

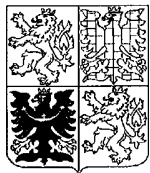
PŘIHLÁŠKA VYNÁLEZU

zveřejněná podle § 31 zákona č. 527/1990 Sb.

(21) Číslo dokumentu:

2000 - 1929

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(22) Přihlášeno: **24.11.1998**

(32) Datum podání prioritní přihlášky: **25.11.1997**

(31) Číslo prioritní přihlášky: **1997/19752181**

(33) Země priority: **DE**

(40) Datum zveřejnění přihlášky vynálezu: **15.11.2000**
(Věstník č. 11/2000)

(86) PCT číslo: **PCT/EP98/07579**

(87) PCT číslo zveřejnění: **WO99/26997**

(13) Druh dokumentu: **A3**

(51) Int. Cl. ⁷:

C 08 G 69/14

C 08 G 69/46

(71) Přihlašovatel:

BASF AKTIENGESELLSCHAFT, Ludwigshafen, DE;

(72) Původce:

Hünger Hans-Harald, Ellerstadt, DE;

Ludwig Alfons, Höxter, DE;

Neuberg Rainer, Dannstadt-Schauernheim, DE;

Pipper Gunter, Bad Dürkheim, DE;

Sauer Thomas, Dirmstein, DE;

Wilms Axel, Weisenheim, DE;

(74) Zástupce:

Švorčík Otakar JUDr., Hálkova 2, Praha 2, 12000;

(54) Název přihlášky vynálezu:

Způsob výroby polyamidů

(57) Anotace:

Způsob výroby polyamidů, při němž se extrahovaná voda pocházející z extrakce polyamidů koncentruje až do obsahu extraktu maximálně 85 % hmotnostních a směšuje se s čerstvým laktamem až do 0,5 až 13 % hmotn. obsahu vody, přičemž během polymerace se provádí aspoň jedna adiabatická expanze.

Způsob výroby polyamidů

Oblast techniky

Polyamid, který se vyrábí z větší části polymerací kaprolaktamu, obsahuje v závislosti na teplotě rovnovážně 8 až 15 % kaprolaktamu a jeho oligomerů. Ty narušují další zpracování a proto se většinou po granulaci odlučují extrakcí vodou, vodou obsahující kaprolaktam nebo alkoholem nebo působením inertních plynů nebo vakua.

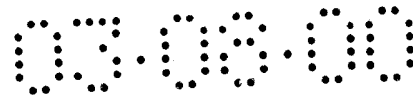
Při extrakci vodou vzniká obvykle extrakt s asi 2 až 15 % hmotn. kaprolaktamu a jeho oligomerů, která se z důvodů úspory nákladů a ochrany životního prostředí upravuje, přičemž se kaprolaktam a jeho oligomery vracejí zpět do polymerace.

Dosavadní stav techniky

Například v DD-A-213 936, DE-A-43 21 683 a US-A-4 049 638 popsány postupy výroby kaprolaktamu, umožňující použít k polymeraci kaprolaktamu s přibližně až 15 % obsahu vody. EP-A-745 631 vysvětluje opětné použití vodných extrakčních roztoků s přidavkem malých množství di- nebo polykarbonové kyseliny, protože jinak extrakt polymeruje pomaleji než kaprolaktam.

Jelikož extrakt obsahuje i značné podíly cyklických oligomerů, které při polymeraci zůstávají nezměněny, byly navrhovány různé postupy štěpení těchto oligomerů, resp. jejich přeměny na lineární oligomery. Oligomery se obvykle štěpí kyselinou fosforečnou nebo vysokými teplotami. Tak US-A-5 077 381 popisuje postup štěpení oligomerů při teplotách 220 až 290 °C, přednostně pod zvýšeným tlakem. Použití octové kyseliny a kyseliny ortofosforečné pro štěpení oligomerů je například popsáno v DD-A-213 936.

Před navrácením do polymerace je nutno extraktový roztok s obvykle asi 10 % hmotn. napřed upravit, t.j. obvykle koncentrovat. Tato úprava se obvykle uskutečňuje oddestilováním vody. DA-A-25 01 348 popisuje koncentrování s vyloučením vzdušného kyslíku, přičemž se před koncentrováním na více než 70 % hmotn. k vodnému extraktu přidává čerstvý kaprolaktam. EP-A-123 881 uvádí



přídavek kaprolaktamu k extraktu před začátkem zahušťování, čímž se snižuje míra vysrážení oligomerů.

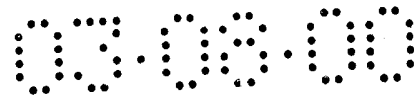
Toto zahuštění probíhá normálně ve dvou stupních, přičemž v prvním stupni se 10% roztok zahušťuje běžnou odparkou asi na 75 - 80 % kaprolaktamu a oligomerů. Po dalším odpařování roztoku na více než 98 % se roztok ihned polymeruje. Vodný roztok kaprolaktamu a jeho oligomerů není při koncentracích nad 70 až 80 % stabilní, protože z něho vypadávají především oligomery.

