



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 232 715 A5

4(51) C 08 G 69/14

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) AP C 08 G / 268 075 4
(31) 83730095.3

(22) 05.10.84
(32) 07.10.83

(44) 05.02.86
(33) EP

(71) siehe (73)

(72) Gerking, Lüder, Dr.-Ing.; Panke, Günter, Personen mit ständigem Wohnsitz in Berlin (West)

(73) Karl Fischer Industrieanlagen GmbH, Berlin (West) 27, WB

(54) Verfahren zur kontinuierlichen Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6 und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6 sowie eine Vorrichtung zur Ausführung des Verfahrens. Die Erfindung wird angewandt für die Herstellung von geformten Artikeln wie Fäden oder Filmen. Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens, mit dem Einsparungen an Investitionen, Instandhaltungskosten und Energiekosten erzielt werden können. Erfindungsgemäß werden die Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6-Schmelzen gleichzeitig unter Vakuum in einem teilweise mit der Schmelze gefüllten Reaktor durchgeführt. Der Reaktor ist zylinderförmig ausgebildet, wobei seine Achse horizontal angeordnet ist. Er enthält einen zu dieser Achse konzentrischen Käfig, der in Drehung versetzt wird. Am Käfig sind ringscheibenförmige Elemente, Lochscheiben, Speichenräder, und/oder Speichenringe befestigt, die teilweise in die Schmelze hineintauchen.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur kontinuierlichen Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6-Schmelzen, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Entmonomerisierung und die Nachpolymerisierung gleichzeitig unter Vakuum in einem teilweise mit der Schmelze gefüllten Reaktor (10) durchgeführt wird, der im wesentlichen zylinderförmig mit horizontaler Achse ausgebildet ist und der einen als zur Reaktorachse konzentrischer Käfig ausgestalteten, um die Reaktorachse drehbar angetriebenen Rotor enthält, an dessen Umfang ringscheibenförmige Elemente (26) und/oder Lochscheiben und/oder Speichenräder (24, 25) und/oder Speichenringe (26b) befestigt sind, die teilweise in die Schmelze hineintauchen.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß gegenüber der zur Reaktorachse Senkrechten geneigte ringscheibenförmige Elemente (26) und/oder Lochscheiben und/oder Speichenringe (26b) verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Neigung aufeinanderfolgender ringscheibenförmiger Elemente (26) und/oder Lochscheiben gegenüber der Senkrechten jeweils um einen vorgegebenen Winkel in Drehrichtung gegeneinander versetzt ist.
4. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein die ringscheibenförmigen Elemente (26) und/oder Lochscheiben und/oder Speichenringe (26b) durch parallel zur Reaktorachse verlaufende Stäbe (27) verbindender Kräfte verwendet wird.
5. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Käfig mit an seinem Umfang zusätzlich angeordneten, sich zumindest über einen Teil der Reaktorlänge erstreckenden Schöpfleisten (26a) verwendet wird.
6. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 5, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Vakuum von weniger als 15 Torr verwendet wird.
7. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Reaktor (10) eine Polyamid 6-Schmelze eingeführt wird, die in einer oder mehreren vorhergehenden Stufen bis zum Gleichgewichtszustand von ungefähr 10 Gew.-% polymerisiert wurde.
8. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 6, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den Reaktor (10) eine Polyamid 6-Schmelze eingeführt wird, die in einer oder mehreren vorhergehenden Stufen mit einem höheren als dem Gleichgewichtszustand entsprechenden Anteil niedermolekularer Stoffe eingeführt wird.
9. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 8, **gekennzeichnet dadurch**, daß in den unter Vakuum stehenden Reaktor (10) ein Inertgas wie Stickstoff oder Wasserdampf eingeleitet wird.
10. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß am Boden des Reaktors (10) zwischen den sich drehenden ringscheibenförmigen Elementen (26) und/oder Lochscheiben und/oder Speichenringen (26b) Wehre (30) befestigt sind, die einen geradlinigen Durchlauf der Schmelze durch den Reaktor (10) verhindern.
11. Vorrichtung nach Punkt 10, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Wehre (30) in Achsrichtung des Reaktors (10) gesehen einen Querschnitt in Form eines Kreissegmentes oder eines Segmentes eines Kreises haben.
12. Vorrichtung nach Punkt 10 oder 11, **gekennzeichnet dadurch**, daß die Wehre (30) einzelne Durchflußöffnungen aufweisen, deren Gesamtquerschnitt zum Reaktorende hin zunimmt.
13. Verfahren nach einem der Punkte 1 bis 9, **gekennzeichnet dadurch**, daß zwischen 50% und 100% der extrahierten Monomere und Oligomere dem Prozeß vorne wieder zugeführt werden.

Hierzu 2 Seiten Zeichnungen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur kontinuierlichen Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6 (Polycaproamid)-Schmelzen sowie eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung des Polyamids 6 erfolgt durch Umwandlung von ϵ -Caprolactam, wobei die erhaltene Polymerschmelze vorzugsweise direkt zu geformten Artikeln wie Fäden oder Filmen weiterverarbeitet wird.

