

NORGE



STYRET
FOR DET INDUSTRIELLE
RETTSVERN

Utlegnings-skrift nr. 115416

Int. Cl. C 08 g 19/00

Kl. 39 c-10

Patentsøknad nr. 150 325 Inngitt 3. oktober 1963

Søknaden alment tilgjengelig fra 1. juli 1968

Søknaden utlagt og utlegningsskrift utgitt 30. sept. 1968

Prioritet begjært fra: 4/10-62 USA, nr. 228 496

Monsanto Chemical Company, 800 North Lindbergh Boulevard, St. Louis, Mo., USA.

Oppfinner: Edmond Paul Brignac, 782 Whitney Drive, Pensacola, Fla., USA.

Fullmektig: Ingeniør Sigurd Andersen.

Fremgangsmåte ved kontinuerlig fremstilling av lineære polycarbonamider.

Oppfinnelsen angår en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av polycarbonamider av høy molekylvekt. Mere spesielt angår oppfinnelsen en forbedret fremgangsmåte for kontinuerlig fremstilling av lineære polycarbonamider av en type som kjennetegnes ved høy molekylvekt innbefattende de som er særlig nyttige ved dannelsen av formede artikler, såsom fibre, filamenter og lignende. Fremstillingen av lineære kondensasjonspolymerer fra polymerdannende reaktanter har antatt økende kommersiell viktighet i forskjellige industrier. Det er på grunn av den økende kommersielle viktighet at forbedrede prosesser som gir produkter av bedre kvalitet på mere økonomisk måte, er nødvendig. Ved dannelsen av slike lineære polymerer, særlig av den type som har folie- og filmdannende egenskaper, kan det polymere sluttprodukt være et polycarbonamid som er dannet fra flytende materialer innbefattende polycarbonamid-dan-

nende reaktanter. I et eksempel på dannelsen av polycarbonamider, såsom nyloner og lignende, utsettes en oppløsning av polycarbonamid-dannende materiale, som vanligvis inneholder vann eller annet oppløsningsmiddel, for overatmosfæriske trykk og polycarbonamid-dannende temperaturer for å utføre polykondensasjonen eller den polycarbonamid-dannende reaksjon. Etter som polykondensasjonen av det polycarbonamid-dannende materiale skrider frem, øker viskositeten av polycarbonamidreaksjonsmassen på kjent vis inntil den ønskede polymerisasjonsgrad oppnås.

Tidligere polycarbonamid-dannende materialer innbefattet vandige oppløsninger av hexamethyldiamin og adipinsyre og fremstillingen av disse oppløsninger kommersielt krever mye tid og håndtering. For å sikre filamenter eller fibre av høy kvalitet og gode egenskaper har det tidligere vært antatt at en betraktelig blanding

av det fremstilte hexamethylendiamin, såvel som blanding av den fremstilte adipinsyre, var nødvendig for å få såvel hexamethylendiamin som adipinsyre av jevn kvalitet og høy renhet.

Videre blir, etter blanding av hexamethylendiamin og adipinsyre, disse reaktanter blandet sammen og fortynnet med vann til 40–60%ig konsentrasjon slik at reaktantoppløsningen kan lagres i lengre tid uten bunnfelling eller andre tap av polycarbonamiddannende reaktanter. For å sikre videre jevn kvalitet på produktet blir disse vandige oppløsninger av reaktantene eller nylonsaltoppløsninger blandet med andre lignende nylonsaltoppløsninger.

Videre behandlingsoperasjoner utføres også for andre formål. Nylonsaltoppløsningen behandles med aktivert kull slik at den fremstilte polymer vil ha god klarhet eller hvithet, og pH av oppløsningen innstilles før begynnelsen av den kommersielle polymerisasjonsoperasjon slik at den fremstilte polymer vil ha en jevn farvestoffmottagelighet og en jevn variasjon i polymermolekylvekten.

Selv om alle ovennevnte forbehandlingsoperasjoner synes å være tradisjonelle ved fremstillingen av polycarbonamider av høy molekylvekt, såsom nylon, har det ikke vært påvist at disse behandlinger er nødvendige eller endog tilrådelige for nylonpolymerer som skal anvendes for spesielle formål hvor strekkfasthet, elastisitet og andre lignende fysikalske egenskaper er av største viktighet. Et eksempel på en slik anvendelse er bruken av nylon som forsterkende matrix ved fremstilling av bildekker.

