

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
14. August 2014 (14.08.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/122010 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

B01J 19/00 (2006.01) **C08G 69/16** (2006.01)
B01J 19/24 (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2014/051148

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Januar 2014 (21.01.2014)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
13154504.8 8. Februar 2013 (08.02.2013) EP

(71) Anmelder: **UHDE INVENTA-FISCHER GMBH**
[DE/DE]; Holzhauser Str. 157-159, 13509 Berlin (DE).

(72) Erfinder: **SIEBECKE, Ekkehard**; Kufsteiner Str. 2,
10825 Berlin (DE). **KATZER, Johannes**; Erich-Weinert-
Str. 30, 10439 Berlin (DE). **KÖNIGSMANN, Bernd**;
Streitberger Str. 16, 15518 Langewahl (DE). **BÄR, Mirko**;
Bayernstr. 24A, 16457 Birkenwerder (DE).

(74) Anwalt: **RIEPE, Hans-Gerd**; Pfenning, Meinig & Partner
Gbr, Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) Title: REACTOR AND METHOD FOR THE PREPOLYMERIZATION OF POLYAMIDES

(54) Bezeichnung : REAKTOR UND VERFAHREN ZUR PREPOLYMERISATION VON POLYAMIDEN

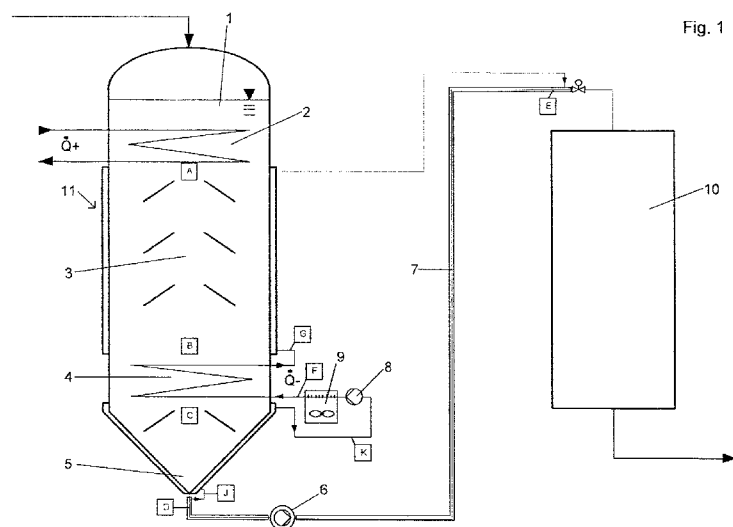


Fig. 1

(57) Abstract: The invention relates to a reactor for the prepolymerization of polyamides, in particular PA 6, and a method for the prepolymerization of polyamides. Owing to the reactor according to the invention and the method according to the invention, highly viscous polyamides can be produced which are suitable for various fields of application, even when there is intensive stabilization of the polymer, and at the same time lend high product quality.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft einen Reaktor für die Prepolymerisation

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]



von Polyamiden, insbesondere PA 6 Verfahren zur Prepolymerisation von Polyamiden. Durch den erfindungsgemäßen Reaktor sowie das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich hochviskose Polyamide herstellen, die für diverse Anwendungsfelder auch bei intensiver Stabilisierung des Polymers bei gleichzeitig hoher Produktqualität geeignet sind.

Reaktor und Verfahren zur Prepolymerisation von Polyamiden

Die Erfindung betrifft einen Reaktor für die Prepolymerisation von Polyamiden, insbesondere PA 6 Verfahren zur Prepolymerisation von Polyamiden.

5 Durch den erfindungsgemäßen Reaktor sowie das erfindungsgemäße Verfahren lassen sich hochviskose Polyamide herstellen, die für diverse Anwendungsfelder auch bei intensiver Stabilisierung des Polymers bei gleichzeitig hoher Produktqualität geeignet sind.