Při používání tohoto zahušťovacího postupu na extrakty z pigmentovaných polyamidů však vznikají obtíže. K polyamidu se totiž před granulací, přednostně již během polymerace přidávají pigmenty TiO_2 za účelem matování, zlepšení odolnosti vůči UV-paprskům a dodání určitých vlastností. Pro lepší dispergaci a velikost částic jsou polyamidy dodatečně povrchově upravovány resp. povrstvovány anorganickými aditivy. Při extrahování polyamidového granulátu se tyto anorganické pomocné látky zčásti spolu s kaprolaktamem a jeho oligomery extrahují a při koncentrování extraktu se odlučují zejména na teplosměnných plochách tepelných výměníků. Tím se značně zkracuje provozní doba odparek a navíc vzniká nebezpečí, že se tepelný výměník ucpe. Podobné problémy zanášení teplosměnných ploch výměníků se vyskytují i během odpařování vody v polymeračním stupni, když se koncentrát zase vrací do polymerace kaprolaktamu, protože i tento koncentrát obsahuje ještě uvedené anorganické látky.

Pro řešení těchto problémů navrhuje EP 306 872 používat pigmentů, obsahujících méně než 0,1 % hmotn. složek rozpustných ve vodě při 100 °C. Toto omezení volby pigmentů je však nevýhodné.

Podstata vynálezu

Tento vynález je proto založen na zadání vytvořit zlepšený postup úpravy a dalšího zpracování extraktové vody z polyamidů, zejména pigmentovaných polyamidů, uskutečnitelný jednoduše a bez zmíněných problémů a poskytující extraktový koncentrát, který lze vrátit zpět do polymerace.



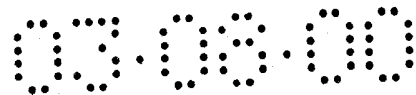
Bylo překvapivě nalezeno řešení, které spočívá v tom, že se extraktivá voda zahustí jen do obsahu maximálně 85 % hmotn. a k tomuto roztoku se v poměru 1:1 až 1:8 přidá čerstvý laktam. Dosažená směs pak obsahuje 0,5 až 13 % hmotn. vody. Je možno ji pak vrátit do polymerace, aniž by docházelo k výše zmíněným problémům, když se voda během polymerace odstraňuje adiabatickou expanzí.

Předmětem tohoto vynálezu je proto postup výroby polyamidů aspoň z jednoho laktamu, zejména kaprolaktamu, a případně dalších monomerů a případně i běžných aditiv a plnidel, přičemž se tento postup vyznačuje tím, že

- a) extraktivá voda z extrakce polyamidu se koncentruje na obsah extraktu nejvýše 85 % hmotn.,
- b) obsah vody v získaném koncentrátu se nastaví přidáním čerstvého laktamu na 0,5 až 13 % hmotn.,
- c) získaná směs se podrobí polymeraci za podmínek tvorby polyamidů, a
- d) během polymerace se provede aspoň jedna adiabatická expanze ke snížení obsahu vody.

Postup podle vynálezu je v porovnání se stavem techniky podstatně méně náchylný k rušivým vlivům, je jednodušší a nákladově méně náročný. Při použití extraktivé vody, pocházející z extrakce pigmenty obsahujícího polyamidu se tím zabráňuje vylučování anorganických složek z extraktivého roztoku a tvorbě usazenin z těchto složek zejména na teplosměnných plochách výměníků. Dále se prokázalo, že se polymerace díky složení použité směsi urychluje.

Extraktivé vody pocházející z extrakce polyamidů obvykle obsahují 4 až 15 % hmotn. organických a případně i anorganických složek. Aby je bylo možno vrátit zpět do polymerace, musejí se tyto extraktivé vody napřed koncentrovat odpařením. To se provádí známým způsobem v jedno- či vícestupňové odparce s krátkou dobou prodlevy, například v Robertově odparce, odparce s klesající blánou, tenkovrstvé odparce nebo cirkulační odparce. Odpařování se vede až do



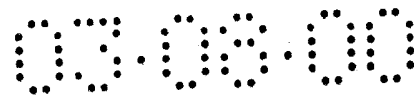
obsahu extraktu nejvýše 85 % hmotn., protože při této koncentraci ještě nelze pozorovat vypadávání rozpuštěných složek z roztoku. S výhodou se odpařuje na obsah extraktu 60 až 85 % hmotn., zejména 70 až 85 % hmotn.. Odpařovací teploty bývají při tom v rozmezí od 103 do 115 °C, přednostně 107 až 112 °C (při normálním tlaku). Obvykle se odpařování provádí kontinuálně.

Zvlášť s výhodou se do extraktové vody již před koncentrováním přidává čerstvý laktam, zejména tehdy, když se extrakce polyamidu neprováděla ve vodě obsahující kaprolaktam. To má tu výhodu, že extraktový koncentrát je stabilizován proti vylučování oligomerů již v průběhu zahušťování. Hmotnostní poměr přidávaného kaprolaktamu k obsaženému extraktu se při tom volí v rozsahu od 0,1 do 1,5, přednostně 0,5 až 1,0.