Bei der Polyamid 6-Polymerisation wird flüssiges ϵ -Caprolactam in einem ein- oder mehrstufigen Verfahren unter Zusatz von Wasser oder anderen Katalysatoren unter Einwirkung von Wärme in ein Polymerisat umgewandelt, welches im Gleichgewichtszustand noch etwa 10% Monomere und Oligomere enthält. Der Anteil der Monomere liegt zwischen 60 und 70%, der der Oligomere (Dimere, Trimere und höhere Oligomere) zwischen 30 und 40%. Da sich die Monomere und Oligomere in der späteren Anwendung des Polymers, z. B. als textile Fäden, nachteilig in den Folgeprozessen und den späteren Endanwendungen erweisen, müssen sie entfernt werden. Die verfahrensmäßig, verglichen mit anderen Polymeren, einfache Polymerisation von Polyamid 6 (z. B. in einem einstufigen Prozeß in dem sogenannten VK-Rohr) muß daher durch nachfolgende Prozeßstufen ergänzt werden, in denen die Monomere und Oligomere, der sog. Restextrakt, entfernt wird. Hierzu sind seit vielen Jahren Verfahren in Gebrauch, bei denen das Polymerisat zunächst in Granulat überführt und anschließend durch eine Extraktion in Wasser in seinem Restextrakt auf weniger als 1% reduziert wird. Anschließend muß das Granulat getrocknet werden und zur Weiterverarbeitung beispielsweise in Extrudern wieder aufgeschmolzen werden. Es sind andere Verfahren bekannt, bei denen die Entmonomerisierung in der Schmelze durchgeführt wird, und zwar entweder durch Abdestillieren der niedermolekularen Anteile mit Hilfe eines inerten Trägergases wie Stickstoff oder Wasserdampf oder durch das vielfach angewandte Verfahren der Vakuumdestillation.

Hierbei wird ein Vorpolymerisat mit einem dem Gleichgewichtszustand entsprechenden niedermolekularen Anteil von etwa 10% oder auch höher, d. h. bevor sich der Gleichgewichtszustand eingestellt hat, einer weiteren Stufe zugeführt, in der die niedermolekularen Anteile entfernt werden, und es kann auch eine Nachpolymerisation/Nachkondensation im schmelzflüssigen Zustand durchgeführt werden.

Alle bekannt gewordenen Verfahren haben den Nachteil, daß zur Entmonomerisierung, Homogenisierung, intensivem Durchmischen und Einstellung des Gleichgewichtszustandes durch Einhalten einer bestimmten Verweilzeit unter konstanten

Temperaturbedingungen sowie gegebenenfalls einer gewünschten Nachpolymerisation mehrere Apparate hintereinander eingesetzt werden müssen, die jeder für sich diese verfahrenstechnischen Aufgaben erfüllen. Dabei gibt es durchaus Apparate, die auch mehrere, aber nie in einem alle notwendigen Verfahrensschritte erfüllen.

So ist durch die DE-PS 12 18 110 ein Verfahren bekannt, in dem der Restextrakt (Monomere und Oligomere) in zwei Vakuumbehandlungen reduziert wird und zwischen diesen nachkondensiert wird, d. h. sich nach der (Vor-) Polymerisation noch drei Verfahrensschritte in getrennten Apparaten anschließen. Die Nachpolymerisation kann auch im Sumpf eines Dünnschichtverdampfers vollzogen werden. Es ist aber bekannt, daß die Verweilzeiten der einzelnen Polymerteile zwischen Sumpfoberfläche und Auslaß sehr ungleich sind, weil keine zwangsweise Förderung dazwischen vorliegt. In einem anderen bekanntgewordenen Verfahren, beschrieben in der US-PS 3 578 640, wird ein Polymerisat, welches in einem Vorpolymerisator und einem Polyadditionsreaktor, also bereits 2stufig, hergestellt wird, einem Vakuumverdampfer zugeführt und durchläuft anschließend einen Endreaktor, in dem die Schmelze durch eine Schnecke zwangsweise hindurchgefördert wird. Auch in diesem Verfahren wird in zwei getrennten Apparaten entmonomerisiert und nachkondensiert, wobei der Endreaktor gleichzeitig für die Homogenisierung der Schmelze sorgt. Ein weiteres derartiges Verfahren ist durch die DE-OS 15 70 570 bekannt. Die Idee, für die Entmonomerisierung einen sogenannten „Wendelschneckenverdampfer“ einzusetzen, hat aber keine praktische Anwendung gefunden. Sie hätte auch den Nachteil, daß es zu sehr kurzen, für die Entmonomerisierung vielleicht ausreichenden Verweilzeiten durch die zwangsweise Förderung mittels der stetigen Wendelschnecke kommt, oder es käme, wenn am Austritt weniger Schmelze abgenommen wird als der Förderwirkung der Wendelschnecke entspricht, zu unkontrollierten Rückströmungen und damit ungleichen Verweilzeiten. Über eine gleichzeitige Nachpolymerisation der Schmelze ist nichts vermerkt.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist die Bereitstellung eines verbesserten Verfahrens zur Entmonomerisierung und Nachpolymerisierung von Polyamid 6, mit dem Einsparungen an Investitionen, Instandhaltungskosten und Energiekosten erzielt werden können.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, die Entmonomerisierung, d. h. die Entfernung von monomerem ϵ -Caprolactam und Oligomeren und die Nachpolymerisierung in der Schmelze in nur einer Verfahrensstufe durchzuführen. Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß die Entmonomerisierung und die Nachpolymerisierung gleichzeitig unter Vakuum in einem teilweise mit der Schmelze gefüllten Reaktor durchgeführt wird, der im wesentlichen zylinderförmig mit horizontaler Achse ausgebildet ist und der einen als zur Reaktorachse konzentrischer Käfig ausgestalteten, um die Reaktorachse drehbar angetriebenen Rotor enthält, an dessen Umfang ringscheibenförmige Elemente und/oder Lochscheiben und/oder Speichenräder und/oder Speichenringe befestigt sind, die teilweise in die Schmelze hineintauchen.

