derart, dass die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist. In Abhängigkeit zu prüfender Druckwerte ist der Druck über einen steuerbaren Gasabzug und/oder einer steuerbaren Extrudergeschwindigkeit und/oder eine statische Veränderbarkeit der Planetwalzen und/oder einer veränderbaren Dosiergeschwindigkeit der Lactidmischung und/oder einem veränderbaren Mischungsverhältnis der Lactidmischung einstellbar. Mindestens in einem Teilbereich des Planetwalzenextruders erfolgt in einer explosionsgeschützten Zone ein Gasabzug von feuergefährlichem Gas. Während des Wälzprozesses erfolgt eine Zuführung von mindestens einem Katalysator direkt in den Planetwalzenextruder. Während des Wälzprozesses erfolgt auch die Zuführung von Additiven zur Beeinflussung der Endeigenschaften direkt in den Planetwalzenextruder.



Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren und eine Anlage zur Herstellung von Polylactid (PLA) mittels Polymerisation nach dem Oberbegriff des Anspruches 1, wobei eine kontinuierliche Produktion von qualitätsgerechtem PLA derart erfolgt, in dem aus den Ausgangskomponenten fortlaufend in einem präzise gesteuerten Prozess, gegebenenfalls unter Zugabe von weiteren Materialien, ein umwelt- und kundengerechtes Material mit exakt definierten Eigenschaften erzeugt werden kann.

[0002] Polylactide (PLA), umgangssprachlich auch Polymilchsäuren genannt, sind synthetische Polymere, die zu den Polyestern zählen. Sie sind aus vielen, chemisch aneinander gebundenen Milchsäuremolekülen aufgebaut. Diese aufgrund des asymmetrischen Kohlenstoffatoms optisch aktiven Polymere treten meist in der Form von D- oder als L-Lactide auf.

[0003] Polylactide sind vor allem durch die ionische Polymerisation von Lactid, einem ringförmigen Zusammenschluss von zwei Milchsäuremolekülen, zugänglich. Polylactide werden durch Ringöffnungspolymerisation erzeugt. Bei Temperaturen zwischen 140 und 180 °C sowie der Einwirkung katalytischer Zinnverbindungen (z. B. Zinnoktoat) findet eine Ringöffnungspolymerisation statt. So werden Kunststoffe mit einer hohen Molekülmasse und Festigkeit erzeugt. Lactid selbst lässt sich durch Vergärung von Melasse oder durch Fermentation von Glucose mit Hilfe verschiedener Bakterien herstellen. Darüber hinaus können hochmolekulare und reine Polylactide mit Hilfe der so genannten Polykondensation direkt aus Milchsäure erzeugt werden. In der industriellen Produktion ist allerdings die Entsorgung des Lösungsmittels problematisch.

[0004] Bekannt ist die ringöffnende Polymerisation von Dilactid zu Polylactid. Die Polymerisation von Milchsäure zu hochmolekularer Milchsäure ist von untergeordneter Bedeutung. Üblicherweise werden organische Zinnverbindungen (Di-Oktoate) eingesetzt, weil sie im Monomer und im Polymer gut löslich sind und beispielsweise von der FDA (U.S. Food and Drug Administration) zugelassen sind. Die Polymerisation startet im sogenannten Schmelzekessel mit einer Reaktionszeit von ca. 2- 5 Stunden. Das temperatur- und scherempfindliche PLA wird je nach Hersteller bei der Verarbeitung bis ca. 220 °C zu einem unterschiedlichen Zeitpunkt, in einen Zweiwellenextruder überführt. In diesem Extruder erfolgt die Entfernung oder Neutralisierung des Katalysators. Vorhandenes Restmonomer wird abgeführt, um ein verarbeitungsstabiles PLA zu erhalten.

[0005] Erste Versuche eines derzeit praktikablen Herstellungsprozesses wurden in der Dissertation: „Darstellung von Polylactiden mittels reaktiver Extrusion“, Fakultät für Verfahrenstechnik und technische Kybernetik der Universität Stuttgart, 2000, vorgelegt von Sven Jacobsen aus Esslingen am Neckar am 22.12.1999, gemacht. In der vorliegenden Arbeit ist zum ersten Mal die an sich bekannte Technologie der reaktiven Extrusion auf eine langsam ablaufende Polymerisationsreaktion angewandt worden. Die Veröffentlichung beschreibt ein Verfahrenskonzept zur alternativen Darstellung von Polylactid aus dem zyklischen Dimeren der Milchsäure, dem Lactid, mit dessen Hilfe Polylactide hergestellt werden sollen. Als Polymerisationsaggregat wird dabei ein dichtkämmender, gleichsinnig drehender Zweischneckenextruder eingesetzt.

[0006] Leider hat sich dieses Konzept für eine kontinuierliche Ausbringung von PLA als nicht ausreichend erwiesen, was zur Folge hatte, dass der Extruder fast keine Ausbringung hatte. Bei dem Prozess wurden kleine unkontrollierte Mengen PLA erzeugt, jedoch mit nicht kontrollierbarer, ungleichmäßiger Qualität.

[0007] In EP 0 786 485 B1 wird ein kontinuierliches Verfahren für die aktivierte anionische Lactampolymerisation beschrieben. Die einzelnen Verfahrensschritte sind das Zuführen von Lactam sowie Katalysator und Aktivator für die anionische Lactampolymerisation, unter wasserfreien Bedingungen zu einer heizbaren kontinuierlich arbeitenden Misch- und Fördereinrichtung. Es erfolgt das Aufheizen des Lactams auf die Verfahrenstemperatur unter kontinuierlichem Mischen der Schmelze und mindestens teilweiser Polymerisation. Anschließend erfolgt eine kontinuierliche Formgebung in einem Werkzeug oder Austragen der Schmelze als Strang, Kühlung und Granulierung. Die Zuführung von Aktivator und Katalysator in eine wasserfreie Lactamschmelze erfolgt durch kontinuierliches Zudosieren eines Flüssigsystems, in dem Aktivator und Katalysator gemeinsam enthalten sind und welches bei Raumtemperatur flüssig ist, wobei das Flüssigsystem durch Umsetzung einer speziellen Mischung erhältlich ist. Im beschriebenen Verfahren wird einem Vorratsbehälter kontinuierlich reines, wasserfreies Lactam unaufgeschmolzen oder als Schmelze entnommen und einer kontinuierlich arbeitenden Förder- und Schmelzgemisch-Vorrichtung mit mehreren Behandlungszonen, bevorzugt einem Doppelwellenextruder mit gleichlaufenden Schnecken, zugeführt. Somit wird entweder die Schmelze des Lactams kontinuierlich gemischt und gefördert oder dieses zunächst kontinuierlich aufgeschmolzen, gemischt und gefördert.

[0008] In EP 737 219 B1 soll eine Polylactidzusammensetzung erhalten werden, die eine gute Schmelzfestigkeit und Dehnung aufweist. Es soll eine Zusammensetzung angegeben werden, die eine Schmelzfestigkeit aufweist, die hoch genug ist, damit selbst Folien durch konventionelle Verarbeitungsverfahren,

insbesondere durch Blasfolienverfahren hergestellt werden können. Es wird eine verarbeitbare Polylactidzusammensetzung mit einem Molekulargewicht im Zahlenmittel von wenigstens 10000 angegeben, wobei sie durch die reaktive Extrusion des Polylactides mit einem organischen Peroxid erhältlich ist. Dies soll das Folienblasen von Polylactiden unter Verwendung einer konventinellen, kommerziehen Folienblasanlage ermöglichen. Die Stabilisierung von Polymilchsäure wurde unter Verwendung eines Brabendermischers untersucht, mit dessen Hilfe es möglich gewesen sei, die Schmelzviskosität der Verbindung von der Drehung der Maschine direkt aufzuzeichnen. Blasfolien mit unterschiedlichen Graden von Polylactid wurden durch einen Brabender-Extruder, dessen Schraubendurchmesser 19 mm und Länge 25 D waren, hergestellt. Der Extruder war mit einer Blasfoliendüse mit einem Durchmesser von 25 mm und einem Düsenzwischenraum von 1,0 mm versehen. Das Temperaturprofil in dem Extruder wurde auf 170-180-190°C und in der Düse auf 190°C eingestellt. Die Schraubengeschwindigkeit wurde auf 30 Upm eingestellt. Das hergestellte PLA wird im angegebenen Extruder gemischt und weiterverarbeitet.

[0009] EP 2 209 832 B1 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polymilchsäuren hoher Molmasse und hoher optischer Reinheit durch selektive Katalyse. Zumindest in einer Verfahrensstufe werden ein partikulärer Katalysator und/oder ein partikulärer Stabilisator, die jeweils einen mittleren Partikeldurchmesser von 1 bis 100 nm aufweisen, in einem heterogenen Reaktionsgemisch eingesetzt. Für die kontinuierliche Massepolymerisation des L,L-Dilactids in Form eines Reaktivextrusionsprozesses wurde ein dichtkämmender, gleichsinnig drehender Doppelschneckenextruder mit Innentemperatur- und Drehmomentregelung verwendet, der eine modular aufgebaute Schnecke besitzt, um flexibel die Schneckenkonfigurierung hinsichtlich Transport-, Knet- und Stauelementen den Prozessbedingungen und Endproduktparametern optimal anpassen zu können.