10 Die Erhöhung der Viskosität in der Polymerisationsstufe erfordert aufgrund des Chemischen Gleichgewichtes die Abtrennung von Wasser aus der Polymerschmelze. Dies erfolgt am effektivsten durch zusätzliche Reaktorstufen, die druckabgestuft (mit abnehmenden Druck) nacheinander durchfahren werden. Dabei wird der Wasseranteil von Stufe zu Stufe reduziert und damit
15 die Viskosität gesteigert. Dabei ergibt sich aber durch die zusätzliche Anzahl der Reaktoren und zugehöriger Ausrüstungsteile eine erhöhte Komplexität der Gesamtanlage.

Die Abtrennung des Wassers aus der letzten Polymerisationsstufe wird klassisch durch Absenkung des Druckes oder Anhebung der Temperatur in der letzten Reaktorstufe verstärkt. Beide Verfahren haben eine nachteilige Wirkung auf die Qualität des Produktes. Bei Überschreiten einer Grenztemperatur an den Wärmetauscherflächen ($> 290\text{ }^{\circ}\text{C}$) kann es zu Versetzung und thermischer Schädigung des Polymers an den Wärmetauscherflächen kommen. Bei starker Absenkung des Druckes unter 600 mbar absolut kann es zu Ablagerungen an Wänden kommen, die mit längerer Betriebszeit ebenfalls zur Degradation des Polymers führt und eine Verfärbung bis zur Schwarzfärbung mit sich bringt. Hierdurch kommt es zu schwarzen Partikeln im Produkt, da die geschwärzten Ablagerungen in die Schmelze fallen.

Der Aufbau einer aus dem Stand der Technik bekannten zweistufigen Polymerisation von Polyamid 6 (PA6) ist aus Synthetische Fasern, Franz Fourné, München/Wien 1995, S. 54-55 bekannt. Die Viskositätserhöhung von Prepolymer durch Temperaturabsenkung wird in Nylon Plastics Handbook, Melvin I. Kohan, München/Wien/New York, 1995, Kapitel 3.1 sowie Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 1202-1210 beschrieben.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung einen Reaktor für die Prepolymerisation von Polyamiden bereitzustellen, der eine stärkere Abtrennung von Wasser im letzten Polymerisationsreaktor ermöglicht ohne dass es zu einer thermischen Schädigung des Polymers kommt.

Diese Aufgabe wird durch den Reaktor mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 7 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Reaktor für die Prepolymerisation von Polyamiden, insbesondere Polyamid 6 (PA 6), sowie Copolymeren hiervon bereitgestellt, der folgende Komponenten aufweist:

- einen Einlaufbereich für die Zugabe der Edukte,
- ein Heizaggregat,
- einen ersten Strömungsrohrteil, der eine separate Wandbeheizung aufweist,

- einen zweiten Strömungsrohrteil, der eine separate Wandbeheizung aufweist sowie
- eine Auslassleitung für das Prepolymer.

5 Der erfindungsgemäße Reaktor weist im Unterschied zu den aus dem Stand der Technik bekannten Reaktoren zwischen dem ersten Strömungsrohrteil und dem zweiten Strömungsrohrteil ein Kühlaggregat auf. Hierdurch kann die Temperatur der Polymerschmelze im Ausgang des Reaktors für die Prepolymerisation gesenkt werden. Hierdurch wird das Reaktionsgewicht so verschoben, dass der Anteil von verdampfbarem Wasser in der
10 Polymerschmelze vergrößert wird. Nach Erreichen des chemischen Gleichgewichtes bei niedrigerer Temperatur im Auslauf des Reaktors für die Prepolymerisation kann in einem sich anschließenden Reaktor ohne weitere konstruktive Änderungen eine stärkere Wasserverdampfung erreicht werden, die zu einer höheren relativen Viskosität (RV) im Auslauf des sich anschließenden Reaktors führt.
15

Bei einem nicht-stabilisierten Polymer kann so die relative Viskosität um bis zu 0,2 Viskositätsunkte erhöht werden, wobei die Prozessparameter in dem sich anschließenden Reaktor unverändert belassen werden können.