Es wird somit ein liegender Reaktor verwendet, in dem ein bestimmter Schmelzespiegel eingehalten wird, worin ringförmige Flächen eintauchen und die Aufgaben: Förderung der Schmelze in Längsrichtung des Reaktors, Bildung neuer Oberflächen und Mischung und damit Homogenisierung der Schmelze, vornehmen. Ein derartiger Reaktor ist bereits aus den DE-PSen 21 00 615 und 21 14 080 für die Herstellung von Polyester bekannt.

Der Reaktor hat vorzugsweise im Innern des ringförmigen Käfigs keine durchgehende Welle, an der sich Polymerteile absetzen und dort über ungleiche Zeiten verweilen können. Statt dessen tauchen nur die ringscheibenförmigen Elemente, ausgebildet als Scheiben, gelochte Scheiben, Siebscheiben oder Speichen, im vorderen niederviskoser Teil auch mit Schöpfleisten versehen, unterhalb des Schmelzeniveaus ein und führen Schmelze nach oben heraus, damit diese als Film durch die Schwerkraft wieder nach unten fällt. Während der Schmelzespiegel nur eine verhältnismäßig geringe Oberfläche hat, werden durch diese Filmbildung an den ringscheibenförmigen Elementen ständig neue und sehr große Oberflächen gebildet. Die Ringscheiben reinigen sich durch die Scherkräfte unterhalb des Schmelzespiegels immer wieder und es kommt zu keinen unkontrollierten unterschiedlichen Verweilzeiten. Gleichzeitig wird das Schmelzevolumen durch das Eintauchen der ringscheibenförmigen Elemente durchmischt. Durch besondere Anstellung der ringscheibenförmigen Elemente kann eine bestimmte Fördergeschwindigkeit durch den gesamten Apparat vorgegeben werden, die im Betrieb durch Änderung der Drehzahl in bestimmten Bereichen gesteuert werden kann. Damit ein Teil der Schmelze nicht am Reaktorboden entlangfließen kann, ohne jemals durch die drehenden Elemente aus dem Schmelzeniveau herausgehoben zu werden, sind vorteilhafterweise am Boden des Reaktors Wehre befestigt, die dieses verhindern.

Die gestellten Aufgaben der Entmonomerisierung und Nachkondensierung von Polyamid 6 in der flüssigen Phase können durch den Einsatz des Scheibenreaktors gegenüber anderen bekannt gewordenen Verfahren besser erfüllt werden. Dem Reaktor kann sowohl ein Vorpolymerisat wie ein im Gleichgewicht befindliches Polymerisat zugeführt werden aus einer vorhergehenden Polymerisation, die ebenfalls kontinuierlich arbeitet. Es ist aber auch möglich, dem Scheibenreaktor Schmelze zuzuführen, die beispielsweise durch Extruder aus Granulat hergestellt wurde oder ihn aus diskontinuierlich arbeitenden Autoklaven zu speisen, wobei gegebenenfalls mehrere Autoklaven abwechselnd in ein speicherndes Zwischengefäß entleert werden und der Reaktor wiederum aus diesem gespeist wird.

Eine bevorzugte Anwendung des Verfahrens wird im folgenden anhand der Figur 1 beschrieben.

Hierbei handelt es sich um ein vollkontinuierliches Verfahren, in dem Polyamid-6-Polymer in zwei Apparaten aus dem flüssigen ϵ -Caprolactam hergestellt und anschließend zu Fäden oder Filmen direkt weiterverarbeitet wird. Eine flüssig-fest Extraktion entfällt, ebenso die Trocknung und Wiederaufschmelzung und die Nachkondensation in fester Phase, falls relative Lösungsviskositäten η_{rel} von bis zu etwa 4 (gemessen bei 20–25°C, 1 g Polymer pro 100 cm³ 96%iger Schwefelsäure) für technische Garne erforderlich werden.

Die Polymerisationslage besteht aus zwei Stufen, einem VK-Rohr und einem Scheibenreaktor. Falls das Lactam in fester Form vorliegt, wird es bei Pfeil 1 oben in einen beheizten Lösebehälter 2 mit Rührwerk stetig eingespeist und verläßt diesen in flüssiger Form. In den Lösebehälter können Additive, insbesondere Wasser als Katalysator, aber auch Kettenbegrenzer wie Essigsäure und Pigmente wie Titanoxid eingespeist werden. Diese können jedoch auch bei Pfeil 3 in den Lactamstrom eindosiert werden. Eine Dosierpumpe 4 fördert dann das Gemisch in den oberen Teil der ersten Polymerisationsstufe, in diesem Fall ein VK-Rohr 5. In dessen oberem Teil kann ein Rührwerk 6 angeordnet sein, ferner sind am Kopf des VK-Rohres 5 Brüdenkondensatoren 7 zur Niederschlagung der entweichenden Lactamdämpfe angebracht, die verflüssigt dem VK-Rohr 5 wieder zufließen, während die zur Einleitung der Polymerisation benötigten Wasserdämpfe fortgeführt werden. Derartige VK-Rohre sind seit langem bekannt, so daß sie hier nicht näher beschrieben zu werden brauchen. Sie sind außen beheizt, ebenso im Innern durch Rohrregister oder