[0010] Im praktischen Betrieb hat sich erwiesen, dass Doppelschneckenextruder für die effektive Herstellung von PLA ungeeignet sind, da diese lediglich ein Schmelzen der zu verarbeitenden Mischungen bewirken. Der eigentliche Polymerisationsprozess erfolgt dabei durch die verwendeten Ausgangs- und Zusatzstoffe, nicht durch den Extruder selbst. Die Funktionsweise von Einschnecken- oder Doppelschneckenextruder, deren Durchlaufzeiten und die beim Durchlauf einstellbaren Drücke sind für eine effektive PLA-Herstellung ungeeignet.

[0011] Nach den bekannten Verfahren hergestelltes PLA schwankt in seinen Eigenschaften erheblich. Bekannte Verfahren sind nicht ausreichend in allen Phasen steuerbar, um kontinuierlich und sicher qualitätsgerechtes PLA herzustellen. Somit ist das derart hergestellte Produkt nur äußerst eingeschränkt nutzbar. Die Herstellung erfolgt meist in unwirtschaftlichen Intervallverfahren, so im Bulk-Verfahren. Die Materialeigenschaften sind während des Herstellungsprozesses nur äußerst mangelhaft oder nicht zu beeinflussen. Große, auf einmal anfallende Mengen sind sofort weiterzuverarbeiten.

[0012] Bei der PLA-Herstellung läuft der sogenannte Ringöffnungsprozess ab. Am Behandlungsbeginn öffnet sich der Laktatring. Das heißt, an der Öffnungsstelle können chemische Reaktionen stattfinden. Dieses Öffnen geschieht in einem sogenannten Zeitfenster. Bei längerer Verweilzeit, beispielsweise in einem Doppelschneckenextruder, beginnt sich der Öffnungsprozess umzukehren. Das heißt, es entstehen wieder die Ausgangsstoffe.

[0013] Planetwalzenextruder wurden bisher dagegen lediglich für Mischprozesse in der Kunststoffindustrie, in der Farbenindustrie zur Herstellung von Farbmischungen, in der chemische Industrie zur Herstellung von Mischungen mit endothermen und exothermen Reaktionen, in der Lebensmittelindustrie zur Herstellung von empfindlichen Rezepturen oder zu anderweitigen Mischprozessen eingesetzt. Mit Planetwalzenextrudern lassen sich selbst Materialmischungen mit hohen Viskositätsunterschieden problemlos verarbeiten.

[0014] Eine Besonderheit ist die mögliche modulare Bauweise des Planetwalzenextruders. Bei der modularen Bauweise werden mehrere Walzenzylinder hintereinander gekoppelt und somit der Verfahrensweg vervielfacht bzw. die Verfahrenstechnik den jeweiligen Erfordernissen angepasst. Hierdurch hat der Planetwalzenextruder, im Gegensatz zu anderen herkömmlichen Aufbereitungsextrudern, die Möglichkeit, ganze Prozessketten hintereinander zu schalten. Während eines Prozesses können mehrere Reaktionen, wie z. B. Entgasen, Flüssigkeiten einspritzen oder Füll- und Feststoffkomponenten zugeben, hintereinander ablaufen.

[0015] Die bekannten Planetwalzenextruder werden zum Mischen genutzt und die ‚normalen' Extruder schmelzen etwas auf. Zum Beispiel würde der Massedruck am Ende herkömmlicher Planetwalzenextruders nicht ausreichen, um mit ihm Extrusionsblasformen zu betreiben.

[0016] Ein Planetwalzenextruder mit Sensoren für Druck- und Temperaturmessung sowie Kühl- und Heizeinrichtungen zur Steuerung der im Extruder ablaufenden Reaktionen wird beispielsweise in DE 197 20 916 A1 beschrieben. Der beschriebene Planetwalzenextruder dient der Verarbeitung von Kunststoff, wobei dieser in Granulatform zusammen mit Zuschlägen in den Extruder eingebracht wird. Die Einsatzmischung wird plastifiziert, homogenisiert, an-

schließend auf Extrusionstemperatur abgekühlt und im schmelzflüssigen Zustand wieder ausgetragen.

[0017] In DE 10 2017 005 998 A1 wird eine chemische Prozeßführung für fließfähiges Einsatzgut in einem Planetwalzenextruder beschrieben. Zur Verlängerung der Verweilzeit wird vorgeschlagen, ein festes Bewegungsspiel von mindestens 3mm zwischen den verzahnten Teilen einzustellen oder den Extruder zu verlängern, wobei die Verlängerung durch mindestens einen weiteren Planetwalzenextruderabschnitt oder Planetwalzenextrudermodul gebildet wird. Eine Verweilzeitverlängerung soll auch dadurch erreichbar sein, dass eine der Förderrichtung des Extruders entgegen gerichteten Strömung erzeugt wird.

[0018] Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren und eine Anlage zu entwickeln, dessen Verfahrensschritte derart steuerbar und dessen Anlagenteile derart anzuordnen sind, dass eine kontinuierliche Produktion von PLA gesichert wird. Der Herstellungsprozess soll in allen Phasen exakt in allen qualitätsbestimmenden Parametern beeinflussbar sein. Darüber hinaus sollen qualitativ hochwertige und jederzeit in den Eigenschaften von Kundenanforderungen anpassbare Produkte garantiert werden können.

[0019] Des Weiteren ist es Ziel der Erfindung, durch die optimale Gestaltung der Abläufe Primärenergie einzusparen. Durch die Bereitstellung von verspinnbarem PLA soll der exzessive Verbrauch natürlicher Ressourcen, wie Baumwolle mit hohem Wasserbedarf, reduziert werden. Darüber hinaus sollen Verpackungen, speziell für Lebensmittel, hergestellt werden können, die uneingeschränkt mit üblichem Aufwand, idealerweise industriell, kompostierbar sind. Das erfindungsgemäß hergestellte PLA soll auf weitestgehend herkömmlichen Maschinen und Anlagen weiterverarbeitet werden können.

[0020] Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch die Merkmale der Ansprüche 1 und 6 gelöst. Ausgestaltende Merkmale sind in den Unteransprüchen 2 bis 5 und 7 bis 10 beschrieben.

[0021] Die Wahl eines geeigneten Planetwalzenextruders resultiert aus den Kenntnissen um den Reaktionsverlauf des PLA. In einem Planetwalzenextruder laufen mehrere chemische Prozesse nacheinander ab. Nach Einfüllen des PLA in flüssiger Form in den Reaktionsraum läuft die chemische Reaktion der Ringstrukturen in mehreren Schritten innerhalb eines sogenannten Reaktionsfensters ab. Zuerst öffnet sich die Ringstruktur des PLA. Diese Öffnung bleibt eine gewisse Zeit bestehen. Danach schließen sich die Strukturen wieder zum Ring. Es läuft also eine sogenannte umkehrbare Reaktion ab. Die Größe des Reaktionsfensters, also seine Dauer, sowie die Steilheit der Flanken des Fensters bestimmen die zur Verfügung stehende Reaktionszeit.

[0022] Es gilt, innerhalb dieses Fensters die Reaktion nach der Ringöffnung abzubrechen. Zum Bestimmen eines geeigneten Zeitpunktes sind alle relevanten Parameter, wie die Drücke, die Temperaturen und die Konsistenz des PLA an möglichst vielen Orten im Planetwalzenextruder zu erfassen. Das gelingt nur, wenn am Planetwalzenextruder und in seinem Inneren die entsprechenden Messgeräte und die Regulationsmöglichkeiten implementiert sind. Eine Regulierung der Verweildauer des PLA im System kann über die Variierbarkeit der Drehzahl der Zentralwalze erfolgen.

[0023] Die Zentralwalze des Planetwalzenextruders ist vielgängig und schraubenförmig verzahnt. Die Planeträder sind mit passender Verzahnung und mit deutlich geringerem Durchmesser im Verhältnis zum Durchmesser der Zentralwalze versehen. Letztendlich befinden sich in der Innenseite des Gehäusemantels des Planetwalzenextruders passende Verzahnungen, in denen die Planeträder abrollen und sich dort einstemmen. Mit der Drehbewegung der Zentralwalze werden über derer Verzahnungen die Planeträder in Rotation versetzt. Während dieser Drehbewegung wandern die Planeträder in der Verzahnung des Gehäusemantels gleichsinnig mit der Drehbewegung der Zentralwalze. Die Geschwindigkeit der Bewegung der Planeträder ist vom Verhältnis der Durchmesser von der Zentralwalze zu den Planeträdern abhängig.

[0024] Dem Einsatzzweck entsprechend ist die Form der Zahnungswendelung so angelegt, dass bei Drehbewegung der Zentralwalze sich zwischen den Planeträdern befindliches Material richtungsgebunden befördert wird.

[0025] Da in der beschriebenen Anlage an der Zuführleitung für die Lactidmischung zum Planetwalzenextruder das Reaktionsmaterial in flüssiger Form eingebracht wird und am Ende der Reaktionskette im weitesten Sinne pastös ausgetragen wird, müssen die Zahnspiele in den Segmenten unterschiedlich ausgeführt werden. So ist im ersten Segment nach dem Einfüllen in den Planetwalzenextruder der Spalt zwischen Zahnwendeln klein zu wählen, um Panschverluste zu minimieren. Mit zunehmender Zähigkeit des Reaktionsmaterials können in den folgenden Segmenten diese Spalten vergrößert werden. Die Zähne nehmen durch Klebeffekte leichter Material mit. Vor allem ist die Spaltdimension in diesem Bereich so zu wählen, dass die aufzuwendende Walkarbeit nicht zu groß wird. Durch intensive Walkarbeit, das heißt innere Reibung im Einsatzmaterial und an den Zahnflanken, entsteht Wärme. Diese Wärme und die gleichzeitig entstehende Wärme aus dem ablaufenden Ringöffnungsprozess des PLA muss qualifiziert aus dem Planetwalzenextruder ausgeleitet werden.

