

(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
19. November 2015 (19.11.2015)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2015/173310 A1

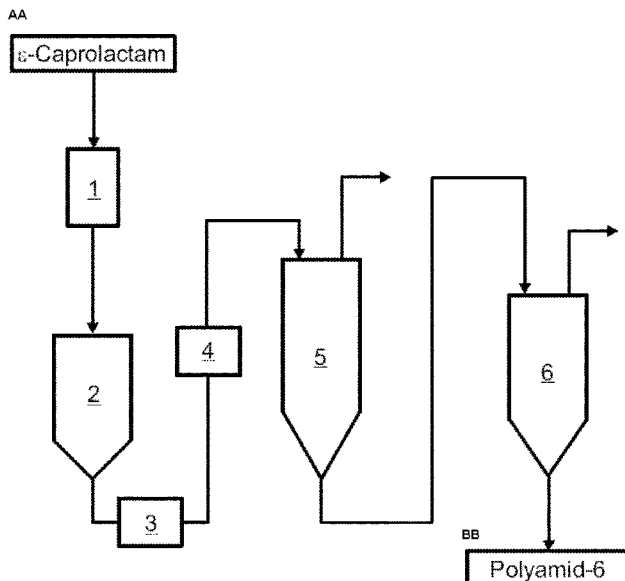
- (51) Internationale Patentklassifikation:
C08G 69/16 (2006.01) C08G 69/06 (2006.01)
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2015/060607
- (22) Internationales Anmeldedatum:
13. Mai 2015 (13.05.2015)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität:
14168650.1 16. Mai 2014 (16.05.2014) EP
- (71) Anmelder: BASF SE [DE/DE]; 67056 Ludwigshafen (DE).
- (72) Erfinder: ZHU, Ning; Emil-Heckel-Str. 19, 68163 Mannheim (DE). HÄFNER, Rüdiger; Heerstr. 61, 67434 Neustadt (DE). STAMMER, Achim; Buttstädter Str. 6, 67251 Freinsheim (DE). ORTIZ, Cesar; Johann-Gottlieb-Fichte Str. 32, 67435 Neustadt (DE). BIEDASEK, Silke; Saarlandstr. 125, 67061 Ludwigshafen (DE). EL-TOUFAILI, Faissal-Ali; An der Froschlache 19, 67063 Ludwigshafen (DE).
- (74) Anwalt: REITSTÖTTER - KINZEBACH; Im Zollhof 1, 67061 Ludwigshafen (DE).
- (81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM,

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

(54) Title: PRODUCTION OF POLYAMIDES BY HYDROLYTIC POLYMERIZATION AND SUBSEQUENT TREATMENT IN A KNEADER

(54) Bezeichnung : HERSTELLUNG VON POLYAMIDEN DURCH HYDROLYTISCHE POLYMERISATION UND NACHFOLGENDE BEHANDLUNG IN EINEM KNETER

FIG.1



(57) Abstract: What is proposed is a process for producing polyamides having the following steps: a) providing a monomer composition comprising at least one lactam or at least one aminocarbonitrile and/or oligomers of these monomers, b) reacting the monomer composition provided in step a) in a hydrolytic polymerization at elevated temperature in the presence of water to obtain a reaction product comprising polyamide, water, unconverted monomers and oligomers, and c) postpolymerizing the reaction product obtained in step b) in at least one kneader (3), the kneader (3) used in step c) having at least two screws, with at least one reaction zone and one discharge zone arranged in the direction of the longitudinal axes of the screws, and with kneading elements arranged in succession on each of the screws in the at least one reaction zone, wherein a free space zone having a free space volume in the range from 10% to 70%, based on the total volume of the at least one reaction zone, is provided in the kneader (3) above the at least two screws.