Plattenwärmeaustauscher, wobei die Beheizung vorteilhaft durch Diphylidampf geschieht. Unterhalb des Austritts aus dem VK-Rohr 5 befindet sich eine einen konstanten Volumenstrom einhaltende Austragspumpe, beispielsweise eine Zahnradschlepppumpe 8, die das Vorpolymerisat über eine Leitung 9 in den Reaktor 10 von unten bei der Zuführung 11 einspeist. Das Polymerisat verläßt den Reaktor 10 durch den Austrittsstutzen 12 und wird wiederum durch eine dosierende Zahnradschlepppumpe 13 über einen Schmelzverteiler 14 einzelnen Spinnstellen 15 zugeleitet. Die Pumpe 13 erzeugt dabei den notwendigen Druck, um die Schmelze in den Spinnstellen 15 über nicht näher gezeigte Spinndüsen in Form von Fäden auszupressen. Diese werden in bekannter Weise über nicht gezeigte Abkühlstrecken und Präparationseinrichtungen von Wicklern abgezogen und zu Spulen aufgewickelt in Fällen, wo man Filamente herstellen will, oder im Falle der Faserherstellung durch Abziehvorrichtungen in Form von Fadenkabeln zusammengefaßt, diese in Kannen abgelegt und anschließend verstreckt, bzw. es werden Fadenkabel direkt ohne Zwischenlagerung verstreckt. Danach werden die Fadenkabel zu Stapelfasern zerschnitten. Bei der Herstellung von Filmen wird die Schmelze an der Stelle 15 statt durch Spinndüsen durch Breitschlitzdüsen ausgepreßt. Sollte Granulat hergestellt werden, so werden Polymerdrähte von 1-3mm Durchmesser ausgepreßt, in Wasserbädern abgekühlt und anschließend zu Schnitzeln in Schneideinrichtungen granuliert.

Im Innern des Scheibenreaktors 10 befindet sich ein bei 20 und 21 über Wellenzapfen 22 und 23 gelagerter Rotor.

Der Rotor wird gebildet aus den ringscheibenförmigen Elementen 26, die miteinander über Querstäbe oder Zuganker 27 verbunden sind. Über Endscheiben oder Speichenräder 24 und 25 ist der Rotor mit den Wellenzapfen 22 und 23 verbunden. Die ringscheibenförmigen Elemente 26 bilden also einen zylindrischen Käfig, der im Innern keine Welle hat. Über bekannte hier nicht gezeigte Füllstandsanzeigen wird durch Regeln der Pumpen 8; 13 ein Flüssigkeitsniveau 28 eingestellt. Aus der Höhe des Füllstandes ergibt sich die Verweilzeit der Schmelze im Reaktor 10. Der Antrieb 29 versetzt den Reaktor 10 in Drehung. Die ringscheibenförmigen Elemente 26 tauchen bei einer Umdrehung in die Schmelze ein, bewegen sich durch diese hindurch, treten wieder aus und schleppen Schmelze an den Flächen mit. Im Raum 31 oberhalb des Schmelzeniveaus 28 können die flüchtigen Bestandteile der Schmelze, also Wasser und Monomere sowie Oligomere, entweichen. Die Ausdampfung wird verstärkt, wenn dieser Raum 31 unter Vakuum steht, welches bekannterweise durch Vakuumpumpen oder -strahler bei Pfeil 32 angelegt wird. Die entweichenden Dämpfe dringen aus dem Raum 31 über den Austrittsstutzen 33 und die Leitung 34 in einen Kondensator 35, in dem in bekannter Weise durch Kühleinheiten das flüchtige Lactam und Oligomere abgeschieden und über Leitung 36 fortgeleitet werden.

Die ringscheibenförmigen Elemente 26 sind in einer bestimmten Schrägstellung gegenüber den Endscheiben 24 und 25 angestellt, wobei die Schrägstellung der folgenden Scheibe immer um einen bestimmten Winkel in Drehrichtung versetzt ist. Verfolgt man die Punkte der ringförmigen Elemente, die der Endscheibe 24 am nächsten liegen, so beschreiben diese sog. "Spurpunkte" eine Schraubenlinie mit der Wirkung, daß bei richtiger Drehrichtung die Schmelze von der Zuführung 11 nach dem Austrittsstutzen 12 des Reaktors 10 gefördert wird. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, an der Zuführung 11, wo die Schmelze in der Regel erheblich dünnflüssiger als am Austrittsstutzen 12 ist, neben den ringscheibenförmigen Elementen 26 noch zusätzliche Schöpfleisten 26a anzubringen und am anderen Ende nur noch Ringe und Speichen 26b. Am Reaktorboden sind Wehre 30 befestigt, die ein direktes Strömen der Schmelze entlang des Reaktorbodens verhindern.