[0026] Um einen thermisch möglichst harmonischen, die beabsichtigten Reaktionen förderlichen Prozessablauf zu realisieren, ist an den zur Temperaturbeeinflussung geeigneten Orten in den Zonen der Segmente im Außengehäuse des Planetwalzenextruders eine Kühlung bzw. eine Heizung zu installieren. Auch in der Zentralwalze ist für die gleiche Wirkung eine Heizung bzw. eine Kühlung vorzusehen.

[0027] Da aber naturgemäß Temperaturänderungen auch Druckveränderungen bewirken, ist auch eine aktive, flexibel reagierende Drucksteuerung zu implementieren. Dabei ist zu beachten, dass aufgrund der pastösen Konsistenz des PLA auf den Zahnflanken ein gewisser Dichteffekt entsteht, so dass innerhalb eines Segmentes bzw. einer Zone zumindest temporär ein geschlossener Raum zwischen den dort bewegten Planeträdern entsteht, der drucktechnisch beeinflussbar ist.

[0028] Eine Heizung im Bereich des ersten Segmentes ist notwendig, um im Zusammenwirken mit dem Katalysator die beabsichtigte Reaktion in der Lactidmischung zu starten.

[0029] Eine vorteilhafte Möglichkeit der Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit besteht in der Wahl des Spaltmaßes zwischen den Zähnen von Zentralwalze, Gehäuseverzahnung und Planeträdern. Dort sollte ein Spaltmaß zwischen ca. 0,1 mm und 0,5 mm zur Vermeidung von Pansch- und Schöpfverlusten der Flüssigkeit und in Flussrichtung nach hinten produktabhängig nach Konsistenz immer größer werdend eingestellt werden. Aus der, dort so dünnen entstehenden Materialdicke, kann Gas leicht entweichen und der Katalysator wird optimal homogen im PLA verteilt. Die Größe der Zähne und damit deren Anzahl bezüglich der Umfänge der Räder im System bestimmen die zur Verfügung stehende Größe der Reaktionsflächen. Im Gegensatz zu einem Doppelwellenextruder mit nur einem Knet- und Walkbereich zwischen den Wellen, verfügt der Planetwalzenextruder über eine Vielzahl von Knet- und Walkbereichen entsprechend der Anzahl der Planeträder.

[0030] So ist beispielsweise bei vergleichbaren Durchmessern, Zahndimensionen und Längen die Oberflächendifferenz erheblich. Die wirksame Oberfläche bei einem Doppelwellenextruder mit Systemdurchmesser ca. 100 mm und einer Länge von 500 mm beträgt ca. 200 m^2, bei einem Planetwalzenextruder mit beispielsweise 8 Planeträdern ca. 440 m^2. Dieser Vergleich zeigt die Differenzen deutlich. Des weiteren verringern sich im Planetwalzenextruder die Abstände der Planeträder untereinander gravierend. Die Achsabstände zwischen den Planetwalzen sind auf ein Mindestmaß abgemindert, und zwar so weit, dass sich die Walzen gerade noch frei aneinander vorbei drehen können. Diese Auslegung garantiert in allen Bereichen des Planetwalzenextruders ein intensives Durchmischen des Laktats. Da sich im Planetwalzenextruder die Planetwalzen über ihre Verzahnung auf der Innenverzahnung des Extrudergehäuses abstützen können und damit die Zentralwalze zentrieren, werden im geometrischen System die Kräfte gleichmäßig verteilt. Daraus resultieren in allen Bereichen der Zahnpaarungen exakt einstellbare Spaltmaße.

[0031] Bei dem Verfahren zur Herstellung von Polylactid (PLA) aus einer Lactidmischung, hauptsächlich aus D-Lactid und L-Lactid mittels Polymerisation, wird die zu verarbeitende Lactidmischung in einen Planetwalzenextruder eingeleitet, mit einem Katalysator versetzt und das fertige PLA am Ende entnommen. Die Lactidmischung durchläuft kontinuierlich mehrere Segmente eines modular aufgebauten Planetwalzenextruders. In den Segmenten erfolgt eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder ablaufenden Reaktionsverlaufes derart, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist. In Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Druckwerte ist der Druck über einen steuerbaren Gasabzug und/oder eine steuerbare Extrudergeschwindigkeit und/oder eine statische Veränderbarkeit der Planetwalzen und/oder eine veränderbare Dosiergeschwindigkeit der Lactidmischung und/oder einem veränderbaren Mischungsverhältnis der Lactidmischung einstellbar. Mindestens in einem Teilbereich des Planetwalzenextruders erfolgt in einer explosionsgeschützten Zone ein Gasabzug von feuergefährlichem Gas. Während des Wälzprozesses erfolgt eine Zuführung von mindestens einem Katalysator direkt in den Planetwalzenextruder. Während des Wälzprozesses erfolgt auch die Zuführung von Additiven zur Beeinflussung der Endeigenschaften direkt in den Planetwalzenextruder.

[0032] Die Geometrie der Planetwalzen, die Drücke und Temperaturen im Planetwalzenextruder müssen in Abhängigkeit des Reaktionsfensters bei fortschreitendem Behandlungsverlauf so angepasst werden, dass eine kontrollierbare Ringpolymerisation stattfinden kann.

[0033] In einer besonderen Ausführung durchläuft die Lactidmischung in Längsrichtung des Planetwalzenextruders mehrere Zonen eines Segmentes des Planetwalzenextruders. In den Zonen erfolgt eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder ablaufenden Reaktionsverlaufes derart, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist und/oder der Druck über einen steuerbaren Gasabzug und/oder eine veränderte Dimensionierung der Planetwalzen einstellbar ist. Je nach beabsichtigtem Druckverlauf im Planetwalzenextruder werden die Planetwalzen

dabei in ihrem Durchmesser so angepasst, dass mit fortschreitender Behandlungsdauer in Flussrichtung des Materials die Spalten zwischen Planetwalzen und der Behälterwandung größer bzw. kleiner gewählt werden.

[0034] In einer weiteren Ausführung durchläuft die Lactidmischung im Umfang des Planetwalzenextruders mehrere Zonen eines Segmentes des Planetwalzenextruders. In den einzelnen Zonen erfolgt eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder ablaufenden Reaktionsverlaufes derart, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist. Eine Steuerung des Reaktionsverlaufes kann auch dadurch erfolgen, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Druckwerte der Druck über einen steuerbaren Gasabzug einstellbar ist.

[0035] Nach der Zuführung eines oder mehrerer Katalysatoren können als Additive zur Beeinflussung der Endeigenschaften Farbe und/oder Füllstoffe (z.B. Talkum, Fasern) zugesetzt werden.

[0036] Eine Zuführung eines Neutralisators sollte vorzugsweise gegen Prozessende direkt in den Planetwalzenextruder erfolgen.

[0037] Das feuergefährliche Gas aus der Absaugung wird einer Entsorgung oder Weiterverwertung zugeführt. Die explosionsgeschützte Zone kann mit einem trockenen Inertgas beaufschlagt werden. Es kann auch ein Vakuum oder zumindest geringerer Luftdruck angelegt werden. Damit werden die explosiven Gase in diesem Raum unter ihre Zündgrenze verdünnt.

[0038] Bei der Anlage zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens ist mindestens ein Vorratsbehälter mit einer Lactidmischung über eine Zuführleitung mit dem Planetwalzenextruder verbunden. Der Planetwalzenextruder ist derart modular aufgebaut, dass er in mehrere Segmente mit jeweils mehreren um eine Zentralwalze umlaufenden Planetwalzen unterteilt ist. Dabei befinden sich zwischen den einzelnen Segmenten Zwischenräume und zwischen den Planetwalzen und dem Extrudergehäuse sowie zwischen den Planetwalzen und der Zentralwalze jeweils Spalten, in die wahlweise mindestens eine Zuführung für Katalysator und/oder mindestens eine Zuführung von Additiven und/oder mindestens eine Zuführung von Neutralisator und/oder mindestens ein Gasabzug für feuergefährliches Gas mündet. In Flussrichtung des zu behandelnden Materials vergrößern sich die Spalten von Segment zu Segment.

[0039] Mindestens ein Teilbereich des Planetwalzenextruders weist eine explosionsgeschützte Zone auf, aus der ein Gasabzug von feuergefährlichem Gas aus den Zwischenräumen und/oder den Spalten erfolgt. Die explosionsgeschützte Zone überdeckt den Bereich, in dem feuergefährliche Gase entstehen und abgezogen werden.

[0040] Am und/oder im Planetwalzenextruder ist in jedem der Segmente jeweils eine Sensorik zur Datengewinnung angeordnet. Dabei ermöglicht eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten eine Beeinflussung der Temperatur im Planetwalzenextruder derart, dass mittels einer Heizung und/oder Kühlung die Temperatur in den Segmenten des Planetwalzenextruders einstellbar ist. Eine Sensorik zur Prüfung von Druckwerten ermöglicht eine Beeinflussung des Druckes im Planetwalzenextruder derart, dass mittels einer steuerbaren Gasabsaugung und/oder einer steuerbaren Extrudergeschwindigkeit und/oder einer statischen Veränderbarkeit der Planetwalzen und/oder einer veränderbaren Dosiergeschwindigkeit der Lactidmischung und/oder einem veränderbaren Mischungsverhältnis der Lactidmischung der Druck in den Segmenten des Planetwalzenextruder variabel einstellbar ist.