Koncentrát získaný po zahuštění (extraktový roztok) mívá obvykle teplotu v rozmezí od 107 do 112 °C a směšuje se pak s laktamem, určeným pro polymeraci. Používá se tolik laktamu, aby měla výsledná směs obsah vody od 0,5 do 13 % hmotn., přednostně 0,5 až 10 % hmotn., přesněji 0,8 až 7 % hmotn., zejména pak 1 až 4 % hmotn. a vůbec nejlépe 1,9 až 3,5 % hmotn.. Za účelem nastavení tohoto obsahu vody se koncentrát směšuje s laktamem obvykle ve hmotnostním poměru 1:1 až 1:12, přednostně 1:1 až 1:10 a vůbec nejlépe 1:1 až 1:8. Vysoký obsah laktamu (obvykle v rozmezí 79 až 95 hmotn.%) zlepšuje rozpustnost ve směsi obsažených oligomerů, takže neze pozorovat žádné vypadávání z roztoku. Směs je proto stabilní a je možno ji před dalším zpracováváním skladovat aspoň několik hodin, aniž by bylo možno pozorovat ucpávání částí okruhů zařízení.

Směs se pak přivede do polymerace, prováděné obvykle kontinuálně a v podstatě podle způsobu, popsáno v DE-A-43 21 683. Polymeruje se přednostně za takových podmínek, kdy je směs v jednofázové a tekuté podobě, tedy při zvýšené teplotě a zvýšeném tlaku. Obvykle se pracuje při teplotě v rozmezí od 230 do 310 °C, přednostně 240 až 290 °C, a při tlaku v rozmezí od 5 do 40 bar, přednostně od 12 do 20 bar.

Voda obsažená ve směsi zrychluje za těchto polymeračních podmínek polymeraci. Aby se však dosáhlo vysokomolekulárního polyamidu, je nutno obsah vody



podstatně snížit. To se děje adiabatickou expanzí polymerující směsi, přednostně na tlak v rozmezí 0,1 mbar až 1,8 bar, zejména 1 mbar až 1,3 bar a vůbec nejlépe na atmosférický tlak. Z důvodu adiabatického uvolnění resp. vypaření vody se nemohou na dílech aparatury vylučovat oligomery nebo aditiva. Ty zůstanou ve své většině rozptýleny v matici polymeru nebo v suspenzi, díky čemuž je zajištěn nerušený průběh polymerace.

Podle první uvažované formy provedení se směs pro polymeraci uvede na teplotu v rozmezí 230 až 310 °C a na tlak v rozmezí 5 až 40 bar, takže se rozběhne polymerace. Po dosažení požadované teploty a požadovaného tlaku se provede aspoň jedna adiabatická expanze (jak je ještě níže popsáno). Po expanzi získaný výrobek se vystaví bezpřetlakové dodatečné polymeraci v aspoň jednom reakčním pásmu, případně i za sníženého tlaku podle známého postupu.

S výhodou se však výrobek, získaný po expanzi dále polymeruje v prvním reakčním pásmu při teplotě v rozmezí 230 až 310 °C a při tlaku od 5 do 40 barů, pak se vyvolá opětá adiabatická expanze a nakonec se v druhém reakčním pásmu dopolymeruje tak, jak popsáno výše. Pokračující polymerace v prvním reakčním pásmu se obvykle provádí v reaktorové nádobě, která je níže podrobněji popsána.

Podle další formy provedení se směs pro polymeraci uvede na teplotu 230 až 310 °C a pod tlak 5 až 40 bar, například tím, že se směs vede kontinuálně po dobu několika málo minut přes vytápěný tepelný výměník. Pak se výrobek v prvním reakčním pásmu při trvajících tlakových a teplotních podmínkách navede do polymerace. Tato polymerace probíhá obvykle v reaktorové nádobě s vestavbami, například v trubkovém reaktoru s míchadly. Je možno použít uspořádaných směšujících prvků (například tzv. Sulzerovy svazky) nebo neuspořádané směšovací elementy jako výplňové částice (například Raschigovy kroužky, kuličky nebo Pall-kroužky). V tomto reakčním pásmu probíhá exotermická polymerace reakční směsi, přičemž z výše uvedených důvodů je zajišťována jednofázovost reakčního systému příslušnými tlakovými a teplotními podmínkami. Uvolňujícím se reakčním teplem se teplota reakční směsi při průchodu tímto pásmem zvyšuje asi

o 10 až 50 K. Výdrž bývá obvykle v rozmezí 0,5 až 3 hodiny, přednostně 1 až 2 hodiny, takže přeměna dosahuje minimálně 85 %, přednostně více než 87 %.

Reakční směs vystavená tlaku se pak adiabaticky expanduje do odlučovacího pásma. Tlak v tomto pásmu bývá obvykle v rozmezí od 0,1 mbar do 1,50 bar, přednostně od 10 do 1300 mbar. Při expanzi proběhne mžikové vypaření vody zbývající ještě v polymeru s využitím reakčního, případně vlastního tepla akumulovaného v polymerové tavenině. Reakční směs se při tom ochladí na teploty v rozmezí od 220 do 300 °C, přednostně 230 až 270 °C. Na rozdíl od běžného odpařování vody z povrchu teplosměnné plochy výměníku není možné při mžikovém celohmotovém vypaření, jak výše zmíněno, aby se z polymerové matice na teplosměnném povrchu nebo na jiných částech aparatury vylučovaly jakékoliv usazeniny. Tvorbě povlaků z organických či anorganických usazenin se tím zabrání. Kromě toho se tepla uvolňovaného v procesu přímo využije k vypaření vody, což přináší další úsporu energie i nákladů.

