

(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
17. Juni 2010 (17.06.2010)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2010/066769 A2

(51) Internationale Patentklassifikation: Nicht klassifiziert

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2009/066692

(22) Internationales Anmeldedatum:
9. Dezember 2009 (09.12.2009)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
08171542.7 12. Dezember 2008 (12.12.2008) EP

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): PLACHETTA, Christoph [DE/DE]; Danziger Strasse 1, 67117 Limburgerhof (DE). GERSTLAUER, Achim [DE/DE]; Mannheimer Strasse 39, 67117 Limburgerhof (DE). LANG, Reinhard [DE/DE]; Silvanerweg 13, 67434 Neustadt (DE). SAUER, Thomas [DE/DE]; Rebgartenweg 22, 67246 Dirmstein (DE). BECKER, Jens [DE/DE]; Lessingstrasse 20, 67304 Eisenberg (DE).

(74) Anwalt: ISENBRUCK, Günter; Eastsite One, Seckenheimer Landstr. 4, 68163 Mannheim (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, 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, IS, JP, KE, KG, KM, 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, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (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, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— ohne internationalen Recherchenbericht und erneut zu veröffentlichen nach Erhalt des Berichts (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe g)

(54) Title: PROCESS FOR CONTINUOUSLY PREPARING COPOLYAMIDES FROM LACTAMS AND SALTS OF DIAMINES AND DICARBOXYLIC ACIDS

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUR KONTINUIERLICHEN HERSTELLUNG VON COPOLYAMIDEN AUS LACTAMEN UND SALZEN AUS DIAMINEN UND DICARBONSÄUREN

(57) Abstract: A process for continuously preparing copolyamides from lactams and salts of diamines and dicarboxylic acids, in which lactams are passed together with salts of diamines and dicarboxylic acids from the top downward through a vertical polymerization tube at polyamide-forming temperatures, is characterized in that a) an aqueous solution of lactams is mixed intensively with salts of diamines and dicarboxylic acids under elevated pressure which is greater than the vapor pressure of the mixture which forms in a mixing apparatus at a temperature of 80 to 300°C, b) the mixture thus obtained is supplied to a heated helical tube evaporator in which a liquid phase and a vapor phase form at a temperature of 140 to 300°C, a stream of steam and/or inert gas optionally being introduced into the mixture upstream of the helical tube, c) the vapor phase formed in stage b) is removed from the liquid phase and separated in a column into steam and into organic components comprising diamines, dicarboxylic acids and lactams, and the organic components are recycled into the polymerization, d) the liquid phase from the helical tube of stage b), mixed with the organic components of stage c), is passed from the top downward through a vertical polymerization tube at polyamide-forming temperatures to obtain a copolyamide.

(57) Zusammenfassung: Ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden aus Lactamen und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, bei dem man Lactame zusammen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet, ist dadurch gekennzeichnet, dass man a) eine wässrige Lösung von Lactamen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren unter erhöhtem Druck, der größer ist als der Dampfdruck der sich ergebenden Mischung, in einer Mischapparatur bei einer Temperatur von 80 bis 300°C intensiv vermischt, b) die so erhaltene Mischung einem beheizten Wendelrohrverdampfer zuführt, in dem sich bei einer Temperatur von 140 bis 300 °C eine flüssige Phase und eine Dampfphase ausbildet, wobei man in die Mischung vor dem Wendelrohr gegebenenfalls noch einen Strom aus Wasserdampf und/oder Inertgas einleitet c) die in Stufe b) gebildete Dampfphase von der flüssigen Phase abtrennt und in einer Kolonne in Wasserdampf und in Diamine, Dicarbonsäuren und Lactame enthaltende organische Komponenten trennt und die organischen Komponenten in die Polymerisation zurückführt d) die flüssige Phase aus dem Wendelrohr der Stufe b) mit den organischen Komponenten der Stufe c) gemischt von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet und ein Copolyamid erhält.

WO 2010/066769 A2

Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden aus Lactamen und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren

Beschreibung

5

Aus der DD-Patentschrift 110 507 ist ein Verfahren zur Herstellung von Copolyamiden aus Caprolactam und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, z. B. AH-Salz, bekannt, bei dem man einem VK-Rohr von oben Caprolactam, AH-Salz und Wasser zuführt und am unteren Teil das entsprechende Copolyamid entnimmt. Das Verfahren hat
10 den Nachteil, dass mit den am VK-Rohr oben entweichenden Dämpfen Diamin mit ausgetragen wird und verloren geht. Ferner hat das Verfahren den Nachteil, dass durch das mit der zugeführten AH-Salzlösung freiwerdende Wasser eine präzise Temperaturführung im VK-Rohrkopf erheblich beeinträchtigt wird.

