



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2004 029 935 B4 2007.08.09**

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2004 029 935.8**
 (22) Anmeldetag: **21.06.2004**
 (43) Offenlegungstag: **12.01.2006**
 (45) Veröffentlichungstag
 der Patenterteilung: **09.08.2007**

(51) Int Cl.⁸: **C08G 69/26 (2006.01)**
C08L 77/00 (2006.01)

Innerhalb von drei 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. 2 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**PE Polymer Engineering GmbH & Co Forschungs
 KG, 07407 Rudolstadt, DE**

(74) Vertreter:
**Patentanwälte Wallach, Koch & Partner, 80339
 München**

(72) Erfinder:
**Morgenstern, Gunda, Dr., 07318 Saalfeld, DE;
 Wiltzer, Karlheinz, 07422 Bad Blankenburg, DE;
 Lausmann, Peter, 07407 Rudolstadt, DE**

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht
 gezogene Druckschriften:
US 50 98 940 A
US 48 31 108 A
EP 06 93 515 B1

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden mit Schmelzpunkten oberhalb von 265 C**

(57) Hauptanspruch: Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden mit Schmelzpunkten von mehr als 265°C, bei dem in einem mehrstufigen und kontinuierlich geführten Verfahren teilaromatische und teilkristalline Polyamide folgender chemischer Systeme mit definierten Molprozenten der Einzelkomponenten in der Polymersynthese hergestellt werden:

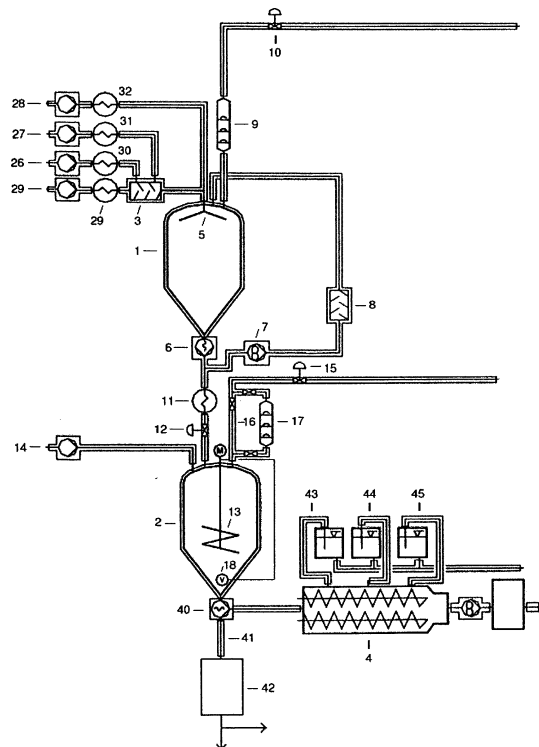
25 bis 50 Mol% aromatische Dicarbonsäuren, die sich von Terephthalsäure ableiten

25 bis 49,5 Mol% aliphatische Diamine, die sich von Hexamethyldiamin ableiten oder cycloaliphatische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen, und

0,5–25 Mol% aromatische Diamine oder cyclische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen,

wobei die Summe aller polymerbildenden Komponenten eine Zusammensetzung von 100 Mol% ergibt und ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Aminen und Carboxylsäuren besteht,

wobei der Polykondensationsverlauf in den einzelnen Reaktionsstufen über das spezifische viskoelastische Schmelzefließverhalten in Abhängigkeit von dem aromatischen Gehalt des chemischen Systems unter den technologischen Prozessparametern gesteuert wird und die Schmelze vom Ausgang des ersten Reaktors in einen zweiten Reaktor eingeleitet wird, in dem die Polykondensation...



Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden mit Schmelzpunkten von mehr als 265°C der im Oberbegriff des Anspruchs 1 genannten Art.

[0002] Es ist bekannt, dass das Einbringen von aromatischen Molekülen in Polyamide (z.B. PA 6T) die Schmelzetemperaturen und die thermische Beständigkeit gegenüber den aliphatischen Polyamiden (z.B. PA 6, PA 66) erhöht.

[0003] Für viele technische Einsatzgebiete sind solche Polyamide mit Schmelzetemperaturen oberhalb von 265°C und mit erhöhter thermischer Beständigkeit sehr interessant.

[0004] Die Verfahren zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden werden besonders durch die strukturbedingten hohen Schmelzeviskositäten geprägt, die auf der kettenversteifenden Wirkung des aromatischen Anteiles beruhen.

[0005] In Abhängigkeit von den aromatischen und auch kristallinen Anteilen in der Schmelze können die Schmelzeviskositäten und die Schmelzpunkttemperaturen extrem ansteigen.

[0006] Die Herstellungs- und Verarbeitungsfenster wiederum werden durch die Temperatur stark eingeschränkt, da Schmelzpunkt- und Zersetzungstemperaturen von teilaromatischen Polyamiden oft dicht beieinander liegen.

[0007] Durch die hohen Anforderungen an die technologische Prozessführung des Polykondensationsprozesses und die Reaktorgestaltung zur Herstellung von teilaromatischen Polyamiden sind neue Lösungen bezüglich der Copolyamide selbst und für deren Verfahren – insbesondere für sehr hochschmelzende teilaromatische Polyamide – zu erfinden.

[0008] Batch-Technologien zur Herstellung solcher teilaromatischer Produkte bieten den Vorteil, dass die Produktzusammensetzung definiert gesteuert und beherrscht werden kann. Jedoch überwiegt der Nachteil, dass zum vollständigen Austrag der Schmelze aus dem Reaktor nur geringe mittlere Molmassen im Polymer eingestellt werden können. Ebenso lassen sich durch die Diskontinuität der Chargenprozesse qualitative Schwankungen im Polykondensat – insbesondere in dem angestrebten Durchschnittspolymerisationsgrad und in der Molmasseverteilung – nicht vermeiden.