Ochlazení reakční směsi je navíc žádoucí, protože polykondenzační rovnováha se s klesající teplotou přesouvá na stranu vysokomolekulárního výrobku. Pára uvolněná expanzí obsahuje těkavé složky, jako monomer kaprolaktam a oligomery. Rektifikací na koloně je možno vodní páru ze systému odvést a organické látky mohou být vráceny do procesu.

Polykaprolaktam, získaný při použití kaprolaktamu za odlučovacím pásmem mívá molekulární hmotnost v rozmezí od 300 do 18.000 g/mol, přednostně 6000 až 12.000 g/mol. Viskozita taveniny je 1 až 200 Pa.s (při 270 °C). Polymerová tavenina se buď ihned po odlučovacím pásmu převádí do pokračovacího reakčního pásma, kde dochází k dalšímu zvyšování molekulární hmotnosti, nebo se vede přímo na další běžné zpracovatelské postupy.

Zejména když koncentrace vody v zahuštěném extraktivém roztoku již s přídatkem laktamu přesahuje 8 % hmotn., je použití dvou- nebo víceetapňové mžikové celohmotné vypařovací expanze účelné. Tímto způsobem se předejde poklesu teploty reakční směsi pod tavnou teplotu polymeru při adiabatickém vypařování.

Směs koncentrátu s laktamem při obsahu vody nad 8 % hmotn. se zahřeje jak popsáno výše a vede se do prvního reakčního pásma, kde se probíhající reakcí dále ohřeje. Tlak se s výhodou zase volí tak, aby si reakční směs zachovala jednofázovou tekutost.

Tlaku vystavená reakční směs se pak expanduje adiabaticky do prvního odlučovacího pásma, přičemž tlak v tomto odlučovacím pásmu bývá v rozmezí od 6 do 15 bar, přednostně 8 až 12 bar. Při tom se část v polymeru se nalézající vody s využitím dříve akumulovaného reakčního a vlastního tepla rázově uvolní mžikovým vypařením. Reakční směs se při tom ochladí asi na 220 až 300 °C, přednostně 230 až 270 °C. Prodlěvu v prvním odlučovacím pásmu volíme obvykle v rozmezí od 10 do 60 minut, přednostně 20 až 30 minut. Pak se tlaku vystavená směs vede přes tepelný výměník a při tom se v průběhu několika málo minut zahřeje na teplotu v rozmezí od 230 do 310 °C, přednostně 240 až 290 °C. Tlak se opět s výhodou nastaví tak, aby si reakční směs zachovala jednofázovou tekutost, bývá obvykle v rozmezí od 6 do 20 bar, přednostně od 12 do 18 bar. Reakční směs se pak znovu adiabaticky expanduje do druhého odlučovacího pásma. Tlak v druhém odlučovacím pásmu se volí v rozmezí od 10 do 1300 mbar. Tento postup opakovaného ohřevu reakční směsi s následujícím mžikovým vypařováním lze dle potřeby opakovat. Množství vody, vypařené v jednotlivých odlučovacích pásmech a s tím spojený pokles teplot je možno cíleně ovlivňovat individuálně nastavovaným tlakem.

Jako laktamu lze použít například kaprolaktam, önanthlaktam, kapryllaktam a lauryllaktam i jejich směsi, přednostně však kaprolaktam.

Jako dalších monomerních jednotek lze používat například dikarbonkyselin, jako alkandikarbonkyseliny se 6 až 12 atomy uhlíku, zejména se 6 až 10 atomy uhlíku, jako adipinovou kyselinu, pimelinovou kyselinu, korkovou kyselinu, acelainovou kyselinu nebo sebacinovou kyselinu jakož i tereftalovou kyselinu a izoftalovou kyselinu, diaminy jako C₄-C₁₂-alkyldiamin, zejména se 4 až 8 atomy uhlíku, jako hexametylendiamin, tetrametylen-diamin nebo oktametylendiamin, dále m-xylylendiamin, bis-(-aminofenyl)metan, bis-(4-aminofenyl)propan-2,2 nebo bis((4-aminocyklohexyl)metan, jakož i směsi dikarbonkyselin s diaminy, přednostně v

rovném poměru, jako hexametylendiamoniumadipát, hexa-metylendiamonium-tereftalát nebo tetrametylendiamoniumadipát, přednostně hexa-metylendiamoniumadipát a hexametylendiamoniumtereftalát, v množství v rozsahu od 0 do 60, přednostně od 10 do 50 hmotn.% vztaženo na celkové množství monomerů. Zvláštního technického významu doznaly polykaprolaktam a polyamidy, sestavené z kaprolaktamu, hexametylendiaminu a dále adipinové kyseliny, izoftalové kyseliny a/nebo tereftalové kyseliny.

V jedné přednostní formě provedení se používá kaprolaktamu a hexametylendiamoniumadipátu („AH-soli“), při čemž se zmíněné AH-soli používá jako vodného roztoku. Obvykle volíme molový poměr kaprolaktamu k AH-soli v rozmezí 99,95 : 0,05 až 80 : 20, přednostně 95:5 až 85:15.

Jako obvyklých aditiv a plnidel je možno použít pigmentů, jako oxid titaničitý, oxid křemičitý nebo mastek, regulátorů řetězců jako alifatické a aromatické karbon- a dikarbonkyseliny jako propionová nebo tereftalová kyselina, stabilizátorů jako halogenidy (I)-mědi a alkalických kovů, nukleovacích prostředků jako křemičitan hořečnatý nebo nitrid boritý, katalyzátorů jako kyseliny fosforu, dále antioxidantů v množství v rozmezí od 0 do 5 % hmotn., přednostně od 0,05 do 1 % hmotn. vztaženo na celkové množství monomerů. Aditiva přidáváme obvykle před granulací a před, během nebo po, ale nejlépe po polymeraci.