(57) Zusammenfassung:

[Fortsetzung auf der nächsten Seite]

WO 2015/173310 A1



TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

Vorgeschlagen wird ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden mit den folgenden Verfahrensschritten a) Bereitstellen einer Monomerzusammensetzung, die wenigstens ein Lactam oder wenigstens ein Aminocarbonsäurenitril und/oder Oligomere derselben enthält, b) Umsetzen der in Verfahrensschritt a) bereitgestellten Monomerzusammensetzung in einer hydrolytischen Polymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Erhalt eines Reaktionsproduktes, das Polyamid, Wasser, nicht umgesetzte Monomere und Oligomere enthält, und c) Nachpolymerisation des in Verfahrensschritt b) erhaltenen Reaktionsproduktes in wenigstens einem Knetter (3), wobei der in Verfahrensschritt c) eingesetzte Knetter (3) mindestens zwei Schnecken aufweist, wobei in Richtung der Längsachsen der Schnecken mindestens eine Reaktionszone und eine Austragszone angeordnet ist und in der mindestens einen Reaktionszone auf jeder der Schnecken Kneteelemente hintereinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass im Knetter (3) oberhalb der mindestens zwei Schnecken eine Freiraumzone vorgesehen ist, die ein Freiraumvolumen im Bereich von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, aufweist.

Herstellung von Polyamiden durch hydrolytische Polymerisation und nachfolgende Behandlung in einem Knetter

HINTERGRUND DER ERFINDUNG

5

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, umfassend eine hydrolytischen Polymerisation und eine nachfolgende Behandlung in einem Knetter.

10 STAND DER TECHNIK

Polyamide gehören zu den weltweit in großem Umfang hergestellten Polymeren und dienen neben den Hauptanwendungsbereichen Fasern, Werkstoffe und Folien einer Vielzahl weiterer Verwendungszwecke. Unter den Polyamiden ist das Polyamid 6 mit
15 einem Anteil von etwa 57 % das am meisten hergestellte Polymer. Das klassische Verfahren zur Herstellung von Polyamid 6 (Polycaprolactam) ist die hydrolytische Polymerisation von ϵ -Caprolactam, die immer noch von sehr großer technischer Bedeutung ist. Konventionelle hydrolytische Herstellverfahren sind z. B. in Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Online Ausgabe 15.03.2003, Vol. 28, S. 552-553 und Kunststoffhandbuch, Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München,
20 S. 42-47 und 65-70 beschrieben.

Im ersten Verfahrensschritt der hydrolytischen Polymerisation reagiert ein Teil des eingesetzten Lactams durch Einwirkung von Wasser unter Ringöffnung zur entsprechenden
25 ω -Aminocarbonsäure. Diese reagiert dann mit weiterem Lactam in Polykondensationsreaktionen zum entsprechenden Polyamid. In einer bevorzugten Variante reagiert ϵ -Caprolactam durch Einwirkung von Wasser unter Ringöffnung zu Aminocaprinsäure und dann weiter zu Polyamid 6. Die hydrolytische Polymerisation kann einstufig oder mehrstufig erfolgen. In der Regel erfolgt die Polykondensation in einem vertikalen
30 Rohrreaktor (VK-Rohr). Die Abkürzung "VK" steht dabei für "vereinfacht kontinuierlich". Optional kann eine Anlage mit Vorpolymerisationsstufe bei erhöhtem Druck eingesetzt werden, auch bezeichnet als Druckvorreaktor. Durch den Einsatz eines solchen Vorreaktors verringert sich die für die Ringöffnungsreaktion des ϵ -Caprolactams erforderliche Verweilzeit. Am Ende des senkrecht stehenden Rohrreaktors (VK-Rohr) wird eine
35 Polyamidschmelze mit einer Zusammensetzung nahe dem chemischen Gleichgewicht aus Polyamid, Lactammonomer, Oligomeren und Wasser erhalten. Der Gehalt an Oligomeren und Monomeren kann z. B. 8 bis 15 Gew.-% betragen und die Viskositätszahl des rohen Polyamids, die in direkter Beziehung zur molaren Masse und somit den Verarbeitungseigenschaften steht, liegt in der Regel zwischen 110 bis 160 ml/g.