[0009] Aus der EP 410 649 A1 und der US 4 963 646 sind zweistufig geführte Polykondensationsprozesse bekannt, die eine niedrige Viskosität in der Schmelze anstreben. Es schließen sich Nachkon-

densationen in der Schmelze in Einschnecken- oder Doppelschneckenextrudern an. Prinzipiell wird hierbei davon ausgegangen, dass in einer Batch-Stufe ein niedrigviskoses Präpolymerisat hergestellt wird, das in einem Extruder zum Endkondensat überführt wird.

[0010] Das Verfahren nach der EP 410 649 A1 ist ein Batch-Prozess zur Herstellung dicarboxyl-terminierter, niedrigviskoser Polyamide, denen in einem Extruder äquimolare Mengen an Diamin zugesetzt werden. Die in dem Extruder ablaufende Kondensationsreaktion und die Abführung des Kondensates wird über eine Kompressions- und anschließende Dekompressionsstufe im Extruder gesteuert. Das hochmolekulare Produkt wird unter Druck aus dem Extruder ausgetragen.

[0011] Ein ähnlicher Verfahrensablauf wird in dem Patent US 4 963 646 beschrieben. Allerdings werden hier gesondert dicarboxyl-terminierte und diamin-terminierte Präpolymere erzeugt, die zur weiteren Polykondensation in einen Entgasungsextruder gebracht werden.

[0012] Bei diesen bekannten Batch-Verfahren werden die Probleme einer hochviskosen Schmelzeförderung durch die Herstellung von Präpolymeren in Batchsystemen umgangen. Die genaue Einhaltung der Stöchiometrie bei der Zuführung der Komponenten in den Extruder ist problembehaftet und führt zu unerwünschten Qualitätsunterschieden des Produktes.

[0013] Die EP 0 693 515 B1 beschreibt, wie in mehrstufig hintereinander in einem einzigen Reaktor ablaufenden Chargenprozessen Vorkondensate von teilaromatischen teilkristallinen oder amorphen Polyamiden hergestellt werden können. Dieses Verfahren soll die Nachteile von einzeln geführten Chargenprozessen mit Dosierung von Komponenten in den Extruder hinsichtlich der stöchiometrischen Einstellungen zwischen den Komponenten ausgleichen. Die mehrstufigen Chargenprozesse werden über folgende Stufen in zwei bis drei Reaktoren gefahren: Salzbildungsphase aus Diaminen und Dicarbonsäuren in wässrigen Lösungen bei relativ niedrigen Temperaturen und hohen Drücken, Überführungsphase zum Austrag der aufkonzentrierten Salzlösung in einen weiteren Reaktor, Reaktionsphase zur Umsetzung in Vorkondensate bei erhöhten Temperaturen und definierten Wasserdampfpartialdrücken, stationäre Phase zur Einstellung von Temperatur und Wasserdampfdruck auf die Endreaktion und die Austragsphase, bei der die Schmelze in einen Zyklon eingesprüht wird. Die hergestellten, stückigen und noch niedrigviskosen Präpolymerisate sollen im Anschluss weiter aufkondensiert werden, wobei die Verfahrensweise zur Aufkondensation nicht beschrieben wird.

[0014] Teilaromatische teilkristalline und amorphe Copolyamide, die vorzugsweise aus Systemen mit Caprolactam, Hexamethyldiamin und Terephthalsäure oder Adipinsäure, Hexamethyldiamin und Terephthalsäure hergestellt werden, sind in den Patenten EP 327 979 A1 und EP 299 444 A2 beschrieben. Diese Polyamide werden jedoch hinsichtlich ihrer erreichten Zähigkeit noch schlecht bewertet.

[0015] Wie den EP 310 752 A2, EP 121 984 A2, EP 291 096 A2, DE 42 34 710 A1 oder DE 195 04 058 A1 zu entnehmen ist, wurde durch Zusätze – vorrangig durch Zugabe von Isophthalsäure und Kombinationen mit Füll- und Zuschlagstoffen – versucht, die mechanischen Eigenschaften durch eine veränderte innere Struktur der Polymere weiter zu verbessern. Hierbei soll neben den sehr guten thermischen Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt von mehr als 265°C) der teilaromatischen Polyamide ein höherer Glasübergangspunkt (oberhalb von 80°C), eine höhere Wärmeformbeständigkeit – vor allem unter Belastung, ein höherer Kristallinitätsgrad und eine geringere Wasseraufnahme erreicht werden.

[0016] Zugaben von Isophthalsäure führen dazu, dass die Molekülstruktur der Polymeren sterisch so verändert wird, dass gewinkelte Molekülstrukturen entstehen. In der Folge steigt der Glasumwandlungspunkt T_g (Temperatur, bei der die Beweglichkeit der Moleküle in der Masse gegeben ist) der Polymeren an. Es besteht jedoch die Gefahr, dass der Kristallinitätsgrad stark sinkt oder keine kristalline Strukturen mehr aufgebaut werden.

[0017] Mit Erhöhung des Glasumwandlungspunktes erhöhen sich auch die Schmelzpunkte der kristallinen, teilaromatischen Polymeren. Bei einem T_g -Punkt von 140°C liegen die Schmelzpunkte der teilaromatischen Polyamide nahe bei bzw. oberhalb von 345°C. Im Schmelze-Herstellungsverfahren führen deshalb die eingestellten Produktregime-Temperaturen zu einer thermischen Schädigung bzw. Zersetzung des Polyamides.

[0018] Die DE 42 34 710 A1 beschreibt zu den möglichen Rezepturen für die teilaromatischen Polyamide mit vorzugsweise Isophthalsäureanteilen ein Verfahren, durch das die Triamingehalte kleiner 0,5Gew.%, vorzugsweise kleiner 0,3Gew.% gehalten werden können.

[0019] Triamine bilden sich aus der eingesetzten Aminkomponente Hexamethyldiamin in Abhängigkeit von Temperatur und Verweilzeit. Diese Triamine führen zu Problemen während des Herstellungsprozesses und zu einer Verschlechterung der Produktqualität. Es wird daher auf verfahrenstechnisch bekannte Aspekte einer schnellen Einstellung der Reaktionstemperatur und kürzest mögliche Verweilzeiten unter Temperatur zurückgegriffen.