15 Unter Vermeidung dieser Nachteile wird in der EP-A-0 393 546 ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Copolyamiden aus Caprolactam und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren beschrieben, bei dem man Caprolactam zusammen mit Polyamid bildenden Verbindungen aus Dicarbonsäuren und Diaminen von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Tempera-
20 turen unter erhöhtem Druck und unter gleichzeitiger Verdampfung von Wasser durch eine rohrförmige Vorkondensationszone leitet. Dabei bilden sich eine Dampfphase und ein Präpolymer bei einer Temperatur über dem Schmelzpunkt des Präpolymeren. Die Dampfphase wird von der Präpolymerschmelze getrennt und in eine Kolonne geführt, in der Wasserdampf und eine wässrige Diaminlösung getrennt werden und die Diamine
25 enthaltende wässrige Lösung in die Polymerisation zurückgeführt wird. Anschließend wird die Präpolymerschmelze mit geschmolzenem Caprolactam gemischt, und das Gemisch aus Präpolymerisat und Caprolactam wird von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr geleitet, um so ein Copolyamid zu erhalten.

30 Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, dass das Präpolymer aus der Vorkondensationszone bereits aus Blöcken von niedermolekular kondensierten Diaminen und Dicarbonsäuren besteht, die auch in der anschließenden Polymerisation mit Caprolactam noch als Blöcke erhalten bleiben. Eine bessere statistische Verteilung der Komponenten findet nicht mehr statt. Man benötigt so mehr Salz aus Diaminen und Dicarbonsäuren, um zum gewünschten Copolymerschmelzpunkt zu gelangen. Außerdem nei-
35 gen so hergestellte Copolymere mehr zur Verfärbung.

Es ist deshalb Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Copolyamiden aus Lactamen (insbesondere Caprolactam) und Salzen
40 aus Diaminen und Dicarbonsäuren zur Verfügung zu stellen, bei dem die statistische Verteilung der Monomerbausteine verbessert ist.

Diese Aufgabe wird gelöst durch ein Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden aus Lactamen und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, bei dem man Lactame zusammen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man

- a) eine wässrige Lösung von Lactamen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren unter erhöhtem Druck, der größer ist als der Dampfdruck der sich ergebenden Mischung, in einer Mischapparatur bei einer Temperatur von 80 bis 300 °C intensiv vermischt,
- b) die so erhaltene Mischung einem beheizten Wendelrohrverdampfer zuführt, in dem sich bei einer Temperatur von 140 bis 300 °C eine flüssige Phase und eine Dampfphase ausbilden, wobei man in die Mischung vor dem Wendelrohr gegebenenfalls noch einen Strom aus Wasserdampf und/oder Inertgas einleitet,
- c) die in Stufe b) gebildete Dampfphase von der flüssigen Phase abtrennt und in einer Kolonne in Wasserdampf und in Diamine, Dicarbonsäuren und Lactame enthaltende organische Komponenten trennt und die organischen Komponenten in die Polymerisation zurückführt,
- d) die flüssige Phase aus dem Wendelrohr der Stufe b) mit den organischen Komponenten der Stufe c) gemischt von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet und ein Copolyamid erhält.

Das erfindungsgemäße Verfahren hat den Vorteil, dass es Copolyamide liefert, deren Co-Monomerbausteine deutlich statistischer in der Polymerkette verteilt sind als es nach bekannten Verfahren möglich ist. Dadurch kann der Anteil von Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren im Vergleich zu herkömmlichen Verfahren reduziert werden. Ferner hat das neue Verfahren den Vorteil, dass sich die so hergestellten Copolyamide durch verbesserte Produkteigenschaften (z. B. geringere Eigenfarbe) auszeichnen.

Der Einsatz von Wendelrohrverdampfern bei der Herstellung und Aufarbeitung von Polymeren ist an sich bekannt. Die WO 2008/049786 beschreibt die Verwendung von Wendelrohr-Verdampfern bei der Herstellung von Polyamiden. Die Wendelrohrverdampfer werden dabei zur Aufkonzentrierung wässriger Extraktlösungen aus der Extraktion von Polyamiden auf Basis von Polyamid-6 verwendet.

Die EP-B-1 113 848 betrifft Verfahren zum Eindampfen von Polymerlösungen thermoplastischer Polymere. Es werden dabei Polymerlösungen mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew.-% in einer Sequenz von Schlangenrohrverdampfer mit nachgeschalteten Rohrbündelwärmetauschern mit nachgeschaltetem Abscheider aufkonzentriert.

5

Die EP-B-1 173 264 betrifft ein Verfahren und eine Vorrichtung zum Eindampfen von Polymerlösungen thermoplastischer Polymere. Es wird ebenfalls eine Polymerlösung mit einem Polymeranteil von 5 bis 20 Gew.-% in einer Sequenz aus Schlangenrohrverdampfer mit nachgeschaltetem Abscheider und nachfolgendem Rohrbündelwärmetauscher mit nachgeschaltetem Abscheider aufkonzentriert.

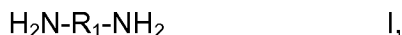
10

Die EP-B-1 007 582 betrifft Verfahren zur Herstellung von Polyamid-Vorpolymeren, bei denen eine Vorpolymerisation in Gegenwart einer fließenden Dampfphase durchgeführt wird.

15

Erfindungsgemäß verwendet man als Lactamkomponenten bevorzugt solche mit 6 bis 12 Ringgliedern wie z. B. Valerolactam, Caprolactam, Önanthlactam, Capryllactam oder Lauryllactam, bevorzugt Caprolactam, sowie deren Mischungen.