[0041] Der Planetwalzenextruder ist flüssigkeits- und gasdicht ausgebildet. Das entstandene Polylactid ist aus einer Austrittsöffnung entnehmbar.

[0042] In einer besonderen Ausführung ist mindestens eines der Segmente in Längsrichtung des Planetwalzenextruders in mehrere Zonen unterteilt. In jeder Zone ist eine Sensorik zur Datengewinnung angeordnet. Eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten ermöglicht eine Beeinflussung der Temperatur derart, dass mittels einer Heizung und/oder Kühlung die Temperatur in den einzelnen Zonen einstellbar ist. Eine Sensorik zur Prüfung von Druckwerten kann eine Beeinflussung des Druckes derart ermöglichen, dass mittels eines steuerbaren Gasabzuges und/oder einer statischen Veränderbarkeit der Planetwalzen der Druck in den Segmenten des Planetwalzenextruder variabel einstellbar ist.

[0043] In einer weiteren Ausführung ist mindestens eines der Segmente im Umfang des Planetwalzenextruders in mehrere Zonen unterteilt. In jeder Zone kann eine Sensorik zur Datengewinnung angeordnet sein, wobei eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten eine Beeinflussung der Temperatur derart ermöglicht, dass mittels einer Heizung und/oder Kühlung die Temperatur in den einzelnen Zonen einstellbar ist. Eine weitere Sensorik zur Prüfung von Druckwerten kann eine Beeinflussung des Druckes derart ermöglichen, dass mittels eines steuerbaren Gasabzuges der Druck in den Zonen des Planetwalzenextruder variabel einstellbar ist.

[0044] Die explosionsgeschützte Zone kann durch eine gesonderte Umhausung gebildet werden. Innerhalb der explosionsgeschützten Zone sollten alle ent-

haltenen Komponenten explosionsgeschützt ausgeführt sein, beispielsweise die Heizung, die Messmittel oder die Absaugung.

[0045] Die Verfahrensschritte werden neu geordnet, Abläufe harmonisiert und entsprechend geeignete Anlagen verwendet. Erstmals werden alle prozess- und qualitätsrelevanten Parameter und Daten mittels einer Vielzahl geeigneter Sensoren an verschiedenen, aber entscheidenden Orten an und in den Anlagen gewonnen. Diese Daten werden zentral verarbeitet und dienen der Steuerung der Gesamtanlage. Somit kann durch eine sensible und flexible Steuerung wirtschaftlich ein marktfähiges Produkt erzeugt werden. Da der anlagentechnische Aufwand und energetische Aufwand im Verhältnis zu bisher bekannten Verfahren sehr gering ist, können Erweiterungen leicht und kostengünstig durch Vervielfachung der Anlagen realisiert werden.

[0046] Erfindungsgemäß ist es erstmals möglich, PLA mit exakt definierten Eigenschaften kontinuierlich in einem fortlaufenden Prozess energiesparend herzustellen. Durch gezielte Veränderungen der Prozessparameter oder die Zugabe von weiteren Materialien können die Eigenschaften während des Herstellungsprozesses kurzfristig verändert werden. Durch die so erreichte Produkt- und Produktionsflexibilität wird die Wirtschaftlichkeit der Anlage gesichert und Energie eingespart.

[0047] Nachfolgend wird die Erfindung an einem Ausführungsbeispiel näher erläutert. Es zeigen:

Fig. 1 Anlage zur Herstellung von PLA

Fig. 2 Planetwalzenextruder

Fig. 3 schematischer Schnitt A-A

Fig. 4 Schnitt B-B

[0048] Die Anlage ist dafür konzipiert, bei der Herstellung von PLA schwer abbaubare organische Spurenstoffe mithilfe einer In-situ-Erzeugung und Übertragung von Hydroxylradikalen Ozon und anderen Spezies mit ungepaarten Bindungen auf die wässrige Phase abzubauen. Die Anlage ist für eine Jahresproduktion von 500 bis 1.000 t dimensioniert. Diese Von-Bis-Spanne beschreibt die Möglichkeit, Endprodukte unterschiedlicher Gebrauchseigenschaften herzustellen. Dem entsprechend sind die Einzelkomponenten dimensioniert.

[0049] Die **Fig. 1** zeigt schematisch in einer seitlichen Ansicht die Anlagen mit Stoffwegen und Verfahrensschritten zur Herstellung von PLA. In **Fig. 2** werden in einer seitlichen Ansicht die Bauteile und die technischen Komponenten des eingesetzten Planetwalzenextruders **1** dargestellt. **Fig. 3** und **Fig. 4** zeigen in einer Schnittansicht den schematischen Aufbau des Planetwalzenextruders.

[0050] Ausgangspunkt der Behandlung sind die zur Anlage gehörenden zwei Vorratsbehälter **24** mit integrierter Kühlung, in die mittels als Pumpen ausgebildete Dosiereinrichtungen **23** D-Lactid aus Vorratsbehältern **11** und L-Lactid aus Vorratsbehältern **12** eingebracht werden. Des Weiteren ist ein Vorratsbehälter **13** mit einem Katalysator **27** vorgesehen, wobei im vorliegenden Beispiel eine Leitung mit Katalysator **27** nach dem Vorratsbehälter **24** mit der Lactidmischung und mehrere Leitungen mit Katalysator **27** direkt in verschiedene Segmente **35** des Planetwalzenextruders **1** münden. Jede Förderpumpe im Transportweg unterstützt den Einmischvorgang des Katalysators und eine Homogenisierung der Lactidmischung.

[0051] Zur Herstellung von PLA wird als Kern der Anlage ein Planetwalzenextruder **1**, nachfolgend auch PWE genannt, eingesetzt, bei dem sich um eine mittels Antrieb **4** angetriebene Zentralwalze **2** mehrere Planetwalzen **3** bewegen. An der Zentralwalze **2** sind Mittel zur Heizung **9** und zur Kühlung **10** bzw. einer Temperierung vorgesehen, die sich auch über den weiteren Verlauf des PWA **1** fortsetzen können. Die geometrische Dimensionierung der Zentralwalze **2** mit seinen integrierten Heizungen **9** und Kühlungen **10** ist entsprechend der entstehenden Torsions- und Reibungskräfte und der Kraft des Antriebs **4** in der Regel als Elektromotor ausgebildet. Damit wird ein exzellenter Drehzahlgleichlauf erreicht.

[0052] So ist für diese Dimensionierung eine Antriebsleistung von 50 kW bis 60 kW für den Antrieb der zentralen Welle erforderlich, um eine konstante Drehzahl von zum Beispiel 200 U/min stabil zu gewährleisten.

[0053] Der Durchmesser der Zentralwalze **2** ist hier bei 800 mm festgelegt. Die Durchmesser der hier 24 Planetwalzen besitzen jeweils einen Durchmesser von 100 mm. Damit werden die Wirkoberflächen maximiert und die Zwischenräume **17** zwischen den Planetwalzen **3** klein gehalten. Die Spalten **32** zwischen den Zähnen der Zentralwelle **2** und den Zähnen der Planetwalzen **3** sind zur Effizienzsteigerung im ersten Segment auf 0,1 mm festgelegt. In den weiteren Segmenten variieren diese Spaltbreiten je nach geplanter Konsistenz und Zähigkeit zwischen 0,2 und 0,5 mm.

[0054] Die integrierten Heizungen **9** und Kühlungen **10** gewährleisten im Zusammenspiel mit den thermischen Regulatoren im Extrudergehäuse **29** einen möglichst fein steuerbaren Temperaturverlauf im Behandlungsprozeß. Diese Steuerung reguliert bzw. harmonisiert auch indirekt die Partialdrücke im System. Die Temperaturmessung erfolgt bis 400° C mittels Digitalmessung. Die Temperierung der Anlage erfolgt für das Heizen mit 25-30 KW und für das Kühlen mit 60-80 kW. Als Temperiermittel wird Druckwasser mit bis zu 200° C und bis zu 10 bar Druck einge-

setzt. Das sichert eine hohe Wirksamkeit und Reaktionsgeschwindigkeit der Heiz- und Kühlanlage.

[0055] Der Planetwalzenextruder **1** besitzt im abgebildeten Beispiel 3 Segmente. Zwischen den umlaufenden Planetwalzen **3** befinden sich Zwischenräume **17**, von welchen mindestens zwei dem Gasabzug **6** von feuergefährlichem Gas aus einer explosionsgeschützten Zone **5** mittels einer Absaugpumpe **7** dienen. In der explosionsgeschützten Zone **5**, hier des ersten Segmentes, erfolgt der Gasabzug **6** mit einer entsprechend dimensionierten Pumpe von etwa 80-100 m^3/h. Der Antrieb dieser Pumpe ist mit 2,0 kW ausreichend bemessen. So ist ein sicherer Gasabzug und eine ausreichende Gasverdünnung gesichert.

[0056] Die Zuführleitung **31** für die zu verarbeitende Lactidmischung aus einem Vorratsbehälter **24** führt direkt in den ersten Zwischenraum **28** zwischen den umlaufenden Walzen **3** und der Wand des Extrudergehäuses **29**.

[0057] In den Zwischenräumen **17** ist auch die Sensorik **16** zur Datengewinnung installiert. Weitere Zwischenräume **17** dienen der Möglichkeit der Zuführung **15** von eigenschaftsverändernden Additiven **26**, beispielsweise einem Katalysator **27**, einem Neutralisator **30** oder speziellen Füllstoffen sowie einer gesteuerten Kompression und Dekompression des PLA.