Da der Reaktor 10 unter Vakuum betrieben wird, ist die nach außen führende Antriebswelle mit einer Abdichtung 37 zu versehen. Hier haben sich Kombinationen von Labyrinth- und Gleitdichtungen bewährt, die gleichzeitig verhindern, daß Feststoffe aus dem Reaktorinhalt in sie eindringen. Im Unterschied zu den bekanntgewordenen Verfahren zur Entgasung von Schmelzen, wozu auch Entgasungsextruder zählen sowie Dünnschichtverdampfer mit umlaufenden Wischern, und zu Apparaten für die Kondensation, die häufig ähnlich oder gleich ausgeführt werden und nur unter geringerem Vakuum betrieben werden, erfüllt der Reaktor 10 alle drei an ihn gestellten Anforderungen, nämlich die ständige Erzeugung neuer Oberflächen in Form von dünnen Filmen, aus denen Wasser, Monomere und Oligomere entweichen können, die intensive Durchmischung des Reaktorinhaltes und die Erzielung eines bestimmten Grades der zwangsweisen Durchführung des Polymers durch den Reaktorsumpf zur Einhaltung eines engen Verweilzeitspektrums der Schmelze, entschieden besser. Der Aufwand ist durch den Einsatz nur eines Apparates für diese Aufgaben geringer. Die an das Endprodukt gestellten Anforderungen hinsichtlich geringem Restextrakt sowie gleichmäßiger und gegebenenfalls erhöhter Viskosität werden erfüllt und gegenüber den bisher bekannten Verfahren allgemein verbessert. Das anhand der Figur 1 beschriebene Verfahren gestattet die Herstellung von Fäden mit Restextrakten unter 2%. Je nach Verweilzeit in den beiden Stufen VK-Rohr 5 und Reaktor 10 kann die Polymerschmelze in der Pumpe 8 beispielsweise relative Lösungsviskositäten zwischen 1,9 und 2,2 haben mit Restextrakten zwischen 10 und 14% und am Austrittsstutzen 12 austreten mit Viskositäten von 2,5 bis 4 und Restextrakten von unter 1,5%. Um einen möglichst geringen Wiederanstieg des Restextraktes in den Verteilungsleitungen 14 bis zum Ausspinnen an den Spinnstellen 15 zu haben, müssen diese möglichst kurz gehalten und in der Temperatur tief gefahren werden.

Es ist vorteilhaft, die Schmelztemperatur in der Leitung 9 zu erhöhen, da durch die Ausdampfung von Monomeren und Wasser die Schmelze abkühlt und die Bildung von dünnen Filmen beeinträchtigt wird. Die Entfernung des niedermolekularen Anteils kann gesteigert werden, wenn in den Reaktor 10 Stickstoff oder Wasserdampf eingeführt wird. Statt vor der Polymerisation können Pigmente wie Titanoxid (TiO_2) auch in den Reaktor 10 eingeführt, beispielsweise dem Hauptstrom an der Zuführung 11 zugemischt werden. Der Wechsel des Mattierungsgrades des Polymers durch unterschiedliche Zufuhr von TiO_2 oder ein Farbstoffwechsel kann schneller durchgeführt werden, als wenn man das gesamte VK-Rohr 5 sauber fahren muß.

Die Leistung eines VK-Rohres kann man bekanntlich steigern, wenn man einen unter Druck arbeitenden Vorpolymerisator vorschaltet. In diesem Fall würde das erfindungsgemäße Verfahren aus drei Stufen bestehen.

Fig. 2 zeigt ein solches Verfahren. Die Polymerisation im VK-Rohr ist zwar einfach durchzuführen, hat aber zwei wesentliche Nachteile. Die Verweilzeit ist mit meist über 20 Stunden, geringstenfalls etwa 12 Stunden, hoch und das Verweilzeitspektrum sehr unterschiedlich, weil die maximale Geschwindigkeit in der Mitte etwa doppelt so hoch wie die mittlere Geschwindigkeit ist. Zur Wand des VK-Rohres hin verlangsamt sich die Geschwindigkeit bis auf Null. Diese Charakteristiken des parabelförmigen Geschwindigkeitsprofils einer laminaren Rohrströmung (Hagen-Poiseuille-Strömung) lassen sich durch Einbauten mit wiederholter Strömungsteilung und -verdrängung abändern und das Verweilzeitspektrum der Polymerteile verbessern, erfordert aber einigen Aufwand und bringt Probleme wie Ablagerungen auf den eingebauten Flächen mit sich. Das in Fig. 2 schematisch dargestellte Verfahren hat zwar drei statt der bei dem Verfahren gemäß Fig. 1 nur zwei Reaktionsstufen. Die Verweilzeit in den ersten beiden Stufen ist aber kürzer, so daß Abweichungen von 10 bis 20% von einer mittleren Verweilzeit nicht zu mehreren Stunden, sondern meistens zu weniger als einer Stunde führen.

Einem außen beheizten Schmelzgefäß 51 wird festes Caprolactam in Schuppenform an der Zuführung 52 eingespeist, geschmolzen und über eine Pumpe 53 einem ebenfalls beheizten Zwischengefäß 55 zugeführt, dem bei Pfeil 54 Additive wie Essigsäure als Kettenbegrenzer, Wasser zur Einleitung der Polymerisation und Mattierungsmittel (im allgemeinen Titandioxid) aber auch sonstige Additive wie Hitzestabilisatoren zugeführt werden können.