[0020] Die Ausgangsmonomeren werden dazu als 30%ige bis 70%ige wässrige Lösungen angesetzt und unter einem Druck von 1 bis 10 bar innerhalb von 60 Sekunden auf Temperaturen von 280–330°C gebracht. Die so entstandenen Präpolymere werden in eine Reaktionszone mit Temperaturen oberhalb der Schmelztemperatur (280–330°C) gebracht und bei Verweilzeiten von 5 bis 30 min. durch einen kontinuierlichen Wasserdampfentzug polykondensiert. Die mit dem entgasten Wasserdampf entzogenen Diamine werden zurückgeleitet.

[0021] Die kurzen, definierten Verweilzeiten sind sowohl für die Aufheizung der Rohstoffgemische als auch für die gesamte Reaktionsführung und die Wasserverdampfung zu realisieren. Dieses Verfahren verlangt daher eine sehr komplexe und aufwendige Steuerung der extrem schnell aufeinander folgenden Reaktionsstufen. Eine Lösung dieser Probleme ist technisch nicht gegeben; es wird sicherlich nur unter Laborbedingungen möglich sein.

[0022] Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren der eingangs genannten Art zu schaffen, das die kontinuierliche Herstellung von Polyamiden mit aromatischen Anteilen, hoher Kristallinität und mit Schmelzpunkten oberhalb von 265°C ermöglicht.

[0023] Diese Aufgabe wird durch die im Patentanspruch 1 angegebenen Merkmale gelöst.

[0024] Vorteilhafte Ausgestaltungen und Weiterbildungen der Erfindung ergeben sich aus den Unteransprüchen.

[0025] Erfindungsgemäß wird die chemische Zusammensetzung der teilaromatischen Polyamide so ausgewählt, dass teilaromatische Polyamide mit Schmelzpunkten von zumindest 265°C und Glasübergangstemperaturen von zumindest 90°C hergestellt werden, wobei in der mehrstufigen Verfahrenstechnologie die Polykondensation kontinuierlich durchgeführt wird und der Polykondensationsprozess in den einzelnen Verfahrensstufen nach systemspezifischen Parametern gesteuert wird. Hierbei werden Reaktionstemperaturen von mehr als 340°C in der Schmelze vermieden, und die Vorrichtungen sind als Kaskade angeordnet, so dass sich eine mehrstufige Verfahrenstechnologie ergibt, wobei ein gesteuerter Eintrag von Schubspannung in die Schmelzsuspension durchgeführt wird.

[0026] Die teilaromatischen, teilkristallinen Polyamide werden in folgenden Molprozenten zur Polymersynthese eingesetzt, wobei die Summe aller polymerbildenden Komponenten einer Zusammensetzung 100 Mol% ergibt und ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Aminen und Carboxylsäuren bestehen muss:

25 bis 50 Mol% aromatische Dicarbonsäuren, die sich von Terephthalsäure ableiten, 25 bis 49,5 Mol% aliphatische Diamine, die sich von Hexamethyldiamin ableiten oder cycloaliphatische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen, und 0,5–25 Mol% aromatische Diamine oder cyclische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen.

[0027] Da hierbei keine Isophthalsäure eingesetzt wird, die zu einem amorphen Produkt führen würde, ergibt sich immer ein teilkristallines Produkt.

[0028] Gemäß einer weiteren Ausgestaltung der Erfindung umfasst die Zusammensetzung weiterhin: 0 bis 25 Mol% aliphatische Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen und/oder 0–20 Mol% einer aromatischen Aminocaprinsäure mit mindestens 7 C-Atomen und/oder 0 bis 38 Mol% eines Monomeren aus der chemischen Gruppe der Lactame oder einer aliphatischen Aminocaprinsäure mit mindestens 6 C-Atomen.

[0029] Die Zusammensetzung kann weiterhin polykondensationsbeeinflussende Zusätze (Angaben in Gewichts%, da Zusatz in äquimolare Mengen an Ausgangskomponenten): 0–1,5 Gewichts% Stabilisatoren aus der Gruppe der Mono-/Dicarbonsäuren und/oder Mono/Diamine bezogen auf 100 Gewichts% an polymerbildenden Ausgangskomponenten, und 0–1,5 Gewichts% kristallisationssteuernde Additive bezogen auf 100 Ma% an polymerbildenden Ausgangskomponenten enthalten

[0030] Die Zusammensetzung enthält weiterhin vorzugsweise Wasser als Lösungs- oder Suspensionsmittel bei Reaktionsstart (Angaben in Gewichts%, da Zusatz in äquimolaren Mengen an Ausgangskomponenten) in einer Menge von 2–30 Gewichts% bezogen auf 100 Gewichts% an polymerbildenden Ausgangskomponenten

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausgestaltung des Verfahrens wird eine kontinuierliche Verfahrenstechnologie mit einer ersten und zweiten kontinuierlichen Druckstufe und gegebenenfalls einer Nachkondensation verwendet.

[0032] In der ersten kontinuierlichen Druckstufe erfolgt eine Homogenisierung der Ausgangskomponenten, eine definierte Wasserentgasung des Reaktionsgemisches und Bildung von Vorpolymerisaten in wasserhaltigen Schmelzen. Alle polymerbildenden Komponenten werden als wässrige Salzlösungen und/oder als Schmelze einschließlich von Zusätzen nach Gemischrezeptur über Vorwärmsysteme auf oberflächenvergrößernde Einbauten in einen ersten Reaktor eindosiert und die Homogenisierung der Ausgangskomponenten erfolgt über Zwangsmischeinrichtungen vor Eintritt in den Reaktor und während der Verweilzeit im ersten Reaktor. Die Schmelzefüh-

rung erfolgt vorzugsweise über oberflächenvergrößernde Einbauten im gesamten Reaktor.