I det første trinn ved dannelsen av polycarbonamider, såsom nylon, var det ved tidligere prosesser videre nødvendig med en oppvarming av nylonsaltoppløsningen ved overatmosfæriske trykk og da fjerne det vandige oppløsningsmiddel, og da polymerisasjonen av reaktantene er en kondensasjonsreaksjon hvori vann frigjøres ettersom polymeren dannes, er fjernelsen av vann fra oppløsningen såvel som det vann som dannes ved polymerisasjonen uten termisk beskadigelse av polymeren under en slik fjernelse, et av de kritiske problemer ved alle tidligere kommersielle polycarbonamid-dannende prosesser.

Tidligere har alle forsøk på å blande polycarbonamidreaktanter såsom adipinsyre og hexamethylendiamin i fravær av et egnet oppløsningsmiddel ikke vært kronet med hell på grunn av disse reaktanters sterke tilbøyelighet til å danne agglomererte masser som ikke kan smeltes for å gjennomføre reaksjonen på grunn av den lave varmeoverføringskoeffisient og den glatte overflate av den agglomererte masse. Disse agglomererte masser som forblir usmeltet, bevirker at man får et inhomogent reaktantsystem, hvilket forhindrer polymerisasjonen og bevirker sterke trykkløst og unødvendige nedstengninger av kommersielt kontinuerlige polymerisasjonsapparater.

Det er derfor et første mål ved oppfinnelsen å skaffe en forbedret fremgangsmåte for fremstilling av polycarbonamider i fravær av oppløsningsmiddel for polycarbonamidreaktantene, og som er mere økonomisk enn de tidligere kjente

fremgangsmåter. Et annet mål ved oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte for fremstilling av polycarbonamider som vil redusere eller eliminere den termiske nedbrytning av polymeren under dens dannelses. Et videre mål ved oppfinnelsen er å skaffe en fremgangsmåte for fremstilling av polycarbonamider på kortere tid enn det tidligere har vært mulig.

Oppfinnelsen angår således en fremgangsmåte ved kontinuerlig fremstilling av lineære polycarbonamider av en type som kjennetegnes ved høy molekylvekt, ved oppvarming av praktisk talt oppløsningsmiddelfrie hexamethylendiamin og adipinsyre i flytende form, og fremgangsmåten er særpreget ved at hexamethylendiamin og adipinsyre i flytende form blandes kontinuerlig til en homogen blanding i praktisk talt like volummengder ved et trykk av 70,4–176 kg/cm² og en rheologisk turbulens tilsvarende et Reynolds' tall av minst 5 000, og temperaturen så heves til en polycarbonamidannende temperatur under opprettholdelse av det høye trykk og turbulensen, hvorefter trykket senkes og de flytende bestanddeler skilles fra de dampformige, og polymerisasjonen av de flytende bestanddeler fullføres.

Dampene som dannes i sonen med redusert trykk, underkastes en egnet behandling, såsom besprøyttingskondensering og filtrering for å gjenvinne det hexamethylendiamin som fordampes i dette trinn, og det gjenvundne hexamethylendiamin føres tilbake i prosessen etter nødvendig rensing ved raffinering eller andre måter.

De nye trekk som er karakteristiske for oppfinnelsen, er angitt i detalj i patentkravet, men oppfinnelsen vil lettest forstås fra den følgende beskrivelse sammenholdt med den vedlagte tegning, hvor:

Figuren viser et prosess-skjema for en polymerisasjonsprosess utført ifølge oppfinnelsen.

Tegningen viser skjematisk en utførelsesform av den nye fremgangsmåte for å fremstille lineære polycarbonamider ifølge oppfinnelsen. I denne utførelsesform blir smeltet adipinsyre av høy renhet matet fra adipinsyresmelten 1, matet gjennom røret 2 til pumpen 3 hvor den pumpes under trykk til injeksjonsspiralen 4 i reaksjons-sonen 5. Den smeltede adipinsyre under høytrykk forenes i injeksjonsspiralen 4 med kontrollerte volum av rensset hexamethylendiamin under tilsvarende trykk som er matet fra hexamethylendiaminsmelten 6 gjennom røret 7 til pumpen 8.