[0058] Die Gehäusewandungen des Planetwalzenextruders **1** besitzen Heiz- und Kühlzonen, die den Behandlungsprozess beeinflussen können und jeweils die notwendigen Bedingungen zur Verfügung stellen. Im Inneren der Zentralwalze **2** befinden sich ebenfalls Heiz- und Kühlzonen. Zumindest ein Teil des Planetwalzenextruders **1** ist explosionsgeschützt mit einer Umhausung **14** versehen. Dieser Bereich ist mit trockenem Inertgas abgedeckt.

[0059] Wichtig ist die exakte Steuerung der Zugabe eines Neutralisators **30** zur Beendigung der Wirkung des Katalysators **27**. Diese sensible Dosierung in Menge und richtigem Zeitpunkt beeinflußt die Qualität des Endproduktes entscheidend.

[0060] Der Austrittsöffnung **18** des Planetwalzenextruders **1** in Flussrichtung **25** des Materials nachgeordnet sind entweder eine Pumpe **19** zum Weitertransport des PLA zur sofortigen Weiterverarbeitung **21** oder eine Zerkleinerung **20**, beispielsweise eine Schere mit Kühlung zum sogenannten Kaltabschlag, d.h. zur Herstellung eines Granulates mit einer anschließenden Lagerung **22**.

[0061] Alle technischen Auslegungen berücksichtigen, dass im Ablauf des Verfahrens im Normalbetrieb Drücke bis ca. 40 bar entstehen können. Mit einem Sicherheitsfaktor von 4 - 5 sind alle Anlagenteile bis 200 bar ausgelegt.

Funktionsweise

[0062] Aus je einem Vorratsbehälter **11** mit D-Lactid und einem Vorratsbehälter **12** mit L-Lactid wird in einem definierten Verhältnis D-Lactid und L-Lactid in einen Vorratsbehälter **24** geleitet und dort zu einer Lactidmischung gemischt. Das Mischungsverhältnis ist vom geplanten Endprodukt abhängig. Das Temperaturniveau in den Vorratsbehältern darf die Grenze von 220° C nicht überschreiten. Mindestens ein Teil des Katalysators **27** aus dem Vorratsbehälter **13** wird nach dem Vorratsbehälter **24** der Laktidmischung in die Zuführleitung **31** der Laktidmischung gegeben. Der Katalysator **27** ist in Monomer und Polymer gut löslich.

[0063] Aus dem Vorratsbehälter **24** wird die Lactidmischung über eine Zuführleitung **31** in den ersten Zwischenraum **28** des Planetwalzenextruders **1** übergeführt. In diesem Bereich werden alle eingetragenen Komponenten im Sinne einer Homogenisierung gründlich gemischt und möglichst gleichmäßig verteilt. Der Einzugsbereich ist wasser- bzw. flüssigkeitsdicht ausgeführt. Die eingetragene Lactidmischung liegt in dünnflüssiger Konsistenz vor. Eine Ausnahme kann die Konsistenz des Katalysators sein. Da sein Anteil am Gesamtvolumen gering ist, beeinflußt diese abweichende Viskosität nur höchst unwesentlich die Gesamtviskosität der Gesamtmasse. Im anschließenden Teilprozess entstehen brennbare Gase. Deshalb findet dieser in einer explosionsgeschützten Zone **5** statt. Der Explosionsschutz wird mittels Zufuhr von Inertgas, entweder Stickstoff oder CO_2, unterstützt. In einer weiteren Ausführung kann ein atmosphärischer Unterdruck eingestellt werden. Dadurch werden die gefährlichen Gase soweit verdünnt, dass sie kein zündfähiges Gemisch bilden können. Die feuergefährlichen Gase werden über einen Gasabzug **6** abgesaugt und einer energetischen Weiterverwertung oder Entsorgung **8** zugeführt.

[0064] Da die Profilierungen der Zentralwalze **2** und der Planetwalzen **3** derart ausgelegt sind, dass sie auch Material richtungsgebunden in Flussrichtung **25** transportieren, wird das PLA stets von einem Walzensystem über die Zwischenräume **17** zum nächsten Walzensystem befördert.

[0065] In den ersten Bereichen sind die Verzahnungen im Getriebesystem mit engen Toleranzen versehen, um Pansch- und Schöpfverluste zu minimieren. Die Zahnspalte zwischen den Verzahnungen **36** sind vorzugsweise und abhängig vom Durchmesser der zentralen Walze **2** im Verhältnis von etwa 1 : 1000 gewählt. Die so eng gewählten Spaltmaße erfüllen einen weiteren Zweck. Sie schaffen sehr große und dünne Oberflächen des Eintragsgutes. Diese folienartig vorstellbaren Oberflächen können so thermisch leicht beeinflußt werden und leicht entgasen. Diese geometrisch derartig knapp bemessenen Hohlräume,

wie der erste Zwischenraum zwischen Walzen und Gehäusewand, bedingen eine Zuführung der Lactidmischung an mehreren Orten im Umfang des Extrudergehäuses **29** in der explosionsgeschützten Zone **5**. So wird schon in diesem ersten Segment **35** intensiv gemischt und homogenisiert.

[0066] Im ersten und auch im folgenden Segment **35** entstehen in der Anlage brennbare Gase. Diese werden durch sogenannte Gasabzüge **6**, welche vorteilhafterweise über den Umfang des Segments **35** und in Längserstreckung im Gehäuse des PWE verteilt sind, sicher abgeführt. Zusätzlich werden zur Sicherung eines gefahrlosen Betriebes mindestens die ersten Segmente **35**, in der Regel zwei, explosionsgeschützt ausgeführt.

[0067] An den ersten Segmenten schließen sich weitere Segmente **35** an. Sie dienen mehreren und auch unterschiedlichen Zwecken. Dazu sind die Spaltmaße zwischen den Verzahnungen **36** der zunehmenden Viskosität des Einsatzmaterials entsprechend auf ein Verhältnis von ca. 1 : 500 vergrößert. Mit zunehmender Viskosität wächst im System der Grad innerer Reibung. Diese darf nicht zu übermäßiger Erwärmung führen. Wenn diese entstehende Reibungswärme nicht gleichmäßig verteilt würde, könnten chemische Reaktionen zumindest in Bereichen ungleich schnell ablaufen. Ein solches Verhalten ist unerwünscht und zu vermeiden. In diesen Segmenten läuft der sogenannte Ringöffnungsprozeß innerhalb von etwa 3 bis 15 Minuten ab. Die exakte Reaktionsdauer ist von den eingesetzten Katalysatoren **27** abhängig. Dieser Ringöffnungsprozeß ist reversibel, d.h. er muß gezielt abgebrochen werden. Das geschieht durch Zugabe von Neutralisatoren **30**, die den Katalysator **27** binden. In den Segmenten **35** oder zwischen den einzelnen Segmenten **35** sind Zwischenräume **17** als Beruhigungszonen angeordnet. In diesen befinden sich eine Sensorik zur Datengewinnung **16** zur Messung von Temperatur und Druck sowie Anschlüsse zur Kühlung oder Heizung sowie Anschlüsse als Zuführung **15** von Additiven **26**.

[0068] Die Anzahl der Segmente **35** in diesem Bereich des PWE richtet sich auch nach der Art der Additive **26** und deren Anteilsmengen am Gesamtvolumen. Erstmals wird Katalysator **27** erst in den ersten Segmenten **35** des PWE feindosiert zugegeben.

[0069] Das letzte Segment **35** dient vor allem der Harmonisierung des Laktids. In ihm oder im Zwischenraum **17** vor ihm, ist die Ringöffnungsreaktion beendet. Das Produkt wird stabilisiert. Das geschieht vor allem mittels Kühlung in den Zonen **33** und **34** um den Zwischenraum **17** und um dieses letzte Segment **35**. Diesem letzten Segment **35** nachgeordnet ist eine Dosiereinrichtung **23**. Sie sammelt die austretenden Einzelstränge und führt sie einer geeigneten Weiterverarbeitung **21** oder Lagerung **22** zu.

[0070] Die Zwischenräume **17** sind auch für die Steuerung des Prozessablaufs und die Beeinflussung der Produktqualität erforderlich. Es werden an diesen Orten Prozessdaten für die Steuerung abgeleitet und erwünschte zusätzliche Materialkomponenten beigefügt. Die Zwischenräume **17** dienen als Kompressions- und Dekompressionszonen. Darüber hinaus sind die Zwischenräume derartig strukturiert und unterteilt, dass einzelne Segmente der Zwischenräume höchst präzise temperiert werden können. Die Steuerung der Temperierung erfolgt über eine Prozesssteuerung. Diese Steuerung ermöglicht eine gezielte Heizung oder Kühlung einzelner Zwischenraumsegmente in programmierter Abfolge.

[0071] Bei einem Planetwalzenextruder **1** laufen mehrere Achsen um. Deren Dimensionen erlauben ihren Einsatz zur Kühlung des Reaktionsraumes. Gleichzeitig verlängern sich durch die vielfach strukturierten Einbauten die Wege und Reaktionszeiten im Reaktionsraum. Press- und Scherkräfte werden so erheblich reduziert.