20 Erfindungsgemäß verwendet man als Copolyamidkomponenten Salze aus, bevorzugt äquimolaren, Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren in wässriger Lösung. Bevorzugte Diamine haben die Formel I



25

in der R_1 einen Alkylrest mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der einen Cycloalkylrest aufweisen kann, oder einen 1,3- oder 1,4-Phenylrest bezeichnet. Geeignete Verbindungen sind beispielsweise 1,4-Diaminobutan, Hexamethyldiamin, Octamethyldiamin, Decamethyldiamin, oder 30 1,3-Phenylendiamin oder 1,4-Phenylendiamin. Besondere technische Bedeutung haben Diamine der Formel I erlangt, in denen R_1 einen geradkettigen Alkylrest mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen bezeichnet. Besondere technische Bedeutung hat Hexamethyldiamin erlangt.

35 Bevorzugte Dicarbonsäuren haben die Formel II



in der R_2 einen Alkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, insbesondere 4 bis 8 Kohlenstoffatomen, der einen Cycloalkylrest aufweisen kann, bezeichnet oder einen 1,3- oder 1,4-Phenylrest bedeutet. Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Adi- 40

pinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure, Korksäure, Dodecandisäure, oder Terephthalsäure oder Isophthalsäure. Besonders bevorzugt sind Adipinsäure, Dodecandisäure, Terephthalsäure und Isophthalsäure. Besondere technische Bedeutung haben Salze aus Adipinsäure/Hexamethyldiamin, Terephthalsäure/Hexamethyldiamin und Iso-
5 phthalsäure/Hexamethyldiamin, Sebazinsäure/Hexamethyldiamin sowie Dodecandisäure/Hexamethyldiamin erlangt oder auch Mischungen zweier oder mehrerer dieser Salze.

Im erfindungsgemäßen Verfahren können äquimolare Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren eingesetzt werden. Falls gewünscht, kann auch mit einem Überschuss an Diaminen oder Dicarbonsäuren gearbeitet werden. Häufig wird mit einem geringfügigen Überschuss an Diaminen gearbeitet, da diese flüchtiger sind als die Dicarbonsäuren und im Verfahrensverlauf Verluste an Diaminen auftreten können. Durch die Auftrennung der Dampfphase nach dem Wendelrohr und Rückführung der organischen Kom-
10 ponenten in die Polymerisation werden erfindungsgemäß Monomerverluste weitgehend vermieden. Deswegen wird vorzugsweise in etwa stöchiometrischem Bereich aus Diaminen und Dicarbonsäuren gearbeitet. Abweichungen von etwa 5 %, vorzugsweise etwa 2,5 %, insbesondere etwa 1 % von der Stöchiometrie sind erfindungsgemäß mög-
15 lich.

20 Bevorzugt setzt man Diamine und Dicarbonsäuren in äquimolaren Mengen ein. Die verwendeten wässrigen Lösungen haben in der Regel einen Gehalt von 30 bis 70 Gew.-%, insbesondere 50 bis 65 Gew.-% an den genannten Salzen. Wässrige Lösungen haben in der Regel einen pH-Wert von 7,7 bei 20 °C. Vorteilhaft geht man von
25 wässrigen Lösungen mit einer Temperatur von 80 bis 100 °C aus.

Vorteilhaft verwendet man zusätzlich zu den Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren Lactam, insbesondere Caprolactam. Es besteht auch die Möglichkeit, dass man eine wässrige Lösung von (Capro)lactam verwendet, die beispielsweise 60 bis 90 Gew.-%
30 (Capro)lactam enthält und durch Extraktion des erzeugten Copolyamids mit Wasser und Eindampfen des wässrigen Extrakts vorzugsweise unter Zusatz der 0,5 bis 2-fachen Menge an Frischlactam, bezogen auf Extraktlactam erhalten worden ist. Eine geeignete Lösung erhält man beispielsweise nach dem in der DE-A 25 01 348 beschriebenen Verfahren. Die Menge an Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren be-
35 trägt, bezogen auf die gesamte Monomermenge, vorzugsweise 0,2 bis 40 mol-%, besonders bevorzugt 0,5 bis 20 mol-%.

Erfindungsgemäß wird in Stufe a) eine wässrige Lösung von Lactamen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren unter erhöhtem Druck, der größer ist als der Dampf-
40 druck der sich ergebenden Mischung, in einer Mischapparatur bei einer Temperatur von 80 bis 300°C, bevorzugt 130 bis 200°C, intensiv vermischt. Dabei werden bevor-