[0033] Die Reaktionstemperaturen der einzelnen Komponenten werden in Abhängigkeit von dem chemischem System im Bereich von 180°C bis 260°C vor Eintritt in den ersten Reaktor eingestellt, und der Dampfdruck zum Einstellen von Polykondensat-schmelzen mit definiertem Wassergehalt wird vorgegeben. Dieser Dampfdruck wird überwiegend durch den Wasserdampf in dem Gasraum des ersten Reaktors erzeugt, da die anderen beteiligten gasförmigen Komponenten hinsichtlich ihres anteiligen Partialdruckes im Gasraum vernachlässigt werden können; ihr Anteil ist stabil niedrig.

[0034] Die Steuerung des Polykondensationsprozesses erfolgt über die Wasserentgasung unter definierten Dampfdruckvorgaben im Bereich von 6–50 bar im Reaktor, und die Vorgabe der Verweilzeit in Abhängigkeit von der Einstellung des chemischen Gleichgewichtes unter dem vorgegebenen Dampfdruck.

[0035] Die Schmelze wird nach Ablauf der Startphase kontinuierlich über Schmelzepumpen in einen zweiten Reaktor abgegeben, in dem eine Wasserentgasung aus der Schmelze und in Abhängigkeit von aromatischen Anteil des chemischen Ausgangssystems eine Steuerung von systemabhängigen Polykondensat-Gleichgewichten in der Schmelze nach vorgegebenen Schmelzeviskosität-Schergeschwindigkeit-Profilen erfolgt.

[0036] Hierbei ist ein Dosieren von weiteren Komponenten in den Reaktor möglich, z.B. von Amininen, Stabilisatoren, Kristallisationszusätzen, Additiven und dergleichen.

[0037] Die Reaktionstemperaturen für die Polykondensation werden systemabhängig im Bereich von 250°C bis 340°C eingestellt, wobei Sollwerte für die Einstellung von regelungstechnisch möglichen annähernd konstanten Drücken im Reaktorgasraum im Bereich von 0–30 bar zur Entgasung der wasserhaltigen Schmelze und Kondensation des Wasserdampfes vorgegeben werden.

[0038] In der zweiten Druckstufe erfolgt die Steuerung des Polykondensationsprozesses und des Polykondensatgleichgewichtes nach der systemabhängigen Entwicklung der dynamischen Schmelzeviskosität vorzugsweise und in Abhängigkeit vom aromatischen Anteil des chemischen Ausgangssystems unter Eintrag einer Schubspannung und dem Einstellen von unterschiedlichen Schergeschwindigkeiten über geeignete Vorrichtungen unter gleichzeitigem Austrag von Wasser über die Kondensationseinrichtungen.

[0039] Steuerungsmöglichkeiten sind hierbei durch das Schmelzefließverhalten, das über die dynamische Schmelzeviskosität der hochkondensierten, viskoelastischen Polymerschmelze bei Eintrag von Schubspannung in die Schmelze und damit von veränderten Schergeschwindigkeiten gemessen wird, und die Wasserentgasung aus der Schmelze über die Vorgabe eines definierten Dampfdruckes im Reaktor gegeben.

[0040] Durch den Eintrag einer Schub- oder Scherspannung in die Schmelze lassen sich in dem zweiten Reaktor Schmelzen mit hohem aromatischen Anteil verarbeiten, die ansonsten aufgrund ihrer hohen Viskosität und damit geringem Fließvermögen nicht oder nur unter großen Schwierigkeiten zu verarbeiten wären.

[0041] Auch hier wird der Dampfdruck überwiegend durch den Wasserdampf in dem Gasraum des Reaktors erzeugt, da die anderen beteiligten gasförmigen Komponenten hinsichtlich ihres anteiligen Partialdruckes im Gasraum vernachlässigt werden können.

[0042] Aus dem zweiten Reaktor erfolgt ein kontinuierlicher Austrag der hochkondensierten Schmelze zur Granulierung, Trocknung/Feststoffnachkondensation oder ein kontinuierlicher Austrag der Schmelze über Schmelzepumpen in einen dritten Reaktor zur weiteren Nachkondensation in der Schmelze.

[0043] Vorzugsweise erfolgt in dem Nachkondensator oder dritten Reaktor eine Wasserentgasung aus der Schmelze und eine Steuerung des Polykondensationsgrades anhand der Erhöhung der Schmelzeviskosität beim Austritt aus dem Reaktor.

[0044] In dem dritten Reaktor werden die Produkttemperaturen im Bereich von 280°C bis 340°C geregelt eingestellt, wobei eine Zwangsförderung der Schmelze durch Knetersysteme verwendet wird.

[0045] Die Nachkondensation wird vorzugsweise durch intensive Schmelzetrocknung im Vakuum oder mit Wasser klimatisiertem Stickstoff erreicht, wobei die relative Feuchte des Stickstoffes $\phi < 1$ beträgt.

[0046] Eine weitere Steuerung der Polykondensation kann über die Schmelzetrocknung und die sich einstellende, systemabhängige dynamische Schmelzeviskosität bei kleinem Geschwindigkeitsgefälle $D < 0,1$ l/s bei Austrag aus dem Nachkondensator erreicht werden.

[0047] Die hochkondensierte Schmelze kann aus dem Nachkondensator abgezogen und granuliert bzw. direkt weiterverarbeitet werden.

[0048] Ein Ausführungsbeispiel einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfah-

rens wird nachfolgend anhand der Zeichnung beschrieben.

[0049] Die in der Zeichnung dargestellte Ausführungsform der Vorrichtung umfasst einen ersten Reaktor **1**, einen zweiten Reaktor **2** und einen wahlweise vorgesehenen dritten Reaktor **3**.

[0050] Die polymerbildenden Komponenten des Gesamtsystems aus Diaminen und Dicarboxylsäuren werden vor Einsatz in der Polykondensation zunächst in wässriger Phase in das Salz überführt. Die Salzbildung sichert die Einstellung der notwendigen äquimolaren Verhältnisse zwischen den Reaktanten zu Beginn der Reaktion. Hierdurch werden die Ausgangskomponenten in eine für ein kontinuierliches Verfahren dosierbare flüssige und/oder suspendierte Form gebracht.