Mittels einer Dosierpumpe 56 wird die leicht vorgewärmte Lactammischung unter einem Überdruck von über 2, vorzugsweise über 3 bar bis zu 10 bar, einem Rohrwärmetauscher 57 zugeführt und dort durch ein Heizmedium wie Diphylidampf, z. B. 220°C, erwärmt. Danach gelangt die Mischung in einen Vorpolymerisator 58. Hierfür können auch Rührkessel verwendet werden. Eine bessere Verweilzeitverteilung haben jedoch Rohrreaktoren, wie der dargestellte Rohrreaktor bei 58 gezeigt. Dieser kann im Innern weitere Wärmetauscher 59, mit Platten, flachen Kammern oder Rohren, haben. Häufig genügt es jedoch, wenn die Leistung und damit der Durchmesser des Rohrreaktors nicht zu hoch ist, ihn nur außen am Mantel zu beheizen und ggf. für eine Durchmischung durch statische Einbauten des in Fig. 2 von unten nach oben strömenden Mediums zu sorgen, so daß nicht ein Teil der Strombahnen immer an der Wand verläuft und ein anderer immer in der Mitte. Je nach Verfahrensführung in Wassergehalt, Druck, Temperatur und Verweilzeit verläßt ein mehr oder weniger viskoses Vorpolymerisat den Vorpolymerisator 58 und strömt über eine Dosierpumpe oder eine Druckhalteeinrichtung 60 einem Entgasungsgefäß 61 zu, in dem sich oben Heizschlangen befinden, die die durch die Entspannung entstehende Verdampfung der Monomere, Oligomere und Wasser und den damit verbundenen Wärmeentzug aus dem Vorpolymerisat ausgleichen. Die von einer nicht gezeigten Vakuumeinrichtung, hier nur durch ein erstes Abscheidegefäß 64 und der Fortführung in Richtung des Pfeils 65 der dort nicht kondensierten Flüssigkeiten angedeutet, besorgte erste Entmonomerisierung tritt bei einem Druck von 50 bis 800 Torr in dem Entspannungsgefäß 61 ein. In seinem unteren Teil kondensiert die Schmelze nach, und es verläßt dieses Gefäß ein Vorpolymer mit verringertem Extrakt und gegenüber dem Eintritt zwischen die Rohre der Wärmetauscher bei 66 erhöhtem Polymerisationsgrad bzw. Viskosität. Über eine Dosierpumpe 62 tritt das Vorpolymer in den Scheibenreaktor 10 ein. Die Verbindungsrohrleitungen zwischen den Gefäßen 51; 55; 58; 61 und 10 sind in bekannter Weise doppelwandig und durch ein Wärmeträgermedium wie Diphylidampf beheizt ausgeführt.

Im Endreaktor 10 herrscht ein gegenüber dem Entspannungsgefäß 61 verminderter Druck von unter 20 Torr. Zur Erreichung hoher Entmonomerisierung von deutlich unter 2% Restextrakt muß das Vakuum unter 3 Torr liegen. Dieses Vakuum wird wiederum von nicht gezeigten Pumpen, die in Richtung des Pfeils 67 über Abscheidesysteme 68 wirken, ausgeübt. Die Wirkungsweise des Reaktors 10 ist die gleiche, wie zuvor beschrieben. Über den Stutzen 12 und eine Austragpumpe 13 werden Stränge, Fäden oder Filme 71 aus dem Gießkopf 72 ausgesponnen, oder die Schmelze wird über Verteilerleitungen mehreren Spinnsystemen zugeführt.

Die entfernten Monomere und Oligomere werden nach ihrer Verflüssigung zu einem Sammelgefäß 73 geleitet und können von dort ganz oder teilweise mittels einer Pumpe 74 dem Beginn des Prozesses über Leitung 75 wieder zugeführt werden. Hierdurch ergibt sich ein besonders wirtschaftlicher Betrieb. Es hat sich gezeigt, daß die Rückführung des aus der Schmelze extrahierten Materials bei einfacheren Produkten wie Stapelfasern, verschiedenen Kunststoffanwendungen, Teppichgarnen und technischen Garnen ohne Probleme möglich ist. Dieses gilt besonders bei der Verwendung einer Vorpolymerisation unter Druck. Aber auch feine textile Filamente lassen einen hohen Grad rezirkulierten Extraktes zu, insbesondere, wenn man Vorkehrungen schafft, einen Teil der Oligomere — die hauptsächlich Ursache für Knötchenbildung und damit Fadenbrüche — durch Sedimentation und Abschlammung zu entfernen.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird nachstehend an einigen Beispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Mit einem 1stufigem VK-Rohr wurde ein Polymerisat hergestellt aus 98% Caprolactam, 1,9% Wasser und 0,1% Essigsäure und in einer Menge von 20,8 kg/h mittels einer Zahnradpumpe bei einer Temperatur von 276°C entnommen. Der Restextrakt betrug 10,3% η_{rel} (mit Extrakt) = 1,98. In der Verbindungsleitung zum Reaktor wurde die Schmelze auf 290° erwärmt. Der Reaktor hat einen Durchmesser von 660 mm und eine Länge von 1450 mm.

Der im Innern drehende Rotor war aus gelochten Scheiben und an Speichen befestigten Ringen aufgebaut, wobei diese über Querverbindungen zu einem steifem Käfigläufer verbunden waren. Die mittlere Verweilzeit der Schmelze im Reaktor betrug 3,8 Stunden. Über eine weitere Zahnradpumpe und Schmelzeleitungen wurde das Polymer einer Spinn Düse zugeführt und dort zu Fäden ausgesponnen. Die Verweilzeit zwischen Reaktor und Spinn Düsen betrug etwa 25 min. Die Fäden hatten einen Restextrakt von 1,42% und Viskosität von $\eta_{rel} = 3,23$.

Durch eine Vakuumpumpe wurde der Druck im Reaktor auf 3,5 Torr gehalten. Entweichende Monomere und ein Teil der Oligomere wurden in einem Kondensator mit innenliegenden Kühlflächen niedergeschlagen. Die Leitung zwischen Reaktor und Kondensator war mit Warmwasser beheizt. Der Reaktor selbst wurde durch Diphylidampfheizungen in seinem äußeren Mantel auf 284°C gehalten. Die Drehzahl des Rotors betrug 1,5 U/min.