- zugt äquimolare Mengen aus Diaminen und Dicarbonsäuren eingesetzt. Unter „erhöhtem Druck“ wird ein Druck verstanden, der höher ist als Normaldruck und als der Dampfdruck der sich ergebenden Mischung. Bevorzugt wird in einem Druckbereich von 2,5 bis 50 bar, vorzugsweise 5 bis 20 bar gearbeitet. Die Mischapparatur kann aus beliebigen geeigneten Mischapparaturen, insbesondere für Flüssigkeiten, ausgewählt werden. Dabei handelt es sich vorzugsweise um kontinuierliche Mischer, insbesondere um statische Mischer. Die Mischereinbauten können so gewählt werden, dass im Viskositätsbereich der Monomerlösungen eine möglichst homogene Vermischung in kurzer Zeit stattfindet.
- Unter „intensiver“ Vermischung wird eine solche Vermischung verstanden, die zu einer weitgehenden oder vollständigen Homogenisierung des wässrigen Einsatzmonomergemischs führt.
- Erfindungsgemäß leitet man in der Stufe (b) eine wässrige Lösung von Salzen aus bevorzugt äquimolaren Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren sowie Lactam(en) unter erhöhtem Druck und gleichzeitiger Verdampfung von Wasser durch einen Wendelrohrverdampfer unter Bildung einer Dampfphase und einer flüssigen Phase. Die wässrige Lösung von Salzen aus äquimolaren Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren sowie Lactamen werden dabei, gegebenenfalls in einem statischen Mischer, je nach gewünschter Copolymerzusammensetzung vorgemischt, bevor sie in den Wendelrohrverdampfer eingeleitet werden. Die Temperatur im, vorzugsweise statischen, Mischer sollte 80 bis 300 °C, bevorzugt 130 bis 200 °C betragen.
- Gegebenenfalls kann vor dem Wendelrohr in die Mischung noch Wasserdampf und/oder Inertgas eingeleitet werden. Inertgas ist z. B. Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon.
- Beim Wendelrohrverdampfer handelt es sich vorzugsweise um ein Doppelmantelrohr, in dem ein Heizmedium im Heizmantel geführt wird und zur Temperierung dient. Technische Doppelmantelrohre, die erfindungsgemäß bevorzugt eingesetzt werden, weisen eine Länge im Bereich von 20 bis 100 m, besonders bevorzugt 40 bis 80 m, auf, wobei sie einen Innendurchmesser von bevorzugt 10 bis 150 mm, insbesondere 15 bis 60 mm aufweisen. Der Wendelrohrverdampfer verursacht in der erfindungsgemäßen wässrigen Lösung von Salzen aus äquimolaren Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren sowie Lactamen eine Wasserverdampfung, so dass es zu einer Volumenexpansion kommt. Typischerweise liegt im Wendelrohrverdampfer im Downstream-Bereich eine Kernströmung durch Gas (Wasserdampf) vor, während ein Wandfilm als flüssige Phase vorliegt. Bei Bedarf kann am Einlass oder „Kopf“ des Wendelrohres ein Inertgas zudosiert werden, beispielsweise Wasserdampf, N₂, Ar, CO₂ oder diese enthaltende Gasgemische, z. B. 16 bar Wasserdampf, um den Kernstrom zu erzeugen

oder zu verstärken. Dies kann z. B. dann erforderlich sein, wenn nicht genügend Wasser in der wässrigen Lösung aus Salzen von Diaminen und äquivalenten Mengen an Dicarbonsäure und Caprolactam vorhanden ist, beispielsweise bei Gesamtkonzentrationen der organischen Komponenten oberhalb von 98 %. Das zugesetzte Gas dient dann als Trärgas. Am Ende des Wendelrohrverdampfers kommt es dabei typischerweise zu einer Phasentrennung zwischen Dampfphase und flüssiger Phase. Die Kernströmung durch das Gas kann beispielsweise auf die Querschnittsfläche des Wendelrohrs bezogen einen Flächenanteil von 15 bis 35 %, insbesondere etwa 25 % ausmachen, während der Wandfilm, d.h. die flüssige Phase, 65 bis 85 %, insbesondere etwa 75 % der Querschnittsfläche ausmachen kann. Im erfindungsgemäßen Verfahren kann der Wendelrohrverdampfer als Ventil dienen, da am Verdampfereingang ein hoher Druck, beispielsweise 5 bis 20 bar, vorliegt, während am Ausgang des Reaktors etwa Atmosphärendruck herrscht. Der Druck wird damit kontinuierlich über die Länge des Wendelrohrs abgebaut. Der Wendelrohrverdampfer kann wie in WO 2008/049786 beschrieben aufgebaut sein.

Beim Durchgang des Reaktionsgemisches durch den Wendelrohrverdampfer stellt sich eine Temperatur von 140 bis 300 °C, vorzugsweise 160 bis 200 °C, vorteilhaft 175 bis 195 °C ein. Gleichzeitig findet ein Druckabbau auf vorzugsweise etwa Atmosphärendruck (1 bar), und eine Abtrennung einer gasförmigen Phase unter Erhalt der flüssigen Phase statt. Die Entspannung des Reaktionsgemisches auf etwa Atmosphärendruck erfolgt damit durch Hindurchführen durch das Wendelrohr. Die gasförmige Phase enthält überwiegend Wasserdampf, der nach dem Austritt aus dem Wendelrohrverdampfer von den organischen Bestandteilen getrennt wird. Die Dampfphase kann beispielsweise über eine Kolonne abgeführt werden, wobei die Kolonne wassergespült sein kann.

Der Ausdruck „etwa Atmosphärendruck“ beschreibt den Atmosphärendruck (1 bar) mit Abweichungen von -0,5 bis +1 bar, insbesondere $\pm 0,5$ bar.