20 Vorzugsweise sind das Kühlaggregat und die separaten Wandbeheizungen über einen einzigen Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt.

Eine bevorzugte Ausführungsform sieht vor, dass dem Einlaufbereich ein Mischbehälter vorgeschaltet ist, in dem die Edukte, insbesondere Monomere wie ϵ -Caprolactam, Wasser und Additive vorgemischt werden können.

25 Das Heizaggregat ist vorzugsweise ein statisches Heizaggregat, insbesondere ein Rohrbündel, ein innenbeheizter Überströmkörper, ein Plattenwärmetauscher oder eine Heizschlange. Ebenso können dynamische Heizaggregate eingesetzt werden, wie z.B. ein Roberts-Verdampfer oder ein Umlauferhitzer.

Die separaten Wandbeheizungen sind vorzugsweise unabhängig voneinander Doppelmäntel und/oder Halbrohrheizschlangen.

30 Die Strömungsrohrteile im Reaktor weisen vorzugsweise Strömungsgleichrichter auf, um eine Kolbenströmung der Polymerschmelze zu ermöglichen.

Es ist weiterhin bevorzugt, dass in der Auslassleitung eine Austragspumpe zum Transport des Prepolymers integriert ist.

Die Auslassleitung kann dabei weiterhin vorzugsweise ein Wandbeheizung, insbesondere einen Doppelmantel aufweisen.

- 5 Erfindungsgemäß wird ebenso ein Verfahren zur Prepolymerisation von Polyamiden in einem Reaktor bereitgestellt, bei dem
- a) in einen Einlaufbereich (1) des Reaktors die Edukte dosiert werden,
 - b) mittels eines Heizaggregats (2) die Temperatur der
10 Polymerschmelze auf 240 bis 270°C, insbesondere 250 bis 265 °C eingestellt wird,
 - c) die Polymerschmelze über einen ersten Strömungsrohrteil (3), der mit einer separaten Wandbeheizung zur Vermeidung eines Wärmeverlusts gekoppelt ist, die Polymerschmelze zu einem Kühlaggregat (4) geleitet wird, mit dem die Temperatur der
15 Polymerschmelze auf 220 bis 255 °C, insbesondere 230 bis 240 °C eingestellt wird und
 - d) die Polymerschmelze über einen zweiten Strömungsrohrteil (5), der mit einer separaten Wandbeheizung zur Vermeidung eines Wärmeverlusts gekoppelt ist, zu einer Auslassleitung (7) transportiert wird.
20

Vorzugsweise werden das Kühlaggregat und die separaten Wandbeheizungen über einen einzigen Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt.

- 25 Eine weitere bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens sieht vor, dass in einem Mischbehälter, der dem Einlaufbereich des Reaktors vorgeschaltet ist, die Edukte vorgemischt werden.

- 30 Im erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich als Heizaggregate vorzugsweise statische Heizaggregate, insbesondere ein Rohrbündel, ein innenbeheizter Überströmkörper, ein Plattenwärmetauscher oder eine Heizschlange einsetzen. Ebenso ist es möglich, dynamische Heizaggregate, insbesondere einen

Roberts-Verdampfer oder einen Umlauferhitzer, zu verwenden.

Die Polymerschmelze wird vorzugsweise durch die Auslassleitung mittels einer Austragspumpe oder mittels Druck im Reaktor transportiert.

5

Wenn nach einer bevorzugten Variante die Auslassleitung eine Beheizung, insbesondere einen Heizmantel, aufweist, kann auf diese Weise eine Einleitung von Wärme in die Polymerschmelze erfolgen. In diesem Fall ist die besagte Beheizung vorzugsweise ebenfalls über den Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt.