Dle vynálezu získaný polymer je možno dále zpracovávat běžnými postupy, například je možno jej vyrobit běžnými metodami v zrnité formě tak, že se extruduje ve formě taveninového profilu, pak se vede vodní lázní, kde se vychladí a pak se granuluje. Granulát je možno známými metodami extrahovat a pak nebo současně modifikovat na vysokomolekulární polylaktam. Extrakci je možno provádět například vodou nebo vodným roztokem kaprolaktamu. Další možností je extrakce v plynné fázi, viz EP-A-284 968. Požadovaná viskozita konečného produktu bývá obvykle v rozmezí od 120 do 350 ml/g. Je možno ji upravovat známým způsobem.

Přehled obrázků:

- Obr.1 znázorňuje schematicky formu provedení postupu dle vynálezu s
jednostupňovým mžikovým vypařováním;
- Obr.2 znázorňuje schematicky formu provedení popsanou na obrázku 1, ale s
dvoustupňovým mžikovým vypařením.

Na obrázku 1 je například znázorněna jedna forma provedení postupu dle vynálezu. Vedením 1 se vede extrakt, koncentrovaný na obsah 70 až 85 % do vytápěné míchačky 4. Extrakt se pak v míchačce smísí v poměru 1:6 s čistým kaprolaktamem 2 a případně regulátorem řetězců a jinými aditivy 3 tím, že se směs cirkuluje pomocí čerpadla 5. Čerpadlem 5' je směs vedena do tepelného výměníku 6 a do reakčního pásma 7 a současně se natlakuje na požadovaný tlak 5 až 40 barů. K ohřevu na teploty od 220 do 300 °C dochází pak v tepelném výměníku 6. V prvním reakčním pásmu 7 se reakční směs polymeruje. Tlak je při tom nastaven tak, aby roztok při použité teplotě zůstal jednofázově tekutý. V důsledku exotermické polymerace stoupne teplota reakční směsi do konce prvního reakčního pásma 7 asi o 20 až 50 °C, přičemž reakční směs zůstává jednofázově tekutá. Obsah vody mezi 2 a 7 % urychluje polymeraci, takže asi po 1 hodině se dosáhne přeměny více než 87 %. Vytvořený prepolymer je pak přes ventil 8 vystaven mžikovému vypaření, při němž se vyloučí převážná část vody. Při této adiabatické expanzi se prepolymer ochlazuje za každé 1 % vyloučené vody asi o 6 až 7 °C. Případně po přidavku dalšího kaprolaktamu a jiných vhodných monomerů a dalších aditiv přes propust' 9 se polymerace pak obvykle vede dále při zhruba atmosférickém tlaku a obsahu vody max. 0,4 % v přidavném kondenzačním pásmu 10. Vyloučená voda je v koloně 11 odlučována od obsažených těkavých organických složek a proudem 12 odváděna. Organické složky se v bodě 13 vracejí zpět do procesu. Polyamid, odcházející z přidavného kondenzačního pásma 10 lze dále zpracovávat známým způsobem.

Obrázek 2 ukazuje schematicky formu provedení postupu dle vynálezu pro vracení extraktové vody při koncentrátech extraktové vody se zvýšeným obsahem vody. Používá se zde dvoustupňového mžikového vypaření místo jednostupňového, které znázorňuje obr.1. Koncentrací zhuštěná extraktová voda 1

se stejně jako výše ve vytápěné nádobě 4 směšuje se kaprolaktamem 2 a případnými aditivy 3. Obsah vody v nádobě 4 přesahuje 8 %. K tomu může dojít například při méně intenzivní koncentraci nebo při hojnějším zpětném vracení extraktové vody. Pak se po smísení v nádobě 4, zahřátí v tepelném výměníku 6 a polymeraci v prvním reakčním pásmu 7 provádí adiabatická expanze ventilem 8 do prvního odlučovacího pásma 10' na tlak 6 až 15 bar. Potom se znovu pomocí čerpadla 5' a tepelného výměníku 6' nastaví teplota 230 až 310 °C a tlak 6 až 20 bar. Ventilem 8' dochází k druhé adiabatické expanzi do přídatného kondenzačního pásma 10 do tlaku od 10 do 1300 mbar, přičemž se polymerace, případně po přidavku dalších monomerů a/nebo aditiv v bodě 9 vede dále. Z odloučené páry se v koloně 11 odlučují těkavé organické látky 13, které se vracejí zpět do procesu, kdežto vodní páry se odvádí. Polyamid, vystupující z přídatného kondenzačního pásma lze dále zpracovávat známým způsobem.

Následující příklady mají za úkol názorně předvést postup dle vynálezu. Pokud není uvedeno jinak, vztahují se všechna v rámci této přihlášky uváděná množství resp. procenta na hmotnost.