Für eine vorteilhafte Arbeitsweise des Wendelrohrs liegen die Verweilzeiten vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120 Sekunden. Sofern größere Verweilzeiten von 3 bis 10 Minuten angewandt werden, ist der Wendelrohrverdampfer vorteilhaft mit Einbauten versehen, wie Füllkörpern, Raschigringen oder Pallringen, insbesondere Geweberingen aus Drahtnetz, um eine große Oberfläche zu erzielen.

Vorzugsweise findet im Wendelrohrverdampfer keine chemische Umsetzung, etwa Polymerisation, statt, sondern es tritt nur eine Trennung in Dampf/Gasphase und flüssige Phase ein. Bevorzugt wird Wasser aus dem Gemisch dampfförmig abgetrennt.

Das aus dem Wendelrohr austretende zweiphasige Gemisch aus Dampfphase und flüssiger Phase, bestehend aus Salzen aus äquimolaren Mengen an Diaminen und Dicarbonsäuren sowie Lactamen bzw. diese enthaltend, wird nachfolgend getrennt. Die Trennung erfolgt in der Regel von selbst aufgrund der physikalischen Unterschiede in einem Gefäß. Vorteilhaft leitet man das zweiphasige Gemisch aus Dampfphase und flüssiger Phase in den Dampfraum am Kopf der rohrförmigen Polymerisationszone des senkrecht stehenden Polymerisationsrohres (VK-Rohr) und führt dort die Trennung durch.

Die anfallende Dampfphase wird vorteilhaft in einer Kolonne in Wasserdampf, Diamin, Dicarbonsäure und Caprolactam aufgetrennt, und alle organischen Komponenten werden in die Polymerisation, vorzugsweise in Stufe d), zurückgeführt. Die Trennung der Dampfphase erfolgt vorteilhaft in einer Kolonne unter Rektifikation. Geeignete Kolonnen sind beispielsweise Füllkörperkolonnen, Packungskolonnen, Glocken-, Ventilboden- oder Siebbodenkolonnen mit 5 bis 15 theoretischen Trennstufen. Die Kolonne wird zweckmäßig unter den identischen Bedingungen wie bei der Trennung von Dampfphase und flüssiger Phase, z. B. von 0,5 bis 2,5 bar absolut oder unter dem Druck der Polymerisationszone betrieben. Vorteilhaft gibt man am Kopf der Kolonne je kg Dampf 0,1 bis 0,5 l Wasser auf, um den Trenneffekt zu verbessern. Als Kolonnenablauf erhält man eine flüssige Phase enthaltend oder bestehend aus Diaminen, Dicarbonsäuren und Lactamen. Am Kopf der Kolonne fällt Wasserdampf an.

Sofern nach der bevorzugten Arbeitsweise die Trennung im VK-Rohrkopf durchgeführt wird, leitet man die flüssige Phase enthaltend oder bestehend aus Diaminen, Dicarbonsäuren und Lactamen in den Kopf des VK-Rohres zurück.

Die organische Phase aus dem Wendelrohr, enthaltend oder bestehend aus Salzen von Diaminen und (annähernd) äquivalenten Mengen an Dicarbonsäuren sowie Lactamen und der Rücklauf aus der Trennkolonne werden vorzugsweise durch Rühren im Kopf des senkrecht stehenden Polymerisationsrohres (VK-Rohr) durchmischt.

Anschließend wird das Gemisch aus dem VK-Rohrkopf von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr (VK-Rohr) bei Polyamid bildenden Temperaturen geleitet, und ein Copolyamid wird erhalten. Im oberen Drittel des Polymerisationsrohres hält man in der Regel eine Temperatur von vorzugsweise 250 bis 285 °C, insbesondere 255 bis 275 °C, ein. Im Verlauf des Polymerisationsrohres wird die Schmelze so temperiert, dass man am unteren Ende eine Schmelze mit vorzugsweise 240 bis 260 °C erhält. Die Verweilzeit im Polymerisationsrohr beträgt bevorzugt 8 bis 24 Stunden. Das so erhaltene Copolyamid hat vorzugsweise eine relative Viskosität von 2,0 bis 3,0 und einen Gehalt an mit Wasser extrahierbaren Anteilen von 3,5 bis 12 Gew.-%, insbesondere 5 bis 11 Gew.-%. Die so erhaltene Copolyamidschmelze

wird im Allgemeinen in Stränge vergossen, verfestigt und granuliert oder direkt mittels einer Unterwassergranulierung in einem fließenden Wasserstrom granuliert. Geeignete Verfahren sind dem Fachmann bekannt.

- 5 Das so erhaltene Granulat kann dann kontinuierlich im Gegenstrom mit Wasser bei einer Temperatur von bevorzugt 80 bis 120 °C extrahiert werden. Der so erhaltene wässrige Extrakt wird dann vorteilhaft nach Zusatz der 0,5- bis 2-fachen Menge an frischem Caprolactam, bezogen auf Extraktcaprolactam, eingedampft. Ein geeignetes Verfahren wird beispielsweise beschrieben in der DE-A 25 01 348.