[0072] Zur Sicherung der gewählten Produktqualität können ein oder mehrere Planetwalzenextruder **1**, aneinandergereiht eingesetzt werden. Mittels dieser Technik können alle erforderlichen Prozessparameter detailliert gewählt und eingestellt werden, wie beispielsweise die Anordnung von Kompressions- und Dekompressionszonen. Der exakt gesteuerte Gasabzug **6** der entstehenden explosions- und brandgefährdenden Gase mittels einer Absaugpumpe **7** gewährleistet die nötige Prozesssicherheit. Von größter Wichtigkeit und prozessbestimmend ist die Steuerung der Verweilzeit des Reaktionsgutes im Planetwalzenextruder **1**. So ist eine gesteuerte Verlängerung der Verweilzeit auf das 10 bis 15-fache bisher üblicher Verweilzeiten zwischen integrierten Kühl- und Temperierzonen qualitätsbestimmend. Der Polymerisationsprozess erfolgt zumindest in Teilbereichen der Anlagen zeit- und raumversetzt. Mit der speziellen Auslegung der Anlage wird diesen Bedingungen entsprochen. Diese hochflexible Variierbarkeit der Prozessbedingungen ermöglicht erst die erfindungsgemäße qualitätsgerechte Herstellung von PLA.

[0073] Der Temperatur- und Scherempfindlichkeit kann durch geeignete mehrstufige Kühlung **10** und größerer innerer Transportflächen der vielen Planetwalzen **3** mit geringeren spezifischen Pressdrücken und Reibung entsprochen werden. Aufgrund der längeren Wege im Planetwalzenextruder **1** und der somit verlängerten Verweilzeit und der deutlich größeren inneren Oberflächen ist eine schnellere und bessere Abtrennung von Restmonomeren erreichbar. In einem PWE ergeben sich geometrisch deutlich mehr Orte der Entnahme der Restmonomere. Eine Vielzahl der Entnahmemöglichkeiten ermöglicht eine sehr sanfte Entnahme von Monomeren, vor allem de-

ren sehr gründliche Entfernung. Dazu ist in jedem Segment und jeder Zone mindestens ein Abzug vorgesehen.

[0074] Das entstandene Produkt kann, falls erwünscht, sofort beispielsweise mittels einer Pumpe **19** weiteren Nachfolgeprozessen zugeführt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, mittels gekühlter Scheren eine Zerkleinerung **20** herbeizuführen und die geschnipselten Stücke einer Lagerung **22** zuzuführen.

[0075] Diese Art der Produktion gewährleistet eine kontinuierliche Produktqualität und Überwachung. Insbesondere eine qualifizierte kontinuierliche Temperatursteuerung in der Verbindung mit einem Vorreaktor vor dem Extruder sichert kontinuierlich hohe Produktqualität. Der Planetwalzenextruder **1** und der Vorratsbehälter **24** für die Lactidmischung sind explosionsgeschützt auszuführen, da die entstehenden brennbaren und explosiven Gase qualifiziert separiert und abgeführt werden müssen. Eine Schutzgasglocke aus Inertgas (CO2, N2 oder Ar) erhöht die Verfahrenssicherheit.

[0076] Die gesamte Anlage mit allen vor- und nachgeordneten Bauteilen wird einer üblichen Steuerung gesteuert. Diese Prozeßsteuerung erfaßt alle prozeßrelevanten Daten mit der nötigen Geschwindigkeit, wertet sie aus und steuert entsprechend des Programms die Details des Fertigungsregimes. Dementsprechend sind alle Steuereinheiten, wie Thermometer, Manometer, Förderpumpen und Ventile, für eine digitale Steuerung ausgelegt. Auf einem zentralen Display werden alle relevanten Prozeßdaten aussagesicher angezeigt. Die vorteilhafterweise visualisierte Darstellung der Prozeßabläufe, Daten und Parameter erleichtert das Verständnis für diese Technologie und erhöht die Bediensicherheit.

[0077] Die Umstellzeiten bei einem Derivatwechsel werden mit der hier beschriebenen kontinuierlichen Verfahrensweise erheblich verkürzt und es lassen sich wirtschaftlich auch wesentlich kleinere Losgrößen produzieren als im Bulk-Verfahren, bei dem bereits im Vorratsbehälter **24** Katalysatoren zugegeben werden müssen. Durch seine spezielle inneren Geometrien sowie des Zuwachses an inneren Oberflächen und der Vielzahl umlaufender Planetwalzen verlängert sich die Verweilzeit und das Material wird sanfter verarbeitet.

Bezugszeichenliste

1 Planetwalzenextruder (PWA)

2 Zentralwalze

3 Planetwalzen

4 Antrieb der zentralen Walze

5 explosionsgeschützte Zone

6 Gasabzug

7 Absaugpumpe

8 Weiterverwertung oder Entsorgung des Gases

9 Heizung der zentralen Walze und Temperierung

10 Kühlung der zentralen Walze und Temperierung

11 Vorratsbehälter D- Lactid

12 Vorratsbehälter L- Lactid

13 Vorratsbehälter Katalysator

14 Umhausung

15 Zuführung von Additiven

16 Sensorik zur Datengewinnung

17 Zwischenraum

18 Austrittsöffnung

19 Pumpe

20 Zerkleinerung mit Kühlung (Schere)

21 Weiterverarbeitung

22 Lagerung (Granulat)

23 Dosiereinrichtung

24 Vorratsbehälter mit Lactidmischung

25 Flussrichtung von Material

26 Additive

27 Katalysator

28 erster Zwischenraum zwischen Walzen und Gehäusewand

29 Extrudergehäuse

30 Neutralisator

31 Zuführleitung für Lactidmischung

32 Spalte

33 Zonen in Längsrichtung

34 Zonen im Umfang

35 Segment

36 Verzahnung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polylactid (PLA) aus einer Lactidmischung mittels Polymerisation, bei dem die zu verarbeitende Lactidmischung in einen Extruder eingeleitet, mit mindestens einem Katalysator versetzt und das fertige PLA am Ende entnommen wird, **dadurch gekennzeichnet**, dass

- die Lactidmischung mehrere Segmente (35) eines modular aufgebauten Planetwalzenextruders (1) kontinuierlich durchläuft, wobei in den Segmenten (35) Messungen und eine gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder (1) ablaufenden Reaktionsverlaufes derart erfolgt, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist und in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Druckwerte der Druck über einen steuerbaren Gasabzug und/oder eine steuerbare Extrudergeschwindigkeit und/oder eine statische Veränderbarkeit der Planetwalzen und/oder eine veränderbare Dosiergeschwindigkeit der Lactidmischung und/oder ein veränderbares Mischungsverhältnis der Lactidmischung einstellbar ist,
- mindestens in einem Teilbereich des Planetwalzenextruders (1) in einer explosionsgeschützten Zone (5) ein Gasabzug (6) von feuergefährlichem Gas erfolgt,
- eine Zuführung von mindestens einem Katalysator (27) während des Wälzprozesses direkt in den Planetwalzenextruder (1) erfolgt,
- eine Zuführung von Additiven (26) zur Beeinflussung der Endeigenschaften während des Wälzprozesses direkt in den Planetwalzenextruder erfolgt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lactidmischung in Längsrichtung des Planetwalzenextruders (1) mehrere Zonen (33) eines Segmentes (35) des Planetwalzenextruders (1) durchläuft und in den Zonen eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder (1) ablaufenden Reaktionsverlaufes derart erfolgt, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist und/oder der Druck über einen steuerbaren Gasabzug (6) und/oder eine veränderte Dimensionierung der Planetwalzen (3) einstellbar ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, dass die Lactidmischung im Umfang des Planetwalzenextruders (1) mehrere Zonen (34) eines Segmentes (35) des Planetwalzenextruders (1) durchläuft und in den Zonen (34) eine Messung und gezielte Steuerung des im Planetwalzenextruder (1) ablaufenden Reaktionsverlaufes derart erfolgt, dass in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Temperaturwerte die Temperatur mittels einer Heizung und/oder Kühlung einstellbar ist und/oder in Abhängigkeit über Sensoren zu prüfender Druckwerte der Druck über einen steuerbaren Gasabzug (6) einstellbar ist.

4. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 3, **dadurch gekennzeichnet**, dass nach der Zuführung des Katalysators (27) als Additive (26) zur Beeinflussung der Endeigenschaften Farbe und/oder Füllstoffe zugesetzt werden.

5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, **dadurch gekennzeichnet**, dass eine Zuführung eines Neutralisators (30) gegen Prozessende direkt in den Planetwalzenextruder (1) erfolgt.

6. Anlage zur Durchführung eines Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 5 mit folgenden Merkmalen:
- mindestens ein Vorratsbehälter (24) mit einer Lactidmischung ist über eine Zuführleitung (31) mit dem Planetwalzenextruder (1) verbunden,
- der Planetwalzenextruder (1) ist derart modular aufgebaut, dass er in mehrere Segmente (35) mit jeweils mehreren um eine Zentralwalze (2) umlaufenden Planetwalzen (3) unterteilt ist, wobei sich zwischen den einzelnen Segmenten (35) Zwischenräume (17) und zwischen den Planetwalzen (3) und dem Extrudergehäuse (31) sowie zwischen den Planetwalzen (3) und der Zentralwalze (2) jeweils Spalten (32) befinden, in die wahlweise mindestens eine Zuführung für Katalysator (27) und mindestens eine Zuführung (15) von Additiven (26) und mindestens eine Zuführung von Neutralisator (30) und mindestens ein Gasabzug (6) für feuergefährliches Gas münden,
- in Flussrichtung (25) des zu behandelnden Materials vergrößern sich die Spalten (32) von Segment (35) zu Segment (35) in Abhängigkeit der zu erwartenden Konsistenz des zu transportierenden Materials,
- mindestens ein Teilbereich des Planetwalzenextruders (1) weist eine explosionsgeschützte Zone (5) auf, aus der ein Gasabzug (6) von feuergefährlichem Gas aus den Zwischenräumen (17) und/oder den Spalten (32) erfolgt,
- am und/oder im Planetwalzenextruder (1) ist in jedem der Segmente (35) jeweils eine Sensorik (16) zur Datengewinnung angeordnet, wobei
- eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten ermöglicht eine Beeinflussung der Temperatur im Planetwalzenextruder (1) derart, dass mittels einer Heizung (9) und/oder Kühlung (19) die Temperatur in den Segmenten (35) des Planetwalzenextruders (1) einstellbar ist, und
- eine Sensorik zur Prüfung von Druckwerten ermöglicht eine Beeinflussung des Druckes im Planetwalzenextruder (1) derart, dass mittels einer steuerbaren Gasabsaugung und/oder einer steuerbaren Extrudergeschwindigkeit und/oder einer statischen Veränderbarkeit der Planetwalzen (3) und/oder einer veränderbaren Dosiergeschwindigkeit der Lactidmischung und/oder einem veränderbaren Mischungsverhältnis der Lactidmischung der Druck in den Segmenten (35) des Planetwalzenextruder (1) variabel einstellbar ist,
- der Planetwalzenextruder ist flüssigkeits- und gasdicht ausgebildet,
- das entstandene Polylactid ist aus einer Austrittsöffnung (18) entnehmbar.