Beispiel 2

Unter den gleichen Bedingungen wie im Beispiel 1 wurde der Druck im Reaktor auf 10-12 Torr gehalten. In dem oberen Teil des Reaktors wurden 3% des Polymerdurchsatzes an Wasserdampf eingeführt. Die Lösungsviskosität blieb praktisch unverändert, der Restextrakt betrug 1,66%.

Beispiel 3

Polyamid-6-Granulat mit einem Restextrakt von 8,4% und $\eta_{rel} = 2$ wurde in einem Extruder aufgeschmolzen und über eine beheizte Leitung wie im Beispiel 1 dem Reaktor zugeführt. Der Druck im Reaktor betrug 5 Torr, der Durchsatz 19,2 kg/h. Die übrigen Bedingungen im Reaktor waren gleich. Die ausgesponnenen Fäden hatten einen Restextrakt von 1,5% und $\eta_{rel} = 3,26$. Anhand der Beispiele läßt sich unter anderem der Einfluß des sehr wichtigen Verfahrensparameters, des Unterdrucks im Reaktor, ablesen. Brauchbare Restextraktwerte um und unter 2% lassen sich bei Drücken von weniger als 15 Torr erreichen. Um Restextrakte von weniger als 1,5% zu erhalten, muß der Druck unter 5 Torr liegen. Um Restextrakte von deutlich unter 1,5% zu erhalten, muß der Druck im Reaktor unter 3 Torr liegen.

Beispiel 4

Eine auf 65°C vorgewärmte Mischung aus 98,4% Caprolactam, 1,5% Wasser und 0,1% Essigsäure wurde bei einem Durchsatz von 30,5 kg/h einem rohrförmigen, außen beheizten Vorpolymerisator mittels einer Dosierpumpe unter einem Überdruck von

6,2 bar zugeführt. Die Temperatur im Reaktor blieb durch eine Beheizung des Rohrmantels annähernd konstant mit 262°C, der Druck verringerte sich nur unwesentlich durch den hydraulischen Druckabfall im Vorpolymerisator. Die Verweilzeit betrug 2,5 Stunden.

Beim Verlassen des Vorpolymerisators hatte die Schmelze eine relative Viskosität von $\eta_{rel} = 1,52$ erreicht. Der Restextrakt lag bei 12%. Über eine Dosierpumpe trat die Schmelze in ein außen über einen Doppelmantel und innen über Rohrschlangen mit Diphyldampf beheiztes Entspannungsgefäß unter einem Druck von 50 Torr ein. Hier verdampfte unter dem von einer Vakuumeinrichtung ständig hergestellten gleich tiefen Druck ein Teil der Monomere und Oligomere, und es trat eine erste Nachkondensation ein. Beim Verlassen des Entspannungsgefäßes hatte die Schmelze eine relative Viskosität von 1,9 und trat anschließend in den Sumpf des gleichen Scheibenreaktors wie in Beispiel 1 ein. In dem Scheibenreaktor, dessen Wandungen auf 284°C beheizt wurden, verweilte die Polymerschmelze bei 0,8 Torr 1,9 Stunden und wurde anschließend zu Fäden ausgesponnen. Die Fäden hatten eine relative Viskosität von 2,84 und einen Restextrakt von 1,52%.

