



PATENTSCHRIFT 148 781

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 148 781 (44) 10.06.81 Int. Cl.³ 3(51) C 08 G 63/70
C 08 G 63/18
(21) WP C 08 G / 212 054 (22) 06.04.79

(71) siehe (72)

(72) Berger, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Toll, Helmut, Dipl.-Ing.;
Fichtner, Wolfgang, Dipl.-Ing.; Froboes, Ute, Dipl.-Phys.;
Schöbel, Eva, Dipl.-Chem., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemieanlagenbaukombinat Leipzig-Grimma, WTZ-Bereich
Leipzig, Büro für Schutzrechte, 7010 Leipzig, Brühl 76

(54) Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts von
Polykondensaten

(57) Das Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts von Polykondensaten betrifft die Herstellung von Polykondensaten höchster Molekulargewichte durch Nachkondensation schmelzekondensierter Polyalkylenterephthalate. Die Aufgabe, für die Molekulargewichtserhöhung ein Polykondensat mit vergrößerter Oberfläche einzusetzen und die Nachkondensation in dünner Schicht durchzuführen, wird erfindungsgemäß gelöst, indem das durch Schmelzpolykondensation hergestellte Polykondensat unter Verwendung von Treibmitteln verschäumt und anschließend bei vermindertem Druck sowie erhöhter Temperatur nachkondensiert wird. Das Verfahren kann bei der Herstellung von Reifencord, glasfaserverstärkten Polyestern, unverstärkten Polyestern zur Herstellung von Spritzgussteilen mit langen Fließwegen, Borsten usw. angewendet werden.

212054 -1-

Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts von Polykondensaten

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polykondensaten überdurchschnittlich hoher Molekulargewichte. Sie befaßt sich insbesondere mit der Nachkondensation schmelzekondensierter Polyalkylenterephthalate. Die dabei erhaltenen Produkte werden als Reifencord sowie in der Luft- und Raumfahrtindustrie eingesetzt.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Polyester überdurchschnittlich hoher Molekulargewichte besitzen eine Reihe spezifischer mechanischer Eigenschaften. Sie gewinnen daher zunehmend an Bedeutung. Für ihre Herstellung ist die Schmelzepolykondensation nicht mehr geeignet. Ursache ist die schwierige Beherrschung der hochviskosen Schmelze sowie die Zunahme der Abbaureaktionen. In der Praxis ist man daher dazu übergegangen, Produkte dieser Art durch Nachpolykondensation in fester Phase zu erzeugen. Ausgangsprodukte sind Polyester mittlerer Molekulargewichte.

In der DD-PS 75 639 wird ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes durch thermische Behandlung eines in die feste Phase überführten Polyesters, vorzugsweise Polyäthylenterephthalat, beschrieben. Die zweistufige Nachpolykondensation findet in einer allein durch die Schwerkraft sich bewegenden Schüttschicht statt, der ein heißer Inertgasstrom entgegengeleitet wird. Die Lösungsviskosität des einzusetzenden Polyäthylenterephthalatgranulates soll 1,4 - 2,3 betragen. Das

Verfahren ist kontinuierlich durchführbar, jedoch für eine großtechnische Anlage, die mit hohen Durchsätzen gefahren wird, ungeeignet.

Die DD-PS 9 346 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von synthetischem, linearen Polyester, insbesondere Polyäthylenterephthalat, bei dem die Polykondensation ganz oder zum Teil in fester Phase bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des entstehenden Polyesters vorgenommen wird. Auch dieses Verfahren ist leicht kontinuierlich durchführbar, jedoch ist die Art und Weise der Förderung des in die feste Phase überführten Vorpolymers durch das geheizte System nicht geklärt.

Das gemäß DE-PS 930 231 vorgeschlagene Verfahren, ein pulverisiertes Vorpolykondensationsprodukt in der Wirbelschicht mit Inertgas weiter zu polykondensieren, stellt keine technisch zufriedenstellende Lösung dar. Hoher Gas- und Energieverbrauch und großer technischer Aufwand sowie die Gefahr des Verklebens bei nachlassendem Gasstrom sind die Nachteile dieses Verfahrens.

Sämtlichen Verfahren haftet, wie Ludewig (Polyesterfasern, Chemie und Technologie, 2. Auflage, Berlin 1975) am Beispiel des Polyäthylenterephthalats nachwies, der Nachteil an, daß die Kondensationsreaktion nur in einem begrenzten Oberflächenbereich der Polyesterpartikel abläuft. Für alle anderen Bereiche hingegen ist die Diffusion des Glykols durch das Granulat der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Wegen der großen Diffusionswege im Granulatkorn führt dies zu extrem langen Nachkondensationszeiten. Dadurch werden die Apparategröße, der Produktionsablauf und die Produktqualität ungünstig beeinflusst.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Festphasennachkondensation von Polykondensaten zu entwickeln, welches bei kurzen Reaktionszeiten Produkte überdurchschnittlich hoher Molekulargewichte liefert. Das Verfahren soll so gestaltet werden, daß der erforderliche Apparate- und Energieaufwand in wirtschaftlichen Grenzen bleibt.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, für die Molekulargewichtserhöhung ein Polykondensat mit vergrößerter Oberfläche einzusetzen. Ihre Aufgabe besteht insbesondere darin, die Nachkondensation in dünner Schicht durchzuführen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst, indem das durch Schmelzpolykondensation hergestellte Polykondensat unter Verwendung von Treibmitteln verschäumt und anschließend bei vermindertem Druck sowie erhöhter Temperatur nachkondensiert wird. Die Ausführung erfolgt in der Weise, daß dem geschmolzenen Polykondensat zunächst das Treibmittel bei erhöhtem Druck zugesetzt wird. Dies geschieht vorzugsweise in einem Extruder. Bei Austritt der treibmittelbeladenen und homogenisierten Schmelze aus dem Extruder, vorzugsweise als Heißabschlaggranulat, Strang oder Band, schäumt das Treibmittel dann das Polykondensat infolge Druckabsenkung auf. Nach seiner Kühlung wird das Polykondensat als Korn oder nach geeigneter Zerkleinerung der Stränge oder des Bandes als Chip nach einem bekannten Verfahren, vorzugsweise in einer Trockentrommel bei Drücken unter 10 Torr und Temperaturen um den Erweichungspunkt nachkondensiert. Anstelle der Trockentrommel können auch Apparate eingesetzt werden, die eine Nachkondensation im Inertgasstrom erlauben.