Příklady provedení

Příklad 1

22,5 kg neextrahovaného polyamid 6-granulátu, který byl vyroben s přidavkem 0,3 % předem upraveného oxidu titaničitého jako titanové běloby, se v protiproudu extrahuje proudem horké vody 22,5 kg/h. Výsledný 10% vodný roztok extraktu obsahuje kromě asi 7,5 % kaprolaktamového monomeru a asi 2,5 % oligomerů také stopy anorganických sloučenin (křemíku, manganu, fosforu a hliníku) v řádové velikosti 1 až 8 ppm, pocházejících z předchozí úpravy titanové běloby. Horký extraktový roztok se v jednostupňové odparce zahušťuje při teplotách 108 °C na obsah organických i anorganických složek 78 %. Jak znázorněno na obr. 1, je horký roztok 1 čerpán průtokem 3.2 kg/h do vytápěné míchačky 4 a tam se směšuje s 20 kg/h čerstvého laktamu 2. Promísení se dosahuje přečerpáváním roztoku. Cirkulační průtok je kolem 2 až 3 m³/hod. V míchačce se dosahuje teploty

90 až 95 °C a koncentrace vody 3,0 %. Cirkulačním čerpáním a zejména velkým přebytkem laktamu se dosahuje stabilního jednofázového roztoku a zabraňuje se tvorbě organických usazenin. Reakční roztok se čerpadlem 5' s průtokem 23,2 kg/h vede do vyhřívaného tepelného výměníku 6 s teplosměnnou plochou 6 m² a vstupní teplotou 270 °C a během 2 minut se ohřívá na teplotu 260 °C. Na výtlačné straně čerpadla 5' se nastavuje tlak 17 barů, aby se zachovala jednofázovost reakčního systému. Zahřátá reakční směs se pak čerpá přes vyhřívanou válcovitou rouru 7 o světlém průměru 120 mm a délce 2500 mm, vyplněnou 5-milimetrovými Raschigovými kroužky se stopkou a udržující teplotu 270 °C. Prodleva v rouře je 1,1 hodiny. Teplota produktu na konci roury 7 je kolem 275 °C. Reakční směs, udržovaná pod tlakem asi 17 barů je na konci roury přes regulační ventil 8 kontinuálně expandována do vyhřívané válcovité odlučovací nádoby 10 na atmosférický tlak. Reakční směs se přitom stává dvoufázovou a obsažená voda se s využitím vlastního tepla polymerové taveniny vypařuje. Teplota taveniny proto klesá o 15 °C na 260 °C. Brýdy vzniklé při expanzi jsou vedeny přes kolonu 11 vyplněnou výplňovými tělísky se šesti teoretickými rektifikačními dny a zde se rektifikují. Vodní pára 12 se vypouští přes hlavu kolony 11 ven ze systému, zatímco kaprolaktamový monomer a jeho oligomery se jako zbytkový produkt 13 vrací zpět do odlučovače 10. Vodní pára, odváděná z hlavy kolony 12 obsahuje méně než 0,1 % kaprolaktamu. Do míchadlového odlučovače 10 se přes propust 9 přidává předem upravený oxid titaničitý jako koncentrát běloby do polyamidu 6 a rovnoměrně se vmíchává. Po výdrži 10 hodin v odlučovací nádobě 10, která současně slouží jako přídatné reakční pásma, se polymer kontinuálně vyprazdňuje pomocí čerpadla taveniny z dolní jímky přídatného reaktoru přes trysku do vodní lázně ve formě taveninových profilů, ve vodní lázni tuhne a granulují se.

Takto vyrobený polymer má číslo viskozity (naměřené jako 0,5 % hmotn. roztok v 96 % hmotn. kyselině sírové při 25 °C) 115 ml/g a obsah nízkomolekulárních látek 11 %. Obsah titanové běloby je 0,3 %. Pak se v protiproudu s horkou vodou extrahuje, načež se suší a temperuje tak dlouho, až se dosáhne čísla viskozity 130 ml/g.

V extrakčním stupni získávané zředěné extrakční vody se podle výše popsaného postupu koncentrují a vracejí se zpět do polymeračního stupně.

Příklad 2

22,5 kg/h neextrahovaného polyamidu 6-granulátu, vyrobeného s přídavkem 0,3 % předem upraveného oxidu titaničitého jako titanové běloby se v protiproudu extrahuje 22,5 kg/h horké vody. Výsledný 10%-ní vodný extraktový roztok obsahuje kromě asi 7,5 % monomeru kaprolaktamu a asi 2,5 % oligomerů také stopy anorganických sloučenin (křemíku, manganu, fosforu a hliníku), pocházejících z předchozí úpravy oxidu titaničitého. Horký extraktový roztok se za účelem stabilizace proti vypadávání oligomeru naředí 1,2 kg/h čerstvého laktamu a pak se v jednostupňové odparce při teplotě 109 °C odpařováním zahušťuje na obsah organických a anorganických sloučenin 84 %. Horký roztok 1 se průtokem 4,4 kg/h čerpá do vyhřívané míchačky 4 a tam se směšuje s dalšími 18,8 kg/h čerstvého laktamu. Smísení se zajišťuje cirkulačním čerpáním. Cirkulační výkon je 2 až 3 m³/hod. V míchačce 4 se nastaví teplota 90 až 95 °C a koncentrace vody 3,0 %. Cirkulací a zejména díky vysokému přebytku laktamu se zachovává stabilní jednofázový roztok a znemožňuje se tak tvorba organických usazenin. Reakční roztok se čerpadlem 5' o průtočném výkonu 23,2 kg/h přivádí do vyhřívaného tepelného výměníku 6 o teplosměnné ploše 6 m² se vstupní teplotou 270 °C a v průběhu dvou minut se ohřívá na teplotu 260 °C. Na výtlačné straně čerpadla 5' se nastavuje tlak 17 barů, aby se zajistila jednofázovost reakčního systému. Ohřátá reakční směs se pak čerpá vytápěnou válcovitou rourou 7 o světlém průměru 120 mm a délce 2500 mm, vyplněnou 5 mm Raschigovými kroužky se stopkou a udržující teplotu pláště 270 °C. Prodleva v rouře 7 je 1,1 hodiny. Teplota produktu na konci roury 7 je kolem 275 °C. Tlaku asi 17 barů vystavená reakční směs se na konci roury pomocí regulačního ventilu 8 kontinuálně expanduje do vyhřívané válcovité odlučovací nádoby 10 na atmosférický tlak. Reakční směs se při tom stává dvoufázovou a obsažená voda se s využitím vlastního tepla polymerové taveniny vypařuje. Teplota polymerové taveniny tím klesá o 14 °C na 261 °C. Při expanzi vytvořené brýdy se vedou přes