I et typisk eksempel kan smelterne for smeltet adipinsyre og rensset hexamethylendiamin være kar med dampkappe utstyrt med røreanordning. Temperaturen av adipinsyren i adipinsyresmelten kan være mellom 160 og 200° C og temperaturen av hexamethylendiaminet kan være mellom 20 og 50° C. Inert gasstrykk kan påsettes innholdet av et hvilket som helst av karene etter ønske.

Pumpene 3 og 8 kan være av en hvilken som helst type som er egnet for behandling av varme væsker og som er istand til å levere kontrollerte volummengder av varm væske ved trykk opptil 175 kg/cm². Et typisk eksempel på en egnet pum-

pe er en «Zenith» gearpumpe forsynt med damp-rør rundt pumpelegemet. Damprør kan også anbringes rundt alle rør som fører fra smelterne til pumpene og fra pumpene til reaksjonssonen om nødvendig for å holde adipinsyre og hexamethylendiaminet på den ønskede temperatur.

På grunn av den velkjente aksjon av reaksjon av den smeltede adipinsyre og det rensede hexamethylendiamin når disse forbindelser bringes sammen eller blandes i høye konsentrasjoner, gir injeksjonsspiralen 4 en mulighet for å blande praktisk talt ren smeltet adipinsyre og rensat hexamethylendiamin i fravær av et oppløsningsmiddel såsom vann, slik at en homogen blanding fri for agglomererte klumper fåes.

Injeksjonsspiralen 4 kan bestå av en hvilken som helst anordning som er egnet for å bringe reaktantvæskene sammen ved høye hastigheter under turbulente strømningsbetingelser ved et Reynolds'tall på 5 000 eller derover like etter at de forenes og kan være en innsnevring-anordning såsom en venturiseksjon i røret eller et innsnevret utløp.

De varme reaktantvæsker som blandes under turbulens fortsetter under trykk som vist ved ledningen 9 til reaksjonssonen 5 som består av en forvarmingsdel 16 og en trykkreduserende del 17. Reaksjonssonen 5 kan være en hvilken som helst anordning konstruert slik at den har et høyt overflate til volumforhold for de reagerende væsker, har gode varmeoverføringsegenskaper og er istand til å utstå høye trykk. En anordning som kan være egnet, er en rørspralvarmeutveksler med reaktantvæskene inne i rørene og varmeoverføringsmedia såsom høytrykksdamp eller dowtherm i området omkring rørene.

I et typisk eksempel kan reaksjonsvæskene inne i injeksjonsspiralen og forvarmingsseksjonen av reaksjonssonen blandes i praktisk talt like volumengder og er under trykk fra 70 til 175 ato. ved temperaturer fra 250° til 400° C. Ved kontinuerlig drift bør reaksjonssonen bestående av forvarmingsseksjonen og trykkreduksjonssseksjonen konstrueres slik at de reagerende væsker har en oppholdstid deri av fra 10 minutter til 120 minutter.

De reagerende væsker og delvis omsatt polymer som er dannet i reaksjonssonen forlater reaksjonssonen som vist ved røret 18 og passerer gjennom en trykkreguleringsanordning 28. Trykkreguleringsanordningen 28 kan være en hvilken som helst egnet anordning for å kontrollere reaktantvæsketrykkene i trykkreduksjonssonen 17 mellom 0 ato, og 1,76 ato. og kan være en hvilken som helst manuell eller automatisk trykk-kontrollventil som er vel kjent i industrien. Materialet fra røret 29 som forlater trykkreguleringsventilen 28 inneholder ureagert, flytende adipinsyre og hexamethylendiamin, delvis polymerisert hexamethylenammoniumadipat, vann dannet ved kondensasjonspolymerisasjonsreaksjonen mellom reaktantene, både i væske- og dampfase, og hexamethylendiamindamp. Blandingen fortsetter gjennom røret 29 til damputskilleren 10, hvori den første adskillelse av de flytende komponenter i blandingen finner sted.

I et typisk eksempel kan damputskilleren 10 være et sylindrisk eller avkortet, kjegleformet

kar hvori blandingen fra røret 29 innføres praktisk talt tangentielt til det sirkulære tverrsnitt av karet og hvirvler rundt sidene av karet idet det faller mot oppsamlingshodet eller den avkortede del til uløpet for videre polymerisasjon, og dampene stiger opp fra midten av karet og trekkes av fra toppen av dette. Egnede anordninger kan anbringes for å tilføre varme til damputskilleren om ønskes.