7. Anlage nach Anspruch 6, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eines der Segmente (35) in Längsrichtung des Planetwalzenextruders (1) in

mehrere Zonen (33) unterteilt und in jeder Zone (33) eine Sensorik (16) zur Datengewinnung angeordnet ist, wobei
- eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten eine Beeinflussung der Temperatur derart ermöglicht, dass mittels einer Heizung (9) und/oder Kühlung (19) die Temperatur in den einzelnen Zonen (33) einstellbar ist, und
- eine Sensorik zur Prüfung von Druckwerten eine Beeinflussung des Druckes derart ermöglicht, dass mittels eines steuerbaren Gasabzuges (6) und/oder einer statischen Veränderbarkeit der Planetwalzen (3) der Druck in den Segmenten (35) des Planetwalzenextruder (1) variabel einstellbar ist.

8. Anlage nach Anspruch 6 und 7, **dadurch gekennzeichnet**, dass mindestens eines der Segmente (35) im Umfang des Planetwalzenextruders (1) in mehrere Zonen (34) unterteilt und in jeder Zone (34) eine Sensorik (16) zur Datengewinnung angeordnet ist, wobei
- eine Sensorik zur Prüfung von Temperaturwerten eine Beeinflussung der Temperatur derart ermöglicht, dass mittels einer Heizung (9) und/oder Kühlung (19) die Temperatur in den einzelnen Zonen (33) einstellbar ist, und
- eine Sensorik zur Prüfung von Druckwerten eine Beeinflussung des Druckes derart ermöglicht, dass mittels eines steuerbaren Gasabzuges (6) der Druck in den Zonen (34) des Planetwalzenextruder (1) variabel einstellbar ist,

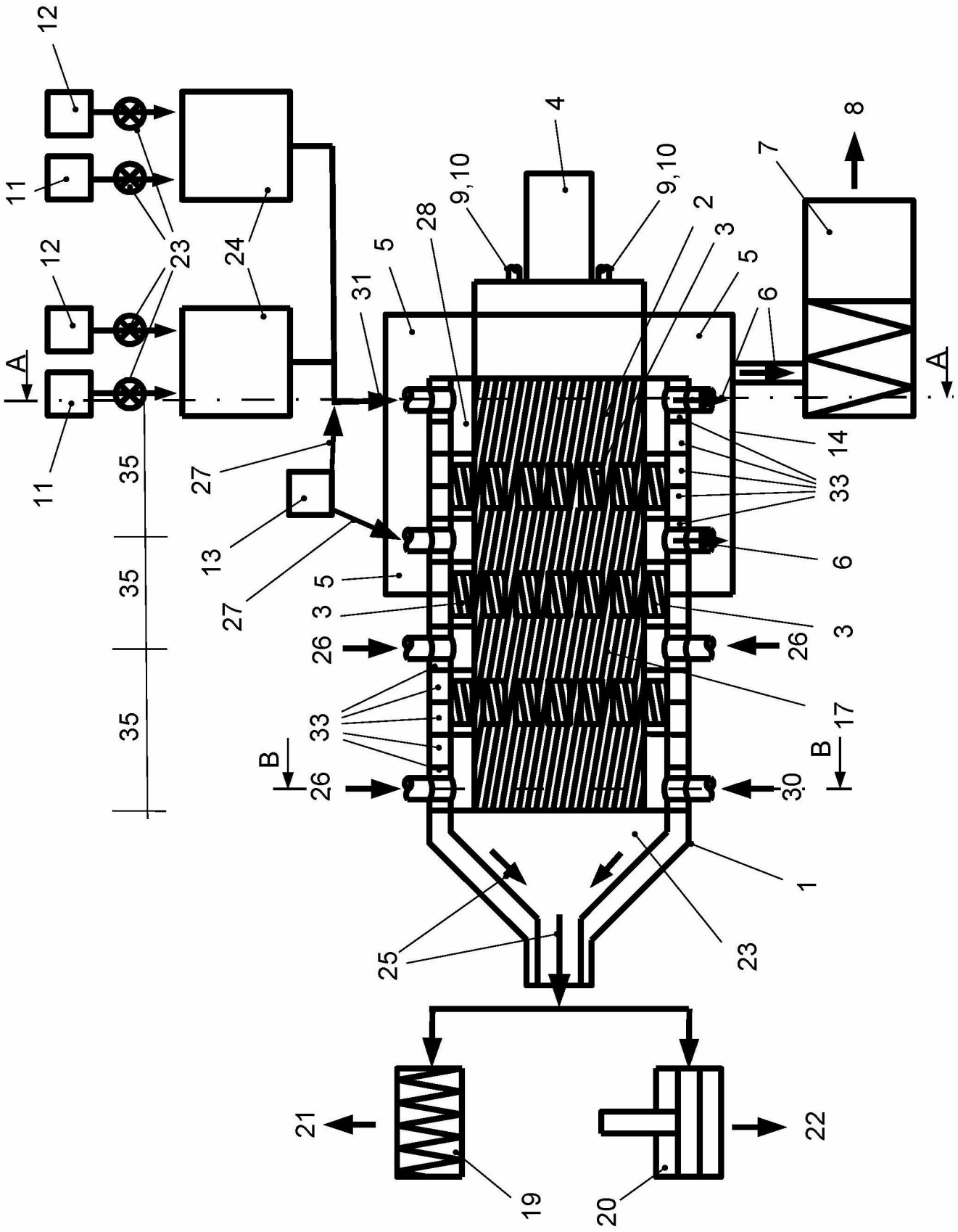
9. Anlage nach Anspruch 6 bis 8, **dadurch gekennzeichnet**, dass die explosionsgeschützte Zone (5) durch eine Umhausung (14) gebildet wird.

10. Anlage nach einem der Ansprüche 6 bis 9, **dadurch gekennzeichnet**, dass innerhalb der explosionsgeschützten Zone (5) alle enthaltenen Komponenten explosionsgeschützt ausgeführt sind.