10

Eine weitere bevorzugte Variante sieht vor, dass das Präpolymer über die Auslassleitung einem weiteren Polymerisationsreaktor, insbesondere einem Reaktor mit einem vertikalen Kondensationsrohr (VK-Rohr) zugeführt wird. Die Temperatur der Polymerschmelze am Übergang der Auslassleitung zum Kondensationsrohr (VK-Rohr) beträgt bevorzugt 240 bis 275 °C, besonders bevorzugt 253 bis 268°C.

15

Erfindungsgemäß werden ebenso Polyamide mit einer relativen Viskosität von 2,4 bis 4,5, insbesondere von 3,0 bis 3,6, gemessen in einer Lösung von 1 g Polyamid in 96%iger Schwefelsäure bei 25 °C bereitgestellt, die nach dem zuvor beschriebenen Verfahren herstellbar sind.

20

Anhand der nachfolgenden Figuren soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigte spezifische Ausführungsform einschränken zu wollen.

25

Fig. 1 zeigt anhand einer schematischen Darstellung einen erfindungsgemäßen Prepolymerisationsreaktor.

30

Der Prepolymerisationsreaktor (11) besteht aus einem Einlaufbereich (1) in den die Rohmaterialmischung aus Caprolactam, Wasser, Additiven und optional rückgeführten Extrakten aus einer Extraktionsstufe eindosiert werden. Es besteht auch die Möglichkeit, dass die Rohmaterialmischung in einem vorgeschalteten Mischbehälter bereits durchmischt und aufgeheizt wurde und die fertige Mischung in den Prepolymerisationsreaktor gegeben wird. Es ergibt sich ein Flüssigkeitsspiegel durch die angesammelte Rohmaterialmi-

35

sung die eine Vergleichmäßigung der Schmelze mit sich bringt.

5 Unterhalb des Flüssigkeitsspiegels befindet sich ein Heizer (2), der entweder statisch (Rohrbündel, innenbeheizter Überströmkörper, Plattenwärmetauscher, Heizschlange oder ähnlich) oder als dynamischer Heizer (Roberts-Verdampfer, Umlaufheizer oder ähnlich) ausgeführt werden kann. Hier wird die für die Prepolymerisation notwendige Temperatur automatisch, kontinuierlich eingestellt.

10 Unterhalb des Heizers befindet sich ein Strömungsrohrteil (3), das mit Strömungsgleichrichtern ausgestattet ist, um eine Kolbenströmung der Schmelze und damit eine homogene Verweilzeitverteilung einzustellen. Dieser Reaktorteil ist komplett mit einer separaten Wandbeheizung (Doppelmantel oder Halbrohrheizschlange) ausgestattet, der als aktive Isolierung einem Wärmeverlust entgegenwirkt, ohne die Schmelzetemperatur zu beeinflussen.

15 Die Prepolymerschmelze wird danach durch einen statischen Prepolymerkühler (4) geführt, in dem die Temperatur auf eine Temperatur unterhalb der Prepolymerisationstemperatur aber oberhalb des Schmelzpunktes (225 bis 260 °C, bevorzugt 230 bis 240 °C) reduziert.

25 Unterhalb des Kühlers befindet sich ein weiterer Strömungsrohrteil (5), das mit Strömungsgleichrichtern ausgestattet ist, um eine Kolbenströmung der Schmelze und damit eine homogene Verweilzeitverteilung einzustellen. Dieser Reaktorteil ist wiederum mit einer separaten Wandbeheizung (Doppelmantel oder Halbrohrheizschlange) ausgestattet, der als aktive Isolierung einem Wärmeverlust entgegenwirkt, ohne die Schmelzetemperatur zu beeinflussen. Über einen Austragskonus wird die Schmelze aus dem Reaktor herausgeleitet und zu einer nachfolgenden Austragspumpe (6) geleitet. Optional kann auch

30 der erhöhte Druck im Prepolymerisationsreaktor für den weiteren Schmelzetransport genutzt werden. Die Schmelze wird über eine beheizte Prepolymerleitung (7) zum Kopf des nachfolgenden VK-Rohrs (10) gefördert. Hierbei wird aufgrund des intensiven Kontaktes und der großen Rohroberfläche die Temperatur der Schmelze wieder angehoben.