Flytende polymert materiale som er istand til å undergå videre polymerisasjon går ut av væskeutskilleren 10 som vist ved røret 12 til ferdigbehandleren 13 hvor slutt-trinnet av polymerisasjonsprosessen finner sted. Ferdigbehandleren 13 kan være av en hvilken som helst konstruksjon egnet for å gi god varmeoverføring og blandingsbetingelser til polymeren som innføres deri og mange utførelsesformer er vel kjent i faget.

I et typisk eksempel kan ferdigbehandleren 13 være en horisontal skrueferdigbehandler som drives ved atmosfæretrykk, undertrykk eller overtrykk ved temperaturer på reaksjonsmassen deri på mellom 260 og 300° C avhengig av de polymeregenskaper som ønskes. Oppholdstiden av polymeren i ferdigbehandleren kan være fra 10 minutter til 3 timer.

Polymeren med de ønskede egenskaper forlater ferdigbehandleren som vist ved røret 14 til firkanten 15 som kan bestå av en hvilken som helst etterfølgende polymerforming- eller oppbevaringsfremgangsmåte såsom spinning av fibre eller sammenvalsing av polymeren med påfølgende oppflising for lagring eller blanding for påfølgende bruk.

De frigjorte damper som går av fra toppen av damputskilleren 10 som vist ved røret 11 går til en besprøytningsskondensator 19 hvori de ureagerede hexamethylendiamindamper og delvis polymerisert materiale kondenseres. Kjølevannet går inn i besprøytningsskondensatoren 19 gjennom røret 20 og kondenserer vann- og hexamethylendiamindamp og delvis polymerisert materiale som går fra besprøytningsskondensatoren som vist ved røret 21 til filteret 22 hvor vannet og hexamethylendiaminet skilles fra det delvis polymeriserte materiale idet det kondenserte hexamethylendiamin og vann fortsetter gjennom røret 23 til lagertanken 24 for rådiamin og det delvis polymeriserte materiale går til avfall eller annen anvendelse gjennom røret 25. Rådiaminet kan føres tilbake til standard raffineringssystemer og mates etter ønske på diaminsmelte- ren 6 for videre anvendelse i prosessen.

Om ønskes kan gass som er inert overfor systemet mates i motstrøm til polymerstrømmen i prosessen for å lette fjerningen av vanddamp og kontrollere polymerisasjonsgraden av polymeren. Hvis dette gjøres føres gass som er inert overfor systemet inn i prosessen som vist ved røret 26, fortsetter i motstrøm til polymerstrømmen i røret 12, går ut av vanddamputskilleren 10 gjennom røret 11, blir ikke kondensert i besprøytningsskondensatoren 19 og forlater systemet gjennom røret 27 til et gjenvinningssystem for inert gass for fornyet anvendelse eller det går til avfall.

Som det klart vil sees av ovenstående be-

skrivelse eliminerer foreliggende fremgangsmåte fullstendig nødvendigheten for å tilsette og gjenvinne store mengder vann. Dette muliggjør hitil uhørte besparelser i varmeenergi som må tilføres til prosessen og tillater dannelsen av polymer med ønskede egenskaper i meget korte tidsrom og på en meget økonomisk måte.

Patentkrav:

Fremgangsmåte ved kontinuerlig fremstilling av lineære polycarbonamider av en type som kjennetegnes ved høy molekylvekt, ved oppvarming av praktisk talt oppløsningsmiddelfrie hexamethylendiamin og adipinsyre i flytende form, karakterisert ved at hexamethy-

lendiamin og adipinsyre i flytende form blandes kontinuerlig til en homogen blanding i praktisk talt like volummengder ved et trykk av 70,4—176 kg/cm² og en rheologisk turbulens tilsvarende et Reynolds' tall av minst 5 000, og temperaturen så heves til en polycarbonamiddannende temperatur under opprettholdelse av det høye trykk og turbulensen, hvorefter trykket senkes og de flytende bestanddeler skilles fra de dampformige, og polymerisasjonen av de flytende bestanddeler fullføres.

Anførte publikasjoner:

Britisk patent nr. 904 229.
Tysk patent nr. 901 592.
U.S. patent nr. 2 840 547.