Es wurde gefunden, daß die Zellenwände eines verschäumten Polykondensats für flüchtige Reaktionspartner einen kürzeren Diffusionsweg darstellen als das bei der Diffusion aus einem massiven Granulatkorn heraus der Fall ist. Aus diesem Grunde

erfordert die Nachkondensation verschäumter Polyester überraschend kurze Verweilzeiten. Die erhaltenen Polykondensationsgrade liegen über 180.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts von Polykondensaten besitzt den Vorteil geringer Nachpolykondensationszeiten. Damit läßt sich der Apparate- und Energieaufwand erheblich senken. Ferner wird der thermische Abbau verringert, was sich vorteilhaft auf die Qualität des hergestellten Polykondensats auswirkt.

Ausführungsbeispiele

Nachfolgend soll die Erfindung an zwei Ausführungsbeispielen erläutert werden.

Ausführungsbeispiel 1

Aus einem Schmelzpolykondensator werden 60 kg/h Polyäthylenterephthalatschmelze mit einem Polykondensationsgrad von 110 und einer Temperatur von 282 °C mit Hilfe eines Extruders ausgetragen. In der ersten Zone dieses Extruders wird ein mittlerer Druck von etwa 20 at aufgebaut. Nach dieser ersten Zone werden durch Bohrungen im Extrudermantel 0,5 kg/h Stickstoff in die Schmelze gedrückt, mit dieser weiter gefördert und mit dem weiteren Druckaufbau auf etwa 100 at in dieser gelöst. Die Schmelze wird dann durch eine Lochdüse zu einem Strang gepreßt und strömt in eine unter Normaldruck stehende Stickstoffatmosphäre. Durch den plötzlichen Druckabfall schäumt der Schmelzestrang auf, tritt nach einer kurzen Wegstrecke, die der Aufschäumzeit entspricht, in ein Kühlbad und wird einer Granuliereinrichtung zugeführt.

Das so erhaltene Granulat wird in einer beheizten Vakuumtrommel bei einer Temperatur von 230 °C, einem Druck von 1 Torr und einer Verweilzeit von einer Stunde, nachpolykondensiert und erreicht dabei einen Polykondensationsgrad von mehr als 180.

Ausführungsbeispiel 2

50 kg/h Polybutylenterephthalatschmelze mit einem mittleren Polykondensationsgrad von 100 werden von einer Pumpe mit einem Druck von 80 at einem statischen Mischer zugeführt. Durch eine Injektionsdüse werden 0,2 kg/h Tetrachloräthan vor diesem Mischer in die Schmelze gedrückt und intensiv mit dieser vermischt. Der Schmelzestrom wird durch eine Lochdüse zum Strang gepreßt, schäumt in einer unter Normaldruck stehenden Stickstoffatmosphäre auf, erstarrt in einem Kühlbad und wird granuliert.

Das so erhaltene Granulat wird in einer Vakuumtrommel bei einer Temperatur von 200 °C, einem Druck von 1 Torr und einer Verweilzeit von 1,5 Stunden einer Nachpolykondensation unterworfen und erreicht dabei einen Polykondensationsgrad von mehr als 200.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichts von Polykondensaten durch Granulierung aus der Schmelze und thermische Behandlung der Granulate im Inertgasstrom oder Vakuum, gekennzeichnet dadurch, daß die Polykondensatschmelze unter Druckanwendung mit einem Treibmittel beladen, dann entspannt, verschäumt, zerkleinert und schließlich einer Vakuum- oder Inertgasbehandlung bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes unterzogen wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß als Treibmittel inerte Gase, niedrigsiedende Flüssigkeiten oder gasabspaltende Substanzen verwendet werden.
3. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß die Polykondensatschmelze in einem Extruder mit Treibmittel beladen wird.
4. Verfahren nach Punkt 1, gekennzeichnet dadurch, daß das Treibmittel über eine Injektionsdüse zugeführt und in einem statischen Mischer mit der Polykondensationschmelze homogenisiert wird.
5. Verfahren nach Punkt 1, 3 und 4, gekennzeichnet dadurch, daß die treibmittelbeladene Polykondensatschmelze als Strang oder Band abgenommen und in dieser Form verschäumt wird.