35 Die Wärme, die der Polymerschmelze im Prepolymerkühler (4) entzogen wird, wird genutzt, um die Prepolymerschmelze, die den Prepolymerisationsreaktor verlässt wieder aufzuheizen. Durch die begrenzte Verweilzeit in der Prepolymerisationsleitung bleibt das chemische Gleichgewicht in der

Prepolymerschmelze unverändert und die verstärkte Wasserabscheidung im nachfolgenden VK-Rohr (10) ist immer noch gegeben.

Die Kühlung der Prepolymerschmelze wird durch einen konstanten Wärmeträgerölstrom (HTM) gewährleistet. Abgekühltes HTM wird im Gegenstrom zur Schmelze durch den Schmelzekühler (4) geleitet. Dabei nimmt das Wärmeträgeröl die Einlauftemperatur der Schmelze in den Kühler an. Auf diesem Temperaturniveau kann das HTM genutzt werden, um den Heizmantel des Strömungsrohrteils (3) des Prepolymerisationsreaktors (11) zu beheizen. Danach wird das HTM im Gegenstrom zur Prepolymerschmelze in den Mantel der Prepolymerisationsleitung geführt. Durch die Gegenstromführung wird die Prepolymerschmelze aufgeheizt und das HTM wird nahezu auf Austrittstemperatur des Prepolymerisationsreaktors abgekühlt. Danach wird das HTM durch den Mantel des unteren Reaktorteils (5) gegeben, so dass es den Mantel des Reaktors mit einer Temperatur nahe der Schmelzetemperatur im Auslauf des Schmelzekühlers verlässt. Über eine Pumpe (8) und einen Luftkühler (9) wird es noch weiter abgekühlt wieder in den Schmelzekühler (4) geleitet.

In Tabelle 1 sind erfindungsgemäße Temperaturbereiche im Reaktionsablauf einer PA6-Produktionsanlage mit Prepolymerkühlung angegeben, wobei sich die Stromnummern auf Fig. 1 beziehen.

Tabelle 1

Stromnummer	Temperatur
A	240...270 °C, bevorzugt 250...265°C
B	245...275 °C, bevorzugt 255...270°C
C	220...255 °C, bevorzugt 230...240°C
D	220...255 °C, bevorzugt 230...240°C
E	240...275 °C, bevorzugt 253...268°C
F	218...253 °C, bevorzugt 228...238°C
G	243...273 °C, bevorzugt 253...268°C
H	243...273 °C, bevorzugt 253...268°C
J	222...257 °C, bevorzugt 232...242°C
K	222...257 °C, bevorzugt 232...242°C

Im Folgenden werden bevorzugte Verfahrensparameter für verschiedene Verfahrenswesen des erfindungsgemäßen Verfahrens angegeben:

- 5 1. Polymerisation ohne Prepolymerkühlung, unstabilisiert:
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 3,31$

- 10 2. Polymerisation mit Prepolymerkühlung, unstabilisiert:
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 3,71$

- 15 3. Polymerisation ohne Prepolymerkühlung, mit Stabilisator (0,05 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 3,05$

- 20 4. Polymerisation mit Prepolymerkühlung, mit Stabilisator (0,1 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 3,35$

- 25 5. Polymerisation ohne Prepolymerkühlung, mit Stabilisator (0,10 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 265\text{ °C}$ $p = 3\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 2,83$

- 30 6. Polymerisation mit Prepolymerkühlung, mit Stabilisator (0,10 % $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$):
 Prepolymerisationsreaktor: $T_{\text{Kopf}} = 250\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 230\text{ °C}$ $p = 2,5\text{ bar}$
 VK-Rohr: $T_{\text{Kopf}} = 275\text{ °C}$ $T_{\text{Boden}} = 245\text{ °C}$ $p = 0,6\text{ bar}$
 ➔ $\mu_{\text{rel}} = 3,06$