kolonu 11 s výplní se 6 teoretickými rektifikačními dny a rektifikují se. Vodní pára 12 se přes hlavu kolony 11 odvádí ven ze systému, zatímco monomer kaprolaktamu a jeho oligomery jako zbytkový produkt 13 se vracejí zpět do odlučovače 10. Vodní pára 12 odebíraná z hlavy kolony 11 obsahuje méně než 0,1 % kaprolaktamu. Do míchadlové odlučovací nádoby 10 se přes propust' 9 do polyamidu 6 přidává předem upravený oxid titaničitý jako koncentrát běloby a rovnoměrně se vmíchává. Po prodlevě 10 hodin v odlučovací nádobě 10, sloužící současně jako doplňkové reakční pásmo se polymer kontinuálně pomocí taveninového čerpadla z jímky doplňkového reaktoru přes trysku vytlačuje do vodní lázně ve tvaru taveninových profilů, ve vodní lázni se ztužuje a granuluje.

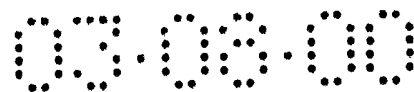
Takto vyrobený polymer má číslo viskozity (naměřené jako 0,5-%hmotn. roztok v 96% hmotn. kyselině sírové při 25 °C) 117 ml/g a obsah nízkomolekulárních látek 10,8 %. Obsah titanové běloby je 0,3 %. Pak se v protiproudu s horkou vodou extrahuje, načež se suší a temperuje tak dlouho, až se dosáhne čísla viskozity 127 ml/g.

V extrakčním stupni získávané zředěné extrakční vody se podle výše popsaného postupu koncentrují a vracejí se zpět do polymeračního stupně.

Proces popsaný v příkladech 1) a 2) běžel v provozních podmínkách kontinuálně v uzavřených okruzích po dobu 12 týdnů, což odpovídá střednímu počtu asi 50 vratných cyklů koncentráту extraktu do polymerace. Při tom nebyly pozorovány žádné usazeniny organických ani anorganických látek během procesu, zejména na teplosměnných plochách.