Es folgen 4 Seiten Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

Fig. 1



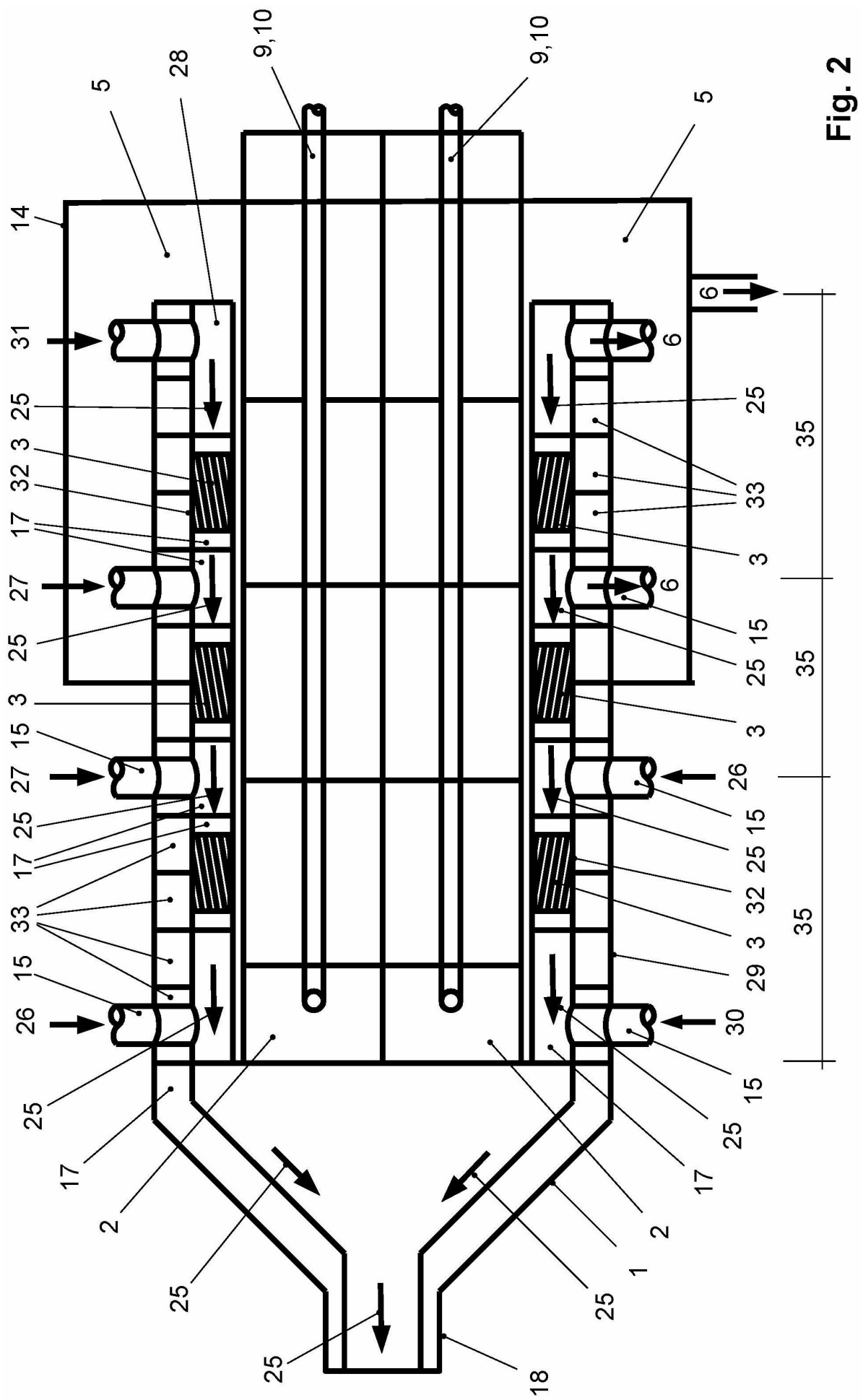

9,10
9,10
5
28
5
14
31
25
3
32
17
27
25
3
15
27
25
17
33
15
26
25
17
2
25
25
18
25
1
2
17
25
15
30
29
3
32
25
15
26
3
25
15
6
6
6
25
33
3
35
35
35

Fig. 2

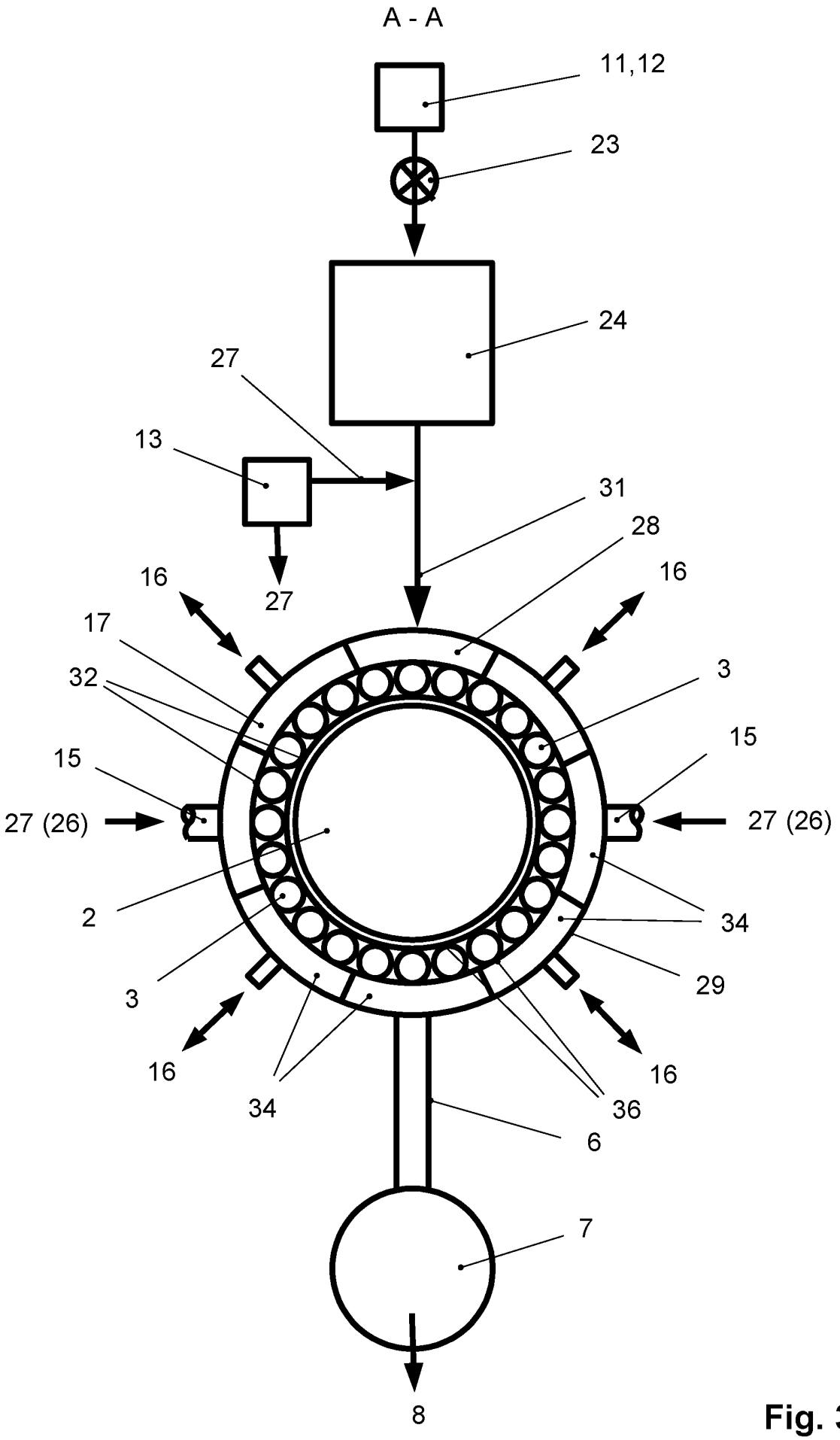

A - A
11,12
23
24
27
13
31
28
16
16
27
17
32
3
15
15
27 (26)
27 (26)
2
34
3
29
16
16
34
36
6
7
8

Fig. 3

B - B

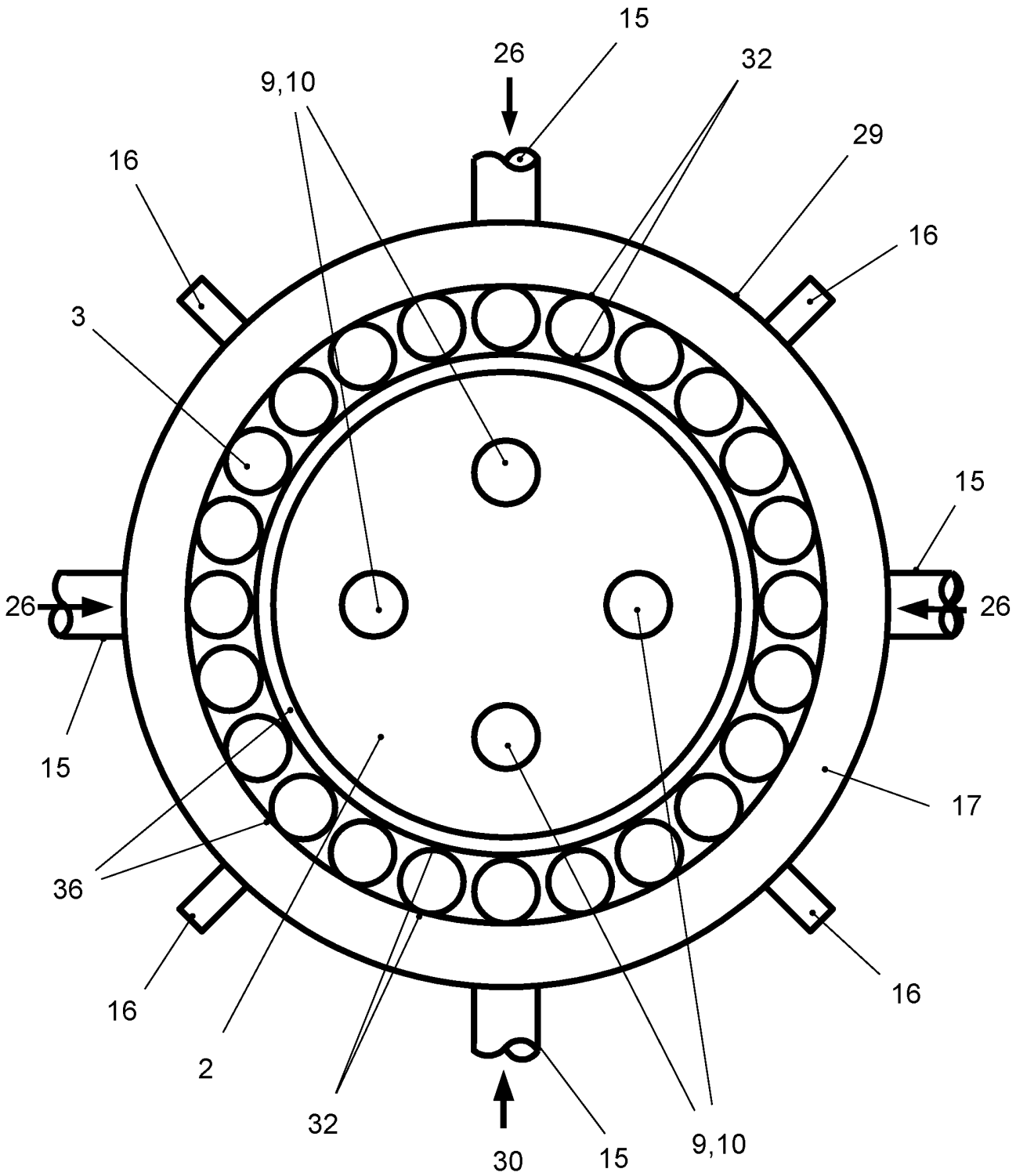


Fig. 4