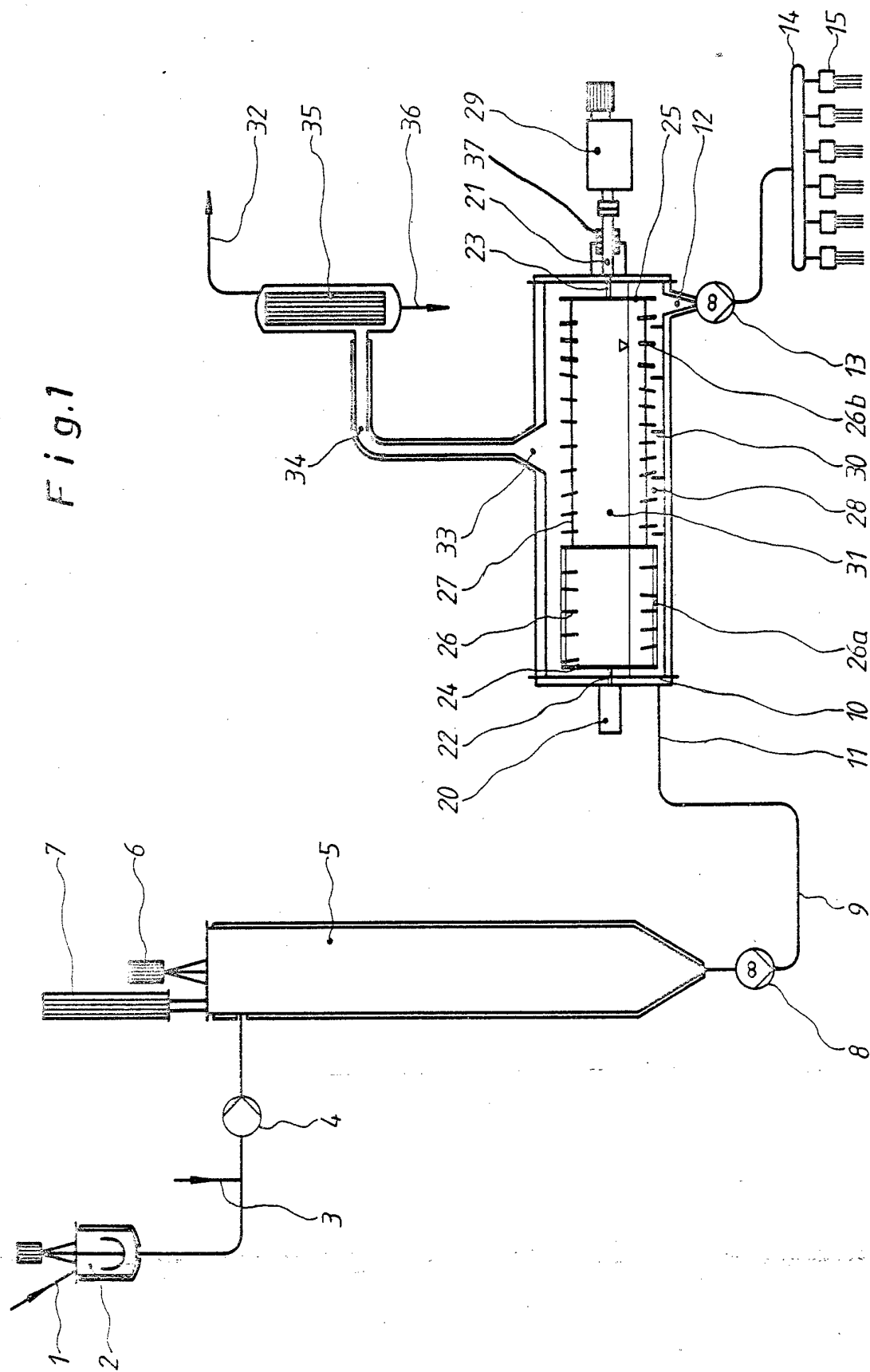


Fig. 1

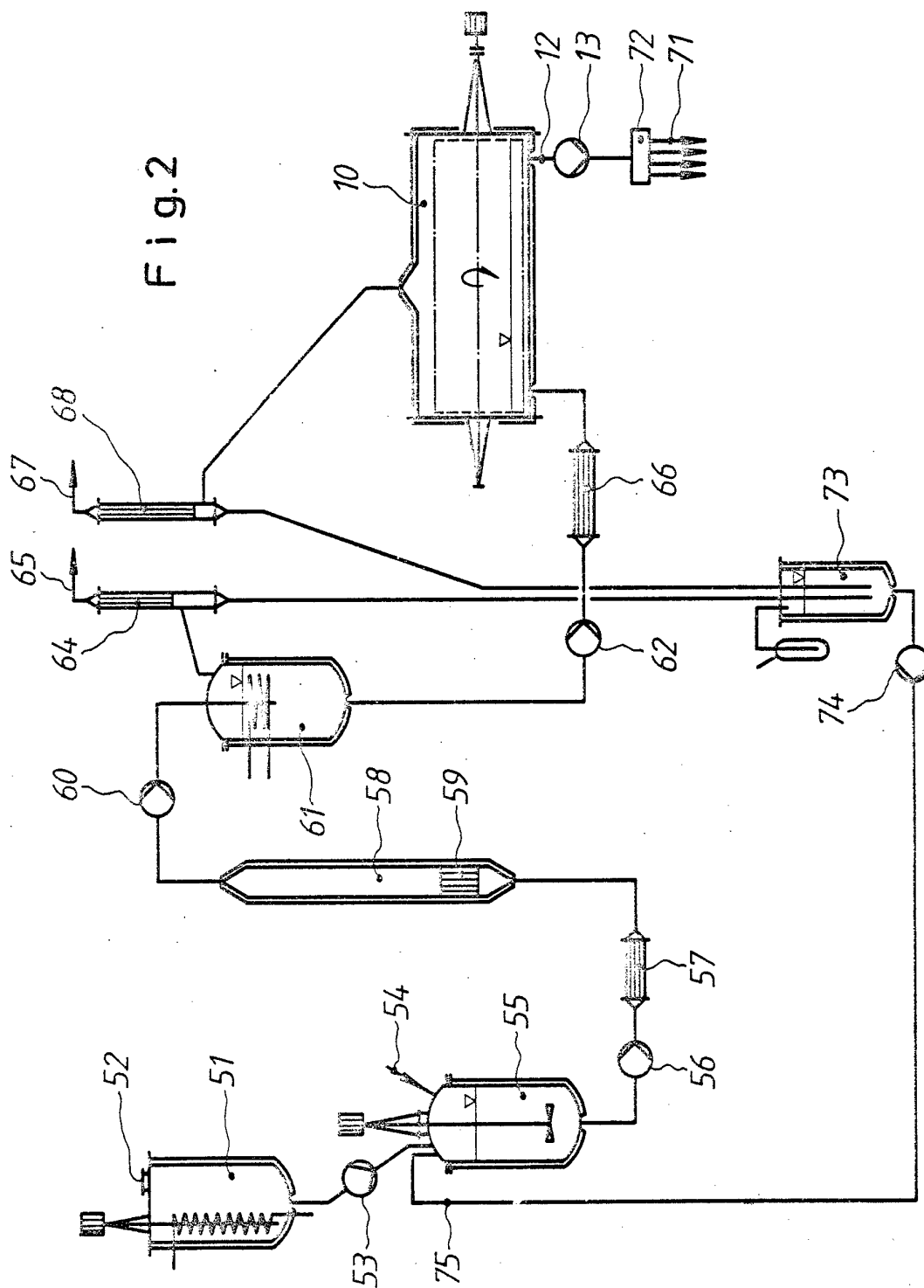


Fig.2