Patentové nároky

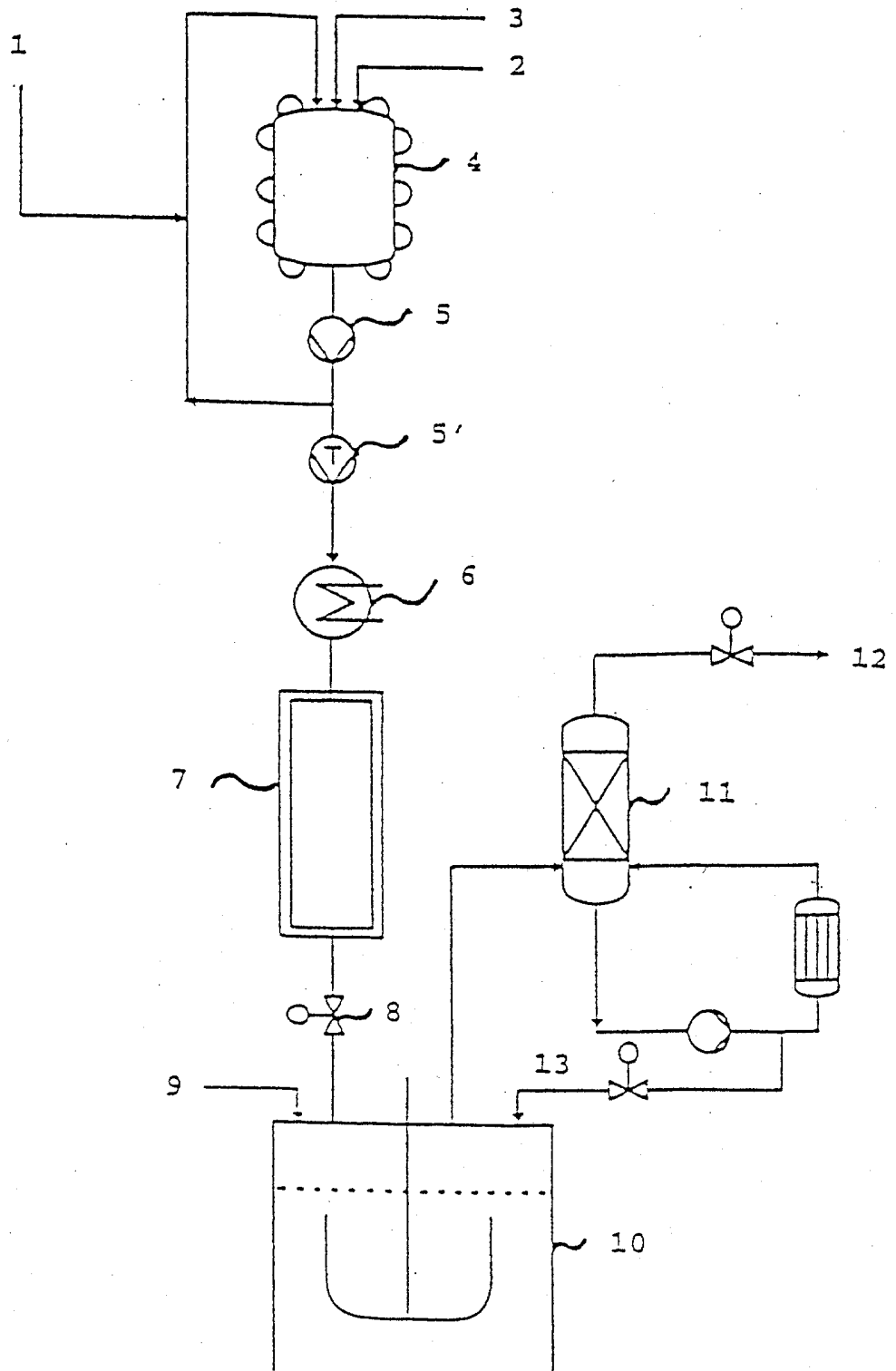
- 1) Způsob výroby polyamidů z aspoň jednoho laktamu a případně dalších monomerů a běžných aditiv a plnidel, vyznačený tím, že se
 - a) extraktivá voda z extrakce polyamidu koncentruje na obsah extraktu nejvýše 85 % hmotn.,
 - b) obsah vody v získaném koncentrátu se přidavkem čerstvého laktamu nastavuje na 0,5 až 13 % hmotn.,
 - c) získaná směs se vystaví polymeraci za polyamidotvorných podmínek, a
 - d) během polymerace se provádí aspoň jedna adiabatická expanze pro snížení obsahu vody.
- 2) Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že se extraktivá voda koncentruje na obsah extraktu 70 až 85 % hmotn.
- 3) Způsob podle nároku 1 nebo 2 vyznačený tím, že extraktivá voda pochází z extrakce polyamidu obsahujícího pigment
- 4) Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačený tím, že se jedna část čerstvého laktamu přidávaného ve stupni b) přidává před koncentrováním
- 5) Způsob podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačený tím, že obsah vody ve stupni b) se nastavuje na 0,5 až 10 % hmotn., přednostně 0,8 až 7 % hmotn., zvláště pak na 2 až 4 % hmotn.
- 6) Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že se směs ve stupni c) uvede na teplotu v rozmezí od 230 do 310 °C a na tlak v rozmezí od 5 do 40 bar, načež



se provede aspoň jedna adiabatická expanze a produkt získaný po expanzi se aspoň v jednom reakčním pásmu dopolymeruje.

- 7) Způsob podle nároku 6 vyznačený tím, že se produkt, získaný po expanzi dále polymeruje v prvním reakčním pásmu při teplotě v rozmezí od 230 do 310 °C a při tlaku v rozmezí od 5 do 40 barů, načež se provede znovu adiabatická expanze a nakonec se produkt dopolymeruje v druhém reakčním pásmu.
- 8) Způsob podle nároku 1 vyznačený tím, že se směs získaná ze stupně b) polymeruje v prvním reakčním pásmu při teplotě v rozmezí od 230 do 310 °C a tlaku v rozmezí od 5 do 40 barů, načež se adiabaticky expanduje a v dalším reakčním pásmu dopolymeruje
- 9) Způsob podle kteréhokoliv z nároků 6 až 8 vyznačený tím, že se adiabatická expanze provádí do tlaku v rozmezí od 0,1 mbar do 1,5 bar.
- 10) Způsob podle nároku 8 vyznačený tím, že se směs, získaná ze stupně b) polymeruje v prvním reakčním pásmu při teplotě v rozmezí od 230 do 310 °C a tlaku 5 až 40 bar, následuje adiabatická expanze při tlaku v rozmezí od 6 do 15 bar, expandovaný produkt se znovu uvede na teplotu v rozmezí od 230 do 310 °C a tlak v rozmezí od 5 do 40 bar, pak se podrobí další adiabatické expanzi do tlaku v rozmezí od 0,1 mbaru do 1,5 baru a nakonec dopolymeruje.
- 11) Postup podle kteréhokoliv z nároků 6 až 10 vyznačený tím, že se dopolymerace provádí při teplotě o 5 až 20°C nižší než předcházející polymerace a zvláště v rozsahu teplot od 260 do 270 °C.
- 12) Postup podle kteréhokoliv z předchozích nároků, vyznačený tím, že se jako laktamu používá kaprolaktamu.

Obr. 1



Obr. 2