[0051] Dazu werden die festen Ausgangsstoffe in dem entsprechenden Verhältnis bzw. die schon vorgebildeten Salze in einen Lösebehälter/Suspendierbehälter gebracht. Die Wasserüberschussmengen richten sich nach den jeweiligen aromatischen, aliphatischen oder cyclischen Komponenten und können bis zu 100 Gewichts% bezogen auf 100 Gewichts% der Ausgangskomponenten in der Lösestufe betragen. Das zum Lösen bzw. Suspendieren der Ausgangskomponenten im Überschuss eingesetzte Wasser ist vor Beginn der polymerbildenden Reaktionen – systemabhängig bis auf Wassergehalte von 2 bis maximal 30 Ma% – aus dem System zu entfernen.

[0052] Aus Stabilitätsgründen ist das Aufkonzentrieren der Salzlösung/Salzsuspension nur soweit zu führen, dass keine Oligoamidbildung einsetzt.

[0053] Der Wassergehalt der aufkonzentrierten Lösung/Suspension wird über die Dampfdruck-Sollwertvorgabe eingestellt. Zum Zurückhalten von geringen, im aufsteigenden Dampf vorhandenen monomeren Komponenten wird der aufsteigende Dampf rektifiziert. Die dadurch abgetrennten monomeren Ausgangsprodukte werden dem Produktraum zurückgeführt.

[0054] Die Aufkonzentration ist vorzugsweise unter isothermen Bedingungen durchzuführen. Über den Sollwertbegrenzung des Systemdampfdruckes wird die auszutreibende Menge an Wasser und damit die erforderliche Konzentrationsstufe für die Aufkonzentration vorgegeben.

[0055] Monomere Ausgangsprodukte mit zwei funktionellen Gruppen, wie Aminocaprinsäuren oder Lactame, werden nicht in Lösungen/Suspensionen überführt, sondern ihr Einsatz erfolgt in schmelzflüssiger Form in das Mischsystem **3** der ersten Druckreaktionsstufe in dem ersten Reaktor **1**.

[0056] Die aufkonzentrierten Salzlösungen/Salzsuspensionen und alle weiteren polymerbildenden schmelzflüssigen Komponenten werden über getrennte Dosierleitungen **21–23** und Dosierpumpen **25–27** entsprechend der Rezeptur und der jeweils angesetzten getrennten oder gemeinsamen Salzlösungen kontinuierlich dem Mischsystem **3** zugeführt. Dabei durchlaufen die Einsatzprodukte die Vorwärm-systeme **29–31** und werden auf Reaktionstemperatur gebracht. Das auf Reaktionstemperatur eingestellte Gemisch wird unmittelbar und kontinuierlich auf die speziellen oberflächenvergrößernden Einbauten **5** in dem ersten Reaktor **1** geleitet.

[0057] Additive und/oder Reaktionshilfsmittel können über eine gesonderte Dosierpumpe **28** und ein Vorwärm-system **32** direkt auf die oberflächenvergrößernden Einbauten **5** des Reaktors **1** geleitet werden. Es kann jedoch auch eine Zuführung über das Mischsystem **3** erfolgen.

[0058] Für eine Homogenisierung der Schmelze, insbesondere von Schmelzen mit hohen aromatischen Anteilen bzw. niedrigen Wassergehalten, besteht am Austrag des ersten Reaktors **1** die Möglichkeit, über eine Austragspumpe **6** und gegebenenfalls einer weiteren Schmelzepumpe **7** eine Zirkulationsleitung und eine Zwangsmischkammer **8** Teilströme der niedermolekularen Schmelze auszuschleusen und dem ersten Reaktor **1** über dessen oberflächenvergrößernde Einbauten **5** erneut zuzuführen.

[0059] In dem ersten Reaktor **1** erfolgt unter adiabaten Prozessbedingungen bei konstantem geregelterm Druck im Gasraum eine kontinuierliche Polykondensation des Reaktionsgemisches zu niedermolekularen Polykondensaten.

[0060] Die Schmelzeführung im gesamten ersten Reaktor **1** wird über die oberflächenvergrößernden Einbauten **5** vorgenommen, um eine hohe Entgasungsrate zu realisieren.

[0061] Die Regelung der ersten Druckstufe in dem ersten Reaktor **1** wird anhand der für das jeweilige chemische System vorgegebenen Dampfdrücke im Bereich von 6–50 bar auf einen produktspezifischen Druck bei gleichzeitiger Entgasung der Schmelze über Dephlegmator/Rückflußkolonne **9** und eine Druckregelung **10** vorgenommen.

[0062] Der konkret einzustellende Dampfdruck in dem ersten Reaktor **1** ist abhängig von dem gewünschten bzw. notwendigen Polymerisationsgrad und Wassergehalt der Schmelze, die der zweiten Kondensationsstufe in Form des zweiten Reaktors **2** zugeführt wird. Der Dampfdruck der anderen Komponenten ist – relativ gesehen zum Dampfdruck des Wassers – gering und kann daher für die Steuerung des Wassergehaltes unberücksichtigt bleiben.

[0063] Der abgeführte Wasserdampf wird zweckmäßigerweise über eine Rektifiziereinrichtung, vorzugsweise über einen Dephlegmator **9**, von den wenigen, im aufsteigenden Dampf befindlichen monomeren Anteilen getrennt. Diese monomeren Anteile fließen zurück in den ersten Reaktor **1**. Der Wasserdampf verlässt nach dem Dephlegmator **9** den Prozess über das Regelventil **10** zu einer Abtauchung.

[0064] Die Reaktionstemperaturen in dem ersten Reaktor **1** sind abhängig von dem gewählten chemischen System und den in dieser ersten Druckstufe notwendigen Verweilzeiten für die Einstellung eines chemischen Gleichgewichtes. Die Verweilzeiten liegen im Bereich von 0,5 bis maximal 2,5 Stunden.

[0065] Prinzipiell liegen die Schmelzetemperaturen in dem ersten Reaktor **1** im Bereich von 180°C bis 260°C. Die Schmelzetemperaturen werden nicht direkt geregelt. Es handelt sich hierbei um ein adiabates System, in dem die Reaktionstemperaturen durch die Vorwärmung der Ausgangsprodukte in dem Vorwärm-einrichtungen **29** bis **32** eingestellt werden.