Patentansprüche

5

1. Reaktor für die Prepolymerisation von Polyamiden, insbesondere Polyamid 6 (PA 6), sowie Copolymeren hiervon mit

- einem Einlaufbereich (1) für die Zugabe der Edukte,
- einem Heizaggregat (2),

10

- einem ersten Strömungsrohrteil (3), der eine separate Wandbeheizung aufweist,
- einem zweiten Strömungsrohrteil (5), der eine separate Wandbeheizung aufweist sowie
- einer Auslassleitung (7) für das Prepolymer,

15

dadurch gekennzeichnet, dass der Reaktor zwischen dem ersten Strömungsrohrteil (3) und dem zweiten Strömungsrohrteil (5) ein Kühlaggregat (4) aufweist.

20

2. Reaktor nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlaggregat (4) und die separaten Wandbeheizungen über einen einzigen Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt sind.

25

3. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Heizaggregat ein statisches Heizaggregat, insbesondere ein Rohrbündel, ein innenbeheizter Überströmkörper, ein Plattenwärmetauscher oder eine Heizschlange, oder ein dynamisches Heizaggregat, insbesondere ein Roberts-Verdampfer oder

ein Umlauferhitzer, ist.

- 5 4. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die separaten Wandbeheizungen unab-
hängig voneinander Doppelmäntel und/oder Halbrohrheizschlangen
sind.
- 10 5. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Strömungsrührteile (3, 5) Strö-
mungsgleichrichter aufweisen.
- 15 6. Reaktor nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass in der Auslassleitung (7) eine
Austragspumpe (6) zum Transport des Prepolymers integriert ist
und/oder eine Wandbeheizung, insbesondere einen Heizmantel, auf-
weist.
- 20 7. Verfahren zur Prepolymerisation von Polyamiden, insbesondere Poly-
amid 6 (PA 6), sowie Copolymeren hiervon, bei dem
- 25 a) in einen Einlaufbereich (1) des Reaktors die Edukte dosiert werden,

 b) mittels eines Heizaggregats (2) die Temperatur der
 Polymerschmelze auf 240 bis 270°C, insbesondere 250 bis 265 °C
 eingestellt wird,

 c) die Polymerschmelze über einen ersten Strömungsrührteil (3), der
 mit einer separaten Wandbeheizung zur Vermeidung eines Wär-
 meverlusts gekoppelt ist, die Polymerschmelze zu einem Kühlag-
 gregat (4) geleitet wird, mit dem die Temperatur der
 Polymerschmelze auf 220 bis 255 °C, insbesondere 230 bis 240 °C
 eingestellt wird und

d) die Polymerschmelze über einen zweiten Strömungsrohrteil (5), der mit einer separaten Wandbeheizung zur Vermeidung eines Wärmeverlusts gekoppelt ist, zu einer Auslassleitung (7) transportiert wird.

5

8. Verfahren nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Kühlaggregat (4) und die separaten Wandbeheizungen über einen einzigen Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt werden.

10

9. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 oder 8, dadurch gekennzeichnet, dass in einem dem Einlaufbereich (1) vorgeschalteten Mischbehälter, die Edukte, insbesondere Monomere, Wasser und Additive, vorgemischt werden.

15

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass als separate Wandbeheizungen unabhängig voneinander Doppelmäntel und/oder Halbrohrheizschlangen verwendet werden.

20

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass in den Strömungsrohrteilen (3, 5) mittels Strömungsgleichrichter eine Kolbenströmung der Polymerschmelze ermöglicht wird.

25

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymerschmelze durch die Auslassleitung (7) mittels einer Austragspumpe (6) oder mittels Druck im Reaktor transportiert wird.