Für viele Verwendungszwecke, z. B. zur Herstellung von Folien für Verpackungsmaterialien, ist ein geringer Restmonomeregehalt im Polyamid erforderlich, so dass das rohe Polyamid vor seiner Weiterverarbeitung im Allgemeinen einer zumindest teilweisen Entfernung von Monomeren und Oligomeren unterzogen wird.

Zur Verringerung des Gehalts an niedermolekularen Komponenten wird aus dem Produkt der hydrolytischen Polymerisation in der Regel zunächst ein Granulat roher Polyamidteilchen erzeugt und diese anschließend mit einem Extraktionsmittel extrahiert, um verbliebene Monomere und Oligomere zu entfernen. Dies erfolgt häufig durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Extrahieren mit heißem Wasser, wie es z. B. in der DE 25 01 348 A und DE 27 32 328 A beschrieben ist. Zur Reinigung von rohem Polyamid 6 ist auch die Extraktion mit Caprolactam-haltigem Wasser (WO 99/26996 A2) oder die Behandlung im überhitzten Wasserdampfstrom (EP 0 284 986 A1) bekannt. Aus Gründen des Umweltschutzes und der Wirtschaftlichkeit werden die extrahierten Bestandteile, insbesondere im Fall von Polyamid 6 das Caprolactam und die cyclischen Oligomere, in das Verfahren zurückgeführt. An die Extraktion schließt sich üblicherweise eine Trocknung des extrahierten Polyamids an.

Für viele Anwendungen werden Polyamide mit höheren Molekulargewichten benötigt, die durch die hydrolytische Polymerisation alleine nicht erreicht werden. Zur Erhöhung des Molekulargewichts bzw. der Viskosität des Polyamids wird dann im Anschluss an die Extraktion und Trocknung eine Nachkondensation durchgeführt, wobei das Polyamid vorzugsweise in der festen Phase vorliegt. Dazu kann das Granulat bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Polyamids getempert werden, wobei vor allem die Polykondensation fortschreitet. Dies führt zum Aufbau des Molekulargewichtes und damit zur Erhöhung der Viskositätszahl des Polyamids. In der Regel liegt die Viskositätszahl des Polyamids 6 nach Extraktion und Nachpolymerisation bei 180 bis 260 ml/g.

Nachkondensation und Trocknung werden dabei häufig in einem Verfahrensschritt durchgeführt (WO 2009/153340 A1, DE 199 57 664 A1).

Die DD 2090899 beschreibt Verfahren zur Vakuumschmelzentmonomerisierung bei dem eine Polyamidextraktion vorgeschaltet ist, in der die Polyamidschmelze mit flüssigem Caprolactam in Kontakt gebracht wird.

Die DD 227140 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung von Polyamid mit einem Polymerisationsgrad $DP > 200$. Das Verfahren zeichnet sich durch mindestens 5 nahebei-

einander folgende Stufen aus. Zu Beginn jeder Trocknungsstufe wird die Oberfläche des schmelzflüssigen Polyamids auf $> 4 \text{ cm}^2/\text{g}$ Polyamid und der maximale Diffusionsweg des Wassers in der Schmelze auf $< 3 \text{ mm}$ eingestellt.

- 5 WO 03/040212 offenbart eine Methode zur Herstellung von Polyamid 6 durch hydrolytische Polymerisation von ϵ -Caprolactam unter Einwirkung von Wasser. Die Entwässerung wird durch die Erhöhung der Oberfläche der Schmelze erreicht.

10 Eine alternative, großtechnisch noch nicht stark genutzte Route zur Herstellung von Polyamiden ist die Polykondensation von Aminonitrilen, z. B. die Herstellung von Polyamid 6 aus 6-Aminocapronitril (ACN). Nach einer üblichen Vorgehensweise umfasst dieses Verfahren eine Nitrilhydrolyse und anschließende Aminamidierung, die in der Regel in separaten Reaktionsschritten in Gegenwart eines Heterogenkatalysators, wie TiO_2 , durchgeführt werden. Eine mehrstufige Fahrweise hat sich als praktikabel erwiesen, da beide Reaktionsschritte unterschiedliche Erfordernisse bezüglich Wassergehalt und Vollständigkeit der Reaktion haben. Auch bei dieser Syntheseroute ist es vielfach vorteilhaft, das erhaltene Polymer einer Reinigung zur Entfernung von Monomeren/Oligomeren zu unterziehen.