[0066] Der kontinuierliche Austrag der niedermolekularen, wasserhaltigen Schmelze aus dem ersten Reaktor **1** in den zweiten Reaktor **2** erfolgt über die Schmelzepumpe **6**, einen Vorwärmer **11** und ein Regelventil **12**.

[0067] Wie bereits erwähnt, erfolgt in der zweiten kontinuierlichen Druckstufe in Form des zweiten Reaktors **2** die Herstellung von Polykondensaten teilaromatischer Copolyamide mit mittleren Polykondensationsgraden durch gesteuerte Wasserentgasung aus der Schmelze und in Abhängigkeit vom aromatischen Gehalt des chemischen Systems die Steuerung von systemabhängigen Polykondensat-Wasser-Gleichgewichten in der Schmelze nach vorgegebenen Schmelzeviskosität-Schergeschwindigkeit-Profilen bei definierten, systemabhängigen Dampfdrücken.

[0068] Diese weitere Polykondensation des teilaromatischen Systems wird in der zweiten Druckstufe in Abhängigkeit vom aromatischen Gehalt des chemischen Systems mit Schubspannung eintragenden Einbauten **13** vorgenommen.

[0069] Die Schmelzetemperatur im zweiten Reaktor **2** ist abhängig von dem chemischen System.

[0070] Der Druck in dem zweiten Reaktor **2** kann bis zu 99% unter den Druck der ersten kontinuierlichen Druckstufe im ersten Reaktor **1** eingestellt werden.

[0071] Prinzipiell ist die über den Vorwärmer **11** konkret einzustellende Schmelzetemperatur im Reaktor **2** von dem Schmelzpunkt des teilaromatischen Polyamides/Copolyamides abzuleiten und maximal bei

340°C zu fahren. Der Temperaturbereich für die Schmelze liegt damit rezepturabhängig in einem Bereich von $\geq 250^\circ\text{C}$ bis $\leq 340^\circ\text{C}$.

[0072] Am Reaktor **2** können zusätzliche Dosiereinrichtungen vorgesehen sein, die sowohl für die Einleitung von Additiven als auch für die Nachspeisung der mit dem Kondensat ausgeschleusten geringen Aminmengen genutzt werden können.

[0073] Zur Entgasung der wasserhaltigen Schmelze im zweiten Reaktor **2** werden Sollwerte für die Einstellung des Dampfdruckes im Reaktorgasraum im Bereich von 0–30 bar vorgegeben. Der Dampfdruck wird durch einen Druckregler **15** gesichert. Die Abführung des Wasserdampfes erfolgt über eine Entgasungsleitung **16** oder einen Dephlegmator/Rückflußkolonne **17**.

[0074] Der Polykondensationsprozeß im zweiten Reaktor **2** wird über die Vorgabe einer systemabhängigen maximal einzustellenden Schmelzeviskosität und in Abhängigkeit vom aromatischen Gehalt bei Eintrag einer konstanten Schubspannung gesteuert. Am einem Meßgerät **18** erfolgt die Erfassung der aktuellen Schmelzeviskosität unter dem sich bei konstanter Schubspannung einstellenden Schergeschwindigkeitsgefälle. Eine Steuerung des Schmelzeflusses bei Schmelzen mit hohen teilaromatischen Anteilen ist durch eine Erhöhung der Schubspannung in die Schmelze über die Vorrichtungen **13** möglich:

Die Regelung der einzustellenden Dampfdrücke im zweiten Reaktor **2** auf möglichst konstante Werte erfolgt durch die Wasserentgasung aus der Schmelze über den Dephlegmator **17**, die Entgasungsleitung **16** und den Druckregler **15**.

[0075] Wenn das Fließverhalten der Schmelze zu gering bzw. die Schmelzeviskosität für die Gewährleistung einer kontinuierlichen Durchsatzleistung zu hoch ist, wird über die Vorrichtungen **13** eine Schubspannung in Abhängigkeit von dem strukturbedingten viskoelastischen Fließverhalten für das konkrete chemische System in das gesamte Schmelzevolumen oder einen Teil des Schmelzevolumens eingeleitet.

[0076] Diese Vorrichtungen **13** werden durch einen Motor **19** angetrieben, der regelbar ist und den Eintrag einer kontinuierlich änderbaren Schub- oder Scherkraft in die Schmelze ermöglicht, so dass deren Viskosität erniedrigt wird. Die Vorrichtungen **13** selbst können in einer dem Fachmann bekannten Weise durch an einer Ausgangswelle des Motors **19** befestigte flügel- oder messerartige Konstruktionen gebildet sein.

[0077] Die von dem Messgerät **18** kontinuierlich gemessene Schmelzeviskosität wird zur Steuerung des

Motors **19** der eine Schubkraft eintragenden Vorrichtungen **13** derart verwendet, dass durch einen erhöhten Eintrag an Schubkräften sofort das strukturbedingte Fließverhalten der hochkondensierten, viskoelastischen Polymerschmelze beeinflusst wird.

[0078] Die Verweilzeit in dem zweiten Reaktor **2.1** ist abhängig von der gewählten Reaktionstemperatur und dem jeweiligen Verhältnis aromatischer und aliphatischer/cyclischer polymerbildender Komponenten. Sie beträgt 0,5 bis maximal 2,5 Stunden.

[0079] Der Austrag der Schmelze aus dem zweiten Reaktor **2** erfolgt über eine Pumpenvorrichtung **40** und eine Austragsleitung **41**. Bei Erreichen der Qualitätsparameter des teilaromatischen Polyamides für eine Verarbeitung kann die Schmelze aus dem zweiten Reaktor **2** direkt über eine abschliessende Vorrichtung **42** verfestigt, granuliert und getrocknet werden.