10

Im Allgemeinen wird das extrahierte Copolyamid anschließend getrocknet. Vorteilhaft wird es hierbei unter Mitverwendung von Inertgasen wie Stickstoff oder überhitztem Wasserdampf als Wärmeträger im Gegenstrom bis zur gewünschten Viskosität, z. B. bei einer Temperatur von 150 bis 185 °C, getempert.

15

Copolyamide, die nach dem Verfahren der Erfindung erhältlich sind, haben in der Regel 60 bis 99 Gew.-%, insbesondere 70 bis 98 Gew.-% Polyamid-6-Einheiten und eignen sich zur Herstellung von Formkörpern durch Spritzguss oder Extrusion, ferner zur Herstellung von Fäden, Fasern und Folien.

20

Die Erfindung wird nachstehend anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele:

- 25 Beispiel 1

Die Herstellung der Copolyamide aus Polyamid-6- und Polyamid-6.6-Einheiten erfolgt in einer Verfahrenssequenz, die von 62 Gew.-%iger wässriger AH-Salzlösung und Caprolactam ausgeht. Die AH-Salzlösung wird auf 95 °C erwärmt und mit dem getrennt auf 200 °C erwärmten Caprolactam in einem statischen Mischer vermischt. Die Mischung wird bei einem Druck von etwa 9 bar und einer Temperatur von etwa 180 °C über ein Drucksteuerungsventil in einen Wendelrohrverdampfer geführt. Gleichzeitig wird am Eingang des Wendelrohrverdampfers Wasserdampf zudosiert. Der Druck am Eingang des Wendelrohrverdampfers beträgt etwa 5 bar. Der Dampfeintrag erfolgt zum Einbringen von Energie in das Monomergemisch und um das Gemisch durch das nachfolgende Wendelrohr zu blasen. Beim Wendelrohrverdampfer handelt es sich um ein Doppelmantelrohr, in dem ein Heizmedium im Heizmantel geführt wird und zur Temperierung dient. Die Länge liegt im Bereich von 20 bis 100 m, und der Innendurchmesser beträgt bevorzugt 15 bis 60 mm. Das Verdampferrohr ist gemäß einer Schraube oder Helix angeordnet. Der Wendelrohrverdampfer verursacht im wässrigen Gemisch eine Wasserverdampfung, so dass es zu einer Volumenexpansion kommt.

Dabei wird über dem Wendelrohrverdampfer der Druck kontinuierlich abgebaut. Im Wendelrohrverdampfer liegen hohe Strömungsgeschwindigkeiten vor, da viel Dampf entsteht. Die starke Dampfentstehung führt zu sehr kurzen Verweilzeiten und zu einer Selbstreinigung des Wendelrohrs. Das aus dem Wendelrohrverdampfer mit einer Temperatur von 195 °C bei etwa Atmosphärendruck austretende Gemisch wird dem Kopf eines VK-Rohrs zugeführt. Am Kopf des VK-Rohrs herrscht eine Temperatur von etwa 258 °C. Die Dampfphase wird über eine Kolonne am Kopf des VK-Rohrs abgetrennt und nach einer Kondensation ausgetragen. Das verbleibende Monomerengemisch durchläuft das VK-Rohr, das in Segmenten beheizt wird, wobei die Temperatur zum Ausgang des VK-Rohrs hin stufenweise über die Temperaturen von 265 °C und etwa 270 °C auf etwa 250 °C am Ausgang des VK-Rohrs abnimmt. Das VK-Rohr wird beim sich einstellenden hydrostatischen Systemdruck betrieben. Am Ausgang des VK-Rohrs wird eine PA6/6.6-Schmelze erhalten, die über eine Austragspumpe direkt einer Stranggranulierung oder Unterwassergranulierung mit nachfolgender Extraktionsstufe und wiederum nachfolgender Trocknung zugeführt wird. An die Trocknung schließt sich eine Nachkondensation an.

Die Verweilzeit im Wendelrohrverdampfer liegt im Minutenbereich, während die Verweilzeit im VK-Rohr etwa 12 Stunden beträgt.

Im statischen Mischer und im Wendelrohr kommt es zu keiner Umsetzung. Die Umsetzung zum Polyamid findet erst im VK-Rohr statt.

Gegenüber üblichen Verdampfern wie Rohrbündelverdampfern erlaubt der Wendelrohrverdampfer eine schonendere Mischung und Wasserverdampfung bei niedriger Temperatur, so dass die thermische Belastung des Monomerengemisches vermindert wird.

Bezogen auf die Gesamtmonomeren werden 20 Gew.-% AH-Salz oder weniger eingesetzt. Ein Vorteil des Verfahrens ist es, mit einem geringeren Anteil an Polyamid-6.6 denselben Schmelzpunkt wie für ein nach üblichen Verfahren, wie es beispielsweise in EP-A-0 393 546 beschrieben, hergestelltes Copolyamid zu erhalten, wobei zudem weniger Vergilbung auftritt. Die Verringerung des Schmelzpunktes bei gleichem Polyamid-6.6-Anteil und die Verminderung der Vergilbung werden auf eine bessere statistische Verteilung der Polyamid-6.6-Einheiten im Copolyamid zurückgeführt.