30

- 5 13. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 12,
 dadurch gekennzeichnet, dass die Auslassleitung (7) eine Beheizung,
 insbesondere einen Heizmantel, zur Wärmeeinleitung in die
 Polymerschmelze aufweist, wobei die Beheizung vorzugsweise eben-
 falls über den Wärmeträgerkreislauf thermisch gekoppelt ist.
- 10 14. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 13,
 dadurch gekennzeichnet, dass das Prepolymer über die Auslassleitung
 einem weiteren Polymerisationsreaktor, insbesondere einem Reaktor
 mit einem vertikalen Kondensationsrohr (VK-Reaktor) zugeführt wird,
 wobei die Temperatur der Polymerschmelze am Übergang der Auslass-
 leitung zum Kondensationsreaktor bevorzugt 240 bis 275 °C, beson-
 ders bevorzugt 253 bis 268 °C beträgt.
- 15 15. Polyamid mit einer relativen Viskosität von 2,4 bis 4,5, insbesondere
 von 3,0 bis 3,6, gemessen in einer Lösung von 1 g Polyamid in 96%iger
 Schwefelsäure bei 25 °C herstellbar nach dem Verfahren nach einem
 der Ansprüche 7 bis 14.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/051148

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. B01J19/00 B01J19/24 C08G69/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 565 866 A (GUENTHER ERNST ET AL) 23 February 1971 (1971-02-23) the whole document	1,3-7, 9-14
X	US 2009/131610 A1 (SUNAMORI TAKASHI [JP] ET AL) 21 May 2009 (2009-05-21) paragraph [0086]; figure 1	1,3,4
A	US 3 451 976 A (LUCAS BENNIE M) 24 June 1969 (1969-06-24) the whole document	1-15
A	EP 1 148 077 A1 (DSM NV [NL]) 24 October 2001 (2001-10-24) claim 9	15
	----- -/-	



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

24 March 2014

Date of mailing of the international search report

04/04/2014

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Veronesi, Sergio

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/051148

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 232 715 A (HEINZ INDEST) 1 February 1966 (1966-02-01) the whole document -----	1-15
A	US 2 562 796 A (THEODOOR KOCH) 31 July 1951 (1951-07-31) column 5, lines 48-56; figure 1 -----	1-14
A	US 4 354 020 A (ROTZOLL RUDI-HEINZ ET AL) 12 October 1982 (1982-10-12) the whole document -----	1-14
A	US 3 813 366 A (WRIGHT W ET AL) 28 May 1974 (1974-05-28) the whole document -----	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2014/051148

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3565866	A	23-02-1971	NONE
US 2009131610	A1	21-05-2009	CN 101146831 A 19-03-2008 DE 112005003517 T5 07-02-2008 US 2009131610 A1 21-05-2009 US 2011158856 A1 30-06-2011 WO 2006103732 A1 05-10-2006
US 3451976	A	24-06-1969	NONE
EP 1148077	A1	24-10-2001	AU 5066501 A 07-11-2001 CN 1437627 A 20-08-2003 EP 1148077 A1 24-10-2001 EP 1274767 A1 15-01-2003 ES 2398377 T3 15-03-2013 TW I283252 B 01-07-2007 US 2003109645 A1 12-06-2003 WO 0181452 A1 01-11-2001
US 3232715	A	01-02-1966	BE 635858 A 24-03-2014 CH 425229 A 30-11-1966 DE 1167021 B 02-04-1964 GB 987963 A 31-03-1965 NL 135965 C 24-03-2014 NL 296331 A 24-03-2014 US 3232715 A 01-02-1966
US 2562796	A	31-07-1951	BE 484840 A 24-03-2014 FR 972564 A 31-01-1951 GB 650155 A 14-02-1951 NL 73803 C 24-03-2014 US 2562796 A 31-07-1951
US 4354020	A	12-10-1982	CA 1150445 A1 19-07-1983 DE 2918828 A1 20-11-1980 EP 0020946 A1 07-01-1981 JP S6234250 B2 25-07-1987 JP S55151032 A 25-11-1980 US 4354020 A 12-10-1982
US 3813366	A	28-05-1974	CA 1039024 A1 26-09-1978 DE 2412742 A1 03-10-1974 FR 2222395 A1 18-10-1974 GB 1457042 A 01-12-1976 IT 1020562 B 30-12-1977 JP S585203 B2 29-01-1983 JP S5026898 A 19-03-1975 US 3813366 A 28-05-1974