[0080] Wird ein höherer Polykondensationsgrad des teilaromatischen Polyamides angestrebt, gibt es nach dem zweiten Reaktor **2** zwei Alternativen:

1. Alternative: Granulierung in der abschliessenden Vorrichtung **42** und Kombination zwischen Trocknung und Feststoffnachkondensation des Granulates.
2. Alternative: Zuführung der Schmelze aus dem zweiten Reaktor **2** kontinuierlich einen dritten Reaktor **4** zur Nachkondensation.

[0081] Bei der zweiten Alternative wird zur Erhöhung des Polykondensationsgrades der Schmelze aus dem zweiten Druckreaktor **2** eine dritte, kontinuierlich geführte Nachkondensationsstufe der Schmelze angeschlossen.

[0082] Der Austrag der Schmelze aus der Reaktor **2.1** erfolgt über die Pumpenvorrichtung **40** unmittelbar in den Nachkondensationsreaktor in Form des Reaktors **4**.

[0083] Der Reaktor **4** enthält Knetersysteme, die dem Fließverhalten der strukturviskosen Schmelze angepasst sind. Die Schmelzeführung ist so gestaltet, dass Druck- und Entspannungszonen im Wechsel angeordnet sind. Die Entspannungszonen **43–45** gewährleisten – in Verbindung mit dem Anschluss von Vakuum oder von heißem, klimatisiertem Stickstoff – eine intensive Wasserdampfentgasung der Schmelze.

[0084] Die Temperaturen der Schmelze liegen im Bereich von 280°C – 340°C und befinden sich 5 bis 10°K über dem Schmelzpunkt des jeweiligen Copolyamides. Die Reaktordurchsätze sind auf minimale Verweilzeiten einzustellen.

[0085] Die Steuerung des Polykondensationsgra-

des über die intensive Schmelzetrocknung wird über die Messung der sich einstellenden, systemabhängigen Erhöhung der Schmelzeviskosität bei Austrag aus dem Nachkondensator vorgenommen.

[0086] Der Austrag der Schmelze erfolgt kontinuierlich aus der letzten Druckzone des dritten Reaktors **4** über eine Pumpenvorrichtung **46** unmittelbar in die Verfestigung/Granulierung/Verarbeitung **47**.

[0087] Nachfolgend werden die Erfindung nicht beschränkende Beispiele angegeben, die die Ergebnisse zeigen, die zur Prüfung der technischen Brauchbarkeit des erfindungsgemäßen Verfahren ausgewertet wurden.

[0088] Die nachstehend aufgeführten Beispiele zur kontinuierlichen Herstellung von teilaromatischen und teilkristallinen Copolyamiden erfolgten ausschließlich in 10 Liter-Batchsystemen mit regelbaren Rührsystemen, wobei die in einem kontinuierlichem Verfahren aufeinander folgenden Verfahrensstufen von Reaktor zu Reaktor simuliert worden sind.

Beispiel 1: PA 6/6T mit $m_p = 279^\circ\text{C}$

30,5 Mol% Hexamethyldiamin
0,50 Mol% aromatisches Diamin
31,0 Mol% Terephthalsäure
38,0 Mol% ϵ -Caprolactam

Technologie 10 Liter-Autoklaven:

[0089] Einstellen von 30Ma%igen Wasser-Salz-Lösungen, Mischen der Ausgangskomponenten unter Rühren:

Mischzeit = 1 h unter Temperatur von 100°C

N_2 -Druckbeauflegung = 6 bar

1. Druckstufe = Vorpolymerisation (unter Rühren):
Temperatur = 180°C
Verweilzeit = 1 h
Dampfdruck = 13 bar
2. Druckstufe = Polykondensation (unter Rühren):
Temperatur = 280°C
Verweilzeit = 2 h
Dampfdruck = 1,5 bar

Beispiel 2: PA 6/6T mit $m_p = 306^\circ\text{C}$

33,5 Mol% Hexamethyldiamin
0,50 Mol% aromatisches Diamin
34,0 Mol% Terephthalsäure
32,0 Mol% ϵ -Caprolactam

Technologie 10 Liter-Autoklaven:

[0090] Einstellen von 30Ma%igen Wasser-Salz-Lösungen, Mischen der Ausgangskomponenten unter Rühren:

Mischzeit = 1 h unter Temperatur von 100°C

N_2 -Druckbeauflegung = 6 bar

1. Druckstufe = Vorpolymerisation (unter Rühren):
Temperatur = 200°C
Verweilzeit = 1,5 h
Dampfdruck = 13 bar
2. Druckstufe = Polykondensation (unter Rühren):
Temperatur = 300°C
Verweilzeit = 2 h
Dampfdruck = 3 bar

Beispiel 3 PA 6/6T mit $m_p = 316^\circ\text{C}$

37,0 Mol% Hexamethyldiamin
1,0 Mol% aromatisches Diamin
38,0 Mol% Terephthalsäure
24,0 Mol% ϵ -Caprolactam

Technologie 10 Liter-Autoklaven:

[0091] Einstellen von 30Ma%igen Wasser-Salz-Lösungen, Mischen der Ausgangskomponenten unter Rühren:

Mischzeit = 1 h unter Temperatur von 100°C

N_2 -Druckbeauflegung = 6 bar

1. Druckstufe = Vorpolymerisation: Temperatur = 220°C
Verweilzeit = 1,5 h
Dampfdruck = 20 bar
2. Druckstufe = Polykondensation: Temperatur = 320°C
Verweilzeit = 1,5 h
Dampfdruck = 6 bar