Beispiel 2

In verschiedenen Produktions- und Versuchsstraßen wurden PA 6 / 6.6 Copolymere mit verschiedenen relativen Viskositäten hergestellt. Dabei lag der Druck im Wendel-

- rohr bei 5 bar und die Temperatur bei 195 °C. Die Verweilzeit betrug etwa eine Minute. Die Polymerisation im VK-Rohr wurde bei einer Temperatur von 240 bis 290 °C, einem Druck von 300 m bar und einer Verweilzeit von 12 Stunden durchgeführt. Zum Vergleich wurden die in EP-A-0-393-546 beschriebenen Betriebsparameter verwendet. Die
- 5 Bestimmung der Aminoendgruppen und Carboxylendgruppen (AEG und CEG) erfolgte nach der in WO 95/01389, Seite 6, Zeile 35 bis Seite 7, Zeile 40 beschriebenen Methode. Die relative Viskosität (RV) wurde bei einer Temperatur von 25 °C und einer Konzentration von 1 g Polymer pro 100 ml in 96 Gew.-%iger Schwefelsäure bestimmt.
- 10 In der nachstehenden Tabelle 1 sind die Zusammensetzungen und die Eigenschaften der Produkte angegeben. Verglichen werden PA 6 / 6.6 Copolymere mit einer relativen Viskosität von RV=3,3 und RV=4,0 die nach der erfindungsgemäßen Technologie und nach der bekannten Technologie (siehe EP 393 546) hergestellt wurden. Für eine rela-
- 15 tive Viskosität von RV=3,3 wurde der PA 6.6 Anteil so eingestellt, dass sich für beide Technologien ein Schmelzpunkt von 196°C ergab. Für eine relative Viskosität von RV=4,0 wurde bei der bekannten Technologie der PA 6.6 Anteil so eingestellt, dass ein Schmelzpunkt von 192°C resultierte. Für die erfindungsgemäße Technologie wurde der PA 6.6 Anteil so eingestellt, dass ein Schmelzpunkt von 189 °C resultierte. Dies ist für
- 20 die bekannte Technologie nur durch sehr hohe PA 6.6 Anteile von > 20 Gew.-% erreichbar.

PA 6/6-6 Copolymer	relative Viskosität [-]	Schmelz- punkt [°C]	PA 6.6 Anteil [Gew.-%]	AEG [mmol/kg]	Apha- Zahl [-]	T _k _{max} [°C]
Erfindung	3,3	196	13,5 - 14,5	45,0 - 47,0	4 - 7	121 - 122
Vergleich	3,3	196	17,0 - 18,0	≈ 48	7 - 10	122
Erfindung	4,0	189	17,5 - 18,5	36,5 - 38,5	6 - 8	118
Vergleich	4,0	192	18,5 - 19,5	≈ 40	8 - 10	118 - 128

25 Tabelle 1: Zusammenfassung der Eigenschaften der hergestellten PA 6/6.6 Copolymere

Tabelle 1 zeigt, dass nach der erfindungsgemäßen Technologie hergestellte PA 6/6.6 Copolymere mit einer relativen Viskosität von RV=3,3 einen deutlich geringeren PA 6.6 Anteil benötigen, um im Rahmen der Schmelzpunktsdepression des PA 6 einen

30 Schmelzpunkt von 196 °C zu erreichen.

Für eine Viskosität von RV = 4,0 wird deutlich, dass nach der erfindungsgemäßen Technologie hergestellte PA 6/6.6 Copolymere bei einem vergleichbaren PA 6.6 Anteil

einen deutlich geringeren Schmelzpunkt von 189 °C im Vergleich mit 192 °C aufweisen.

Die Eigenfarbe (Alpha-Werte) zeigt für beide betrachtete Viskositäten geringere Werte und damit weitere Vorteile für die erfindungsgemäße Technologie. Die restlichen Produkteigenschaften der Copolymere, wie z. B. die Aminoendgruppen oder das Temperaturmaximum des Kristallisationspeaks (aus DSC-Analyse)_x, sind vergleichbar. Diese verbesserten Produkteigenschaften der PA 6/6.6 Copolymere führen zu Verbesserungen im Rahmen der Weiterverarbeitung wie z. B. transparentere Filme im Rahmen der Folienherstellung.

Um die verbesserten Eigenschaften der nach der erfindungsgemäßen Technologie hergestellten PA 6/6.6 Copolymere besser zu verstehen, wurden die in der nachfolgenden Tabelle 2 dargestellten ¹³C-NMR Analysen durchgeführt.

15

PA 6/6-6 Co-polymer	CPL	PA 6.6 Anteil [Gew.-%]	CPL-CPL Bindung [mol %]	CPL-HMD Bindung [mol %]	ADS-CPL Bindung [mol %]	ADS-HMD Bindung [mol %]
Erfindung	3,3	13,5 - 14,5	80,0	9,6	9,6	0,8
Vergleich	3,3	17,0 - 18,0	76,5	10,1	10,2	3,2
Erfindung	4,0	17,5 - 18,5	68,8	14,0	14,0	3,2
Vergleich	4,0	18,5 - 19,5	70,4	12,3	12,3	5,0

Tabelle 2: ¹³C-NMR Analysen der hergestellten PA 6/6.6 Copolymere.