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. B01J19/00 B01J19/24 C08G69/16
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 B01J C08G

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 3 565 866 A (GUENTHER ERNST ET AL) 23. Februar 1971 (1971-02-23) das ganze Dokument	1,3-7, 9-14
X	US 2009/131610 A1 (SUNAMORI TAKASHI [JP] ET AL) 21. Mai 2009 (2009-05-21) Absatz [0086]; Abbildung 1	1,3,4
A	US 3 451 976 A (LUCAS BENNIE M) 24. Juni 1969 (1969-06-24) das ganze Dokument	1-15
A	EP 1 148 077 A1 (DSM NV [NL]) 24. Oktober 2001 (2001-10-24) Anspruch 9	15
	-/-	



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

24. März 2014

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

04/04/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Veronesi, Sergio

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 232 715 A (HEINZ INDEST) 1. Februar 1966 (1966-02-01) das ganze Dokument -----	1-15
A	US 2 562 796 A (THEODOOR KOCH) 31. Juli 1951 (1951-07-31) Spalte 5, Zeilen 48-56; Abbildung 1 -----	1-14
A	US 4 354 020 A (ROTZOLL RUDI-HEINZ ET AL) 12. Oktober 1982 (1982-10-12) das ganze Dokument -----	1-14
A	US 3 813 366 A (WRIGHT W ET AL) 28. Mai 1974 (1974-05-28) das ganze Dokument -----	1-14

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/051148

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 3565866	A	23-02-1971	KEINE
US 2009131610	A1	21-05-2009	CN 101146831 A 19-03-2008 DE 112005003517 T5 07-02-2008 US 2009131610 A1 21-05-2009 US 2011158856 A1 30-06-2011 WO 2006103732 A1 05-10-2006
US 3451976	A	24-06-1969	KEINE
EP 1148077	A1	24-10-2001	AU 5066501 A 07-11-2001 CN 1437627 A 20-08-2003 EP 1148077 A1 24-10-2001 EP 1274767 A1 15-01-2003 ES 2398377 T3 15-03-2013 TW I283252 B 01-07-2007 US 2003109645 A1 12-06-2003 WO 0181452 A1 01-11-2001
US 3232715	A	01-02-1966	BE 635858 A 24-03-2014 CH 425229 A 30-11-1966 DE 1167021 B 02-04-1964 GB 987963 A 31-03-1965 NL 135965 C 24-03-2014 NL 296331 A 24-03-2014 US 3232715 A 01-02-1966
US 2562796	A	31-07-1951	BE 484840 A 24-03-2014 FR 972564 A 31-01-1951 GB 650155 A 14-02-1951 NL 73803 C 24-03-2014 US 2562796 A 31-07-1951
US 4354020	A	12-10-1982	CA 1150445 A1 19-07-1983 DE 2918828 A1 20-11-1980 EP 0020946 A1 07-01-1981 JP S6234250 B2 25-07-1987 JP S55151032 A 25-11-1980 US 4354020 A 12-10-1982
US 3813366	A	28-05-1974	CA 1039024 A1 26-09-1978 DE 2412742 A1 03-10-1974 FR 2222395 A1 18-10-1974 GB 1457042 A 01-12-1976 IT 1020562 B 30-12-1977 JP S585203 B2 29-01-1983 JP S5026898 A 19-03-1975 US 3813366 A 28-05-1974