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden mit Schmelzpunkten von mehr als 265°C , bei dem in einem mehrstufigen und kontinuierlich geführten Verfahren teilaromatische und teilkristalline Polyamide folgender chemischer Systeme mit definierten Molprozenten der Einzelkomponenten in der Polymersynthese hergestellt werden: 25 bis 50 Mol% aromatische Dicarbonsäuren, die sich von Terephthalsäure ableiten
25 bis 49,5 Mol% aliphatische Diamine, die sich von Hexamethyldiamin ableiten oder cycloaliphatische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen, und 0,5–25 Mol% aromatische Diamine oder cyclische Diamine mit mindestens 6 C-Atomen, wobei die Summe aller polymerbildenden Komponenten eine Zusammensetzung von 100 Mol% ergibt und ein stöchiometrisches Verhältnis zwischen Aminen und Carboxylsäuren besteht, wobei der Polykondensationsverlauf in den einzelnen Reaktionsstufen über das spezifische viskoelastische Schmelzefließverhalten in Abhängigkeit von dem aromatischen Gehalt des chemischen Systems unter den technologischen Prozessparametern gesteuert wird und die Schmelze vom Ausgang des ersten Reaktors in einen zweiten Reaktor eingeleitet

wird, in dem die Polykondensation durch den gesteuerten Entzug von Wasser bei Drücken von 0–30 bar(ü), bei Temperaturen von 250°C–340°C adiabatisch, Verweilzeiten von 0,5 bis maximal 2,5 Stunden und unter gleichzeitigem Eintrag von Schubspannung in das gesamte Schmelzevolumen durchgeführt und der Prozess bis zu einem chemischen Polykondensat-Wasser-Gleichgewicht geführt wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Zusammensetzung weiterhin: 0 bis 25 Mol% aliphatische Dicarbonsäuren mit mindestens 6 C-Atomen und/oder 0–20 Mol% einer aromatischen Aminocaprinsäure mit mindestens 7 C-Atomen und/oder 0 bis 38 Mol% eines Monomeren aus der chemischen Gruppe der Lactame oder einer aliphatischen Aminocaprinsäure mit mindestens 6 C-Atomen enthält.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass bei Reaktionsstart 2–30 Gewichts% Wasser, bezogen auf 100 Gewichts% an polymerbildenden Ausgangskomponenten, als Lösungs- und Suspensionsmittel eingesetzt werden.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem System 0–1,5 Gewichts% Stabilisatoren aus der Gruppe der Mono-/Dicarbonsäuren und/oder Mono/Diamine bezogen auf 100 Gewichts% an polymerbildenden Ausgangskomponenten als die Polykondensation beeinflussende Zusätze dem System zugegeben werden.

5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass dem System 0–1,5 Gewichts% kristallisationssteuernde Additive bezogen auf 100 Gewichts% an polymerbildenden Ausgangskomponenten als die Polykondensation beeinflussende Zusätze dem System zugegeben werden.

6. Verfahren nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, dass in einem ersten Reaktor durch den gesteuerten Entzug von Wasser bei annähernd konstanten Drücken zwischen 6 und 50 bar, Temperaturen von 180°C–260°C adiabatisch und Verweilzeiten von 0,5 bis maximal 2,5 Stunden eine Polykondensation durchgeführt und der Prozess bis zu einem chemischen Polykondensat-Wasser-Gleichgewicht geführt wird, und dass durch die Einstellung konstanter Dampfdrücke im Gasraum des Reaktors die Polykondensation gesteuert wird.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Wasserentzug aus der Schmelze durch oberflächenvergrößernde Einbauten im gesamten Reaktor intensiviert und der Wasserdampf über Dephlegmator abgeführt wird.

8. Verfahren nach Anspruch 6 oder 7, dadurch gekennzeichnet, dass die aromatischen und aliphatischen Ausgangskomponenten als aufkonzentrierte wässrige Salzlösungen mit maximal 30% Wasseranteil und die Lactame bzw. Aminocaprinsäuren als wasserfreie Schmelzen über Vorwärm- und Mischsysteme dem ersten Reaktor zugeführt und homogenisiert werden.

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass eine weitere Homogenisierung der Schmelze durch Abziehen von Teilströmen am unteren Auslauf des ersten Reaktors und eine Umlauffahrweise über Mischsysteme in den Reaktorkopf erreicht wird.

10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass eine Direktdosierung für weitere Polykondensationszusätze am ersten Reaktor vorhanden ist, die gegebenenfalls auch dem Mischsystem zudosiert werden.

11. Verfahren nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Einstellung konstanter Dampfdrücke im Gasraum des zweiten Reaktors systembezogen abgeleitet und vorgegeben wird und der Wasserdampf abgeführt und anschließend kondensiert wird.

12. Verfahren nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Abführung des Wasserdampfes über eine Rückflusskolonne erfolgt.

13. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass der zweite Reaktor über Schubspannung eintragende Einbauten aufweist, die in dem Schmelzevolumen schmelzeflussabhängige Schergeschwindigkeitsgefälle erzeugen, und dass die Schmelzeviskosität am unteren Auslauf des Reaktors über ein Schmelzeviskosimeter gemessen und der Messwert des Schmelzeviskosimeters zur Steuerung der die Schubspannung eintragenden Einbauten im Reaktor verwendet wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass die Leistung und das Drehmoment der die Schubspannung eintragenden Einbauten über die Vorgabe von systemabhängigen Sollwerten für die Schmelzeviskosität bzw. für die Fließeigenschaften der Schmelze gesteuert wird.

15. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze am Auslauf des zweiten Reaktors verfestigt, granuliert, getrocknet und/oder feststoffnachkondensiert wird.

16. Verfahren nach einem der Ansprüche 10 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze am Auslauf des zweiten Reaktors in eine weitere Nachkondensationsstufe gebracht wird.

17. Verfahren nach Anspruch 16, dadurch gekennzeichnet, dass die Nachkondensationsstufe Knetersysteme aufweist und einen Zonenaufbau besitzt, der aus einer Reihe von Druck- und Entgasungszonen besteht, wobei die Austrittszone des Reaktors immer einer Druckzone entspricht.

18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelze in der Nachkondensationsstufe bei Temperaturen von 280°C–350°C und minimalen Verweilzeiten getrocknet wird.

19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die Entgasungszonen Vakuumanschlüsse und die Druckzonen Anschlüsse für klimatisierten Stickstoff besitzen.

20. Verfahren nach Anspruch 17, 18 oder 19, dadurch gekennzeichnet, dass die Schmelzeviskosität am unteren Auslauf des zweiten Reaktors über ein Schmelzeviskosimeter gemessen wird und der Messwert des Schmelzeviskosimeters zur Steuerung der Knetersysteme genutzt wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