20 Nomenklatur: CPL = Caprolactam
HMD = Hexamethyldiamin
ADS = Adipinsäure

Die ¹³C-NMR Analysen zeigen den Anteil einzelner chemischer Bindungen in der Polymerkette. Von besonderem Interesse ist das Auftreten von direkten chemischen Bindungen zwischen Adipinsäure (ADS) und Hexamethyldiamin (HMD), welches auf die Existenz von PA 6.6 Blockstrukturen in der Polymerkette hindeutet.

Tabelle 2 zeigt, dass nach der erfindungsgemäßen Technologie hergestellte PA 6/6.6 Copolymere mit einer relativen Viskosität von RV = 3,3 einen deutlich geringeren Anteil an PA 6.6 Blockstrukturen aufweisen (0,8 mol % im Vergleich mit 3,2 mol %). Dies weist auf die vorher beschriebenen Vorteile des neuen Verfahrens im Vergleich mit dem in EP 393 546 beschriebenen Verfahren hin.

30

Für eine Viskosität von $RV = 4,0$ wird deutlich, dass nach der erfindungsgemäßen Technologie hergestellte PA 6/6.6 Copolymere mit 3,2 mol% im Vergleich mit 5 mol% ebenfalls einen deutlich geringeren Anteil an PA 6.6 Blockstrukturen aufweisen. Die Vorteile des erfindungsgemäßen Verfahrens sind somit unabhängig von der Viskosität

5 des Endpolymers.

Patentansprüche

1. Verfahren zur kontinuierlichen Herstellung von Copolyamiden aus Lactamen und Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, bei dem man Lactame zusammen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet, dadurch gekennzeichnet, dass man
- a) eine wässrige Lösung von Lactamen mit Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren unter erhöhtem Druck, der größer ist als der Dampfdruck der sich ergebenden Mischung, in einer Mischapparatur bei einer Temperatur von 80 bis 300°C intensiv vermischt,
- b) die so erhaltene Mischung einem beheizten Wendelrohrverdampfer zuführt, in dem sich bei einer Temperatur von 140 bis 300°C eine flüssige Phase und eine Dampfphase ausbildet, wobei man in die Mischung vor dem Wendelrohr gegebenenfalls noch einen Strom aus Wasserdampf und/oder Inertgas einleitet,
- c) die in Stufe b) gebildete Dampfphase von der flüssigen Phase abtrennt und in einer Kolonne in Wasserdampf und in Diamine, Dicarbonsäuren und Lactame enthaltende organische Komponenten trennt und die organischen Komponenten in die Polymerisation zurückführt,
- d) die flüssige Phase aus dem Wendelrohr der Stufe b) mit den organischen Komponenten der Stufe c) gemischt von oben nach unten durch ein senkrecht stehendes Polymerisationsrohr bei Polyamid bildenden Temperaturen leitet und ein Copolyamid erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man wässrige Lösungen von äquimolaren Mengen an Diaminen der Formel I



in der R_1 einen Alkylrest mit 4 bis 16 Kohlenstoffatomen, der einen Cycloalkylrest aufweisen kann, oder einen 1,3- oder 1,4-Phenylrest bezeichnet und Dicarbonsäuren der Formel II



in der R₂ einen Alkylrest mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen oder einen 1,3- oder 1,4-Phenylrest bezeichnet, verwendet.

- 5 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lactame solche mit 6 bis 12 Ringgliedern verwendet.
4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass man als Lactam Caprolactam verwendet.
- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass man in Stufe (a) zusätzlich Lactam, das durch Extraktion des Copolyamids mit Wasser und anschließendes Eindampfen des wässrigen Extrakts unter Zugabe von Frischlactam erhalten worden ist, mit verwendet.
- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Stufe (a) eine Temperatur von 130 bis 200°C einhält.
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass man in der Stufe (a) einen Druck von 5 bis 20 bar einhält.
- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass man die aus der Mischung beim Durchströmen des Wendelrohres sich bildende Dampfphase von der flüssigen Phase im Kopf des senkrecht stehenden Polymerisationsrohres trennt.
- 30 9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Dampfphase aus dem Kopf des Polymerisationsrohres in einer Kolonne in Wasserdampf und in eine Diamine, Dicarbonsäuren und Lactame enthaltende organische Phase trennt und die organische Phase in den Kopf des senkrecht stehenden Polymerisationsrohres zurückführt.
- 35 10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man die flüssige Phase aus dem Wendelrohr mit der organischen Phase/den organischen Komponenten aus dem Rücklauf der Kolonne im Kopf des Polymerisationsrohres mischt.
- 40 11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur im Wendelrohrverdampfer 160 bis 300°C beträgt.

12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Salzen aus Diaminen und Dicarbonsäuren, bezogen auf die gesamte Monomermenge, 0,2 bis 40 mol-% beträgt.

5

13. Copolyamide, erhältlich nach einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 12.

10