- 20 Die WO 00/47651 A1 beschreibt ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch Umsetzung mindestens eines Aminocarbonsäurenitrils mit Wasser.

25 Die bekannten Verfahren zur Herstellung von Polyamiden durch hydrolytische Polymerisation sind noch verbesserungswürdig. So liegt der Gehalt an Restmonomer, speziell ϵ -Caprolactam, zu Beginn der Nachpolymerisation unterhalb des Schmelzpunktes des Polyamids weit unterhalb des Gleichgewichtswerts. Somit kann während der abschließenden Polymerisation eine Rückreaktion der Polykondensation (Remonomerisierung) stattfinden, so dass sich der Restmonomergehalt des Polyamids im letzten Verfahrensschritt des Herstellungsverfahrens wieder erhöht.

30 Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein verbessertes hydrolytisches Verfahren zur Herstellung von Polyamiden bereitzustellen, bei dem die zuvor genannten Nachteile vermieden werden. Insbesondere soll es nach diesem Verfahren möglich sein, ein Produkt mit ausreichend hohem Molekulargewicht und gleichzeitig sehr geringem Restmonomergehalt zur Verfügung zu stellen. Speziell soll es möglich sein, auf eine Nachkondensation im Anschluss an die Extraktion und Trocknung zumindest teilweise oder vollständig zu verzichten. Somit kann eine erneute Erhöhung des Restmonomergehalts nach der Extraktion vermindert oder vermieden werden.

35

Es wurde gefunden, dass diese Aufgabe gelöst wird, wenn man das bei der hydrolytischen Polymerisation erhaltene Reaktionsgemisch, das Polyamid, Wasser, nicht umgesetzte Monomere und Oligomere enthält, einer Nachpolymerisation in einem Knetter, der eine Freiraumzone aufweist, unterzieht. Das hieraus erhaltene Produkt kann gegebenenfalls wenigstens einer Extraktion unterworfen werden, wobei nicht umgesetzte Monomere und Oligomere zumindest teilweise entfernt werden. Im Anschluss können noch weitere Aufarbeitungsschritte, z. B. eine Trocknung, erfolgen. Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weist der Austrag aus dem wenigstens einen Knetter vorteilhafterweise bereits im Wesentlichen das Zielmolekulargewicht, d. h. die angestrebte Viskositätszahl auf. Somit können bereits nach dem wenigstens einen Knetter Polyamide mit geringerem Restmonomergehalt erzielt werden. Bei der Extraktion müssen nur noch geringe Anteile an niedermolekularen Komponenten entfernt werden. Die nachfolgende Trocknung kann unter niedrigeren Temperaturen und/oder einem geringeren Verbrauch an Inertgas durchgeführt werden. Der Verfahrensschritt einer Nachkondensation im Anschluss an die Extraktion und Trocknung ist in der Regel nicht mehr erforderlich. Gegebenenfalls sind auch die Verfahrensschritte der Extraktion und Trocknung nicht mehr notwendig. Das erfindungsgemäße Verfahren weist gegenüber konventionellen Verfahren kürzere Verweil- und Durchsatzzeiten auf. Insbesondere gelingt die Bereitstellung von Polyamiden, die gleichzeitig einen geringen Restgehalt an monomeren Lactam und an cyclischem Dimer aufweisen.

ZUSAMMENFASSUNG DER ERFINDUNG

Gegenstand der Erfindung ist daher ein Verfahren zur Herstellung von Polyamiden, mit den folgenden Verfahrensschritten

- a) Bereitstellen einer Monomierzusammensetzung, die wenigstens ein Lactam oder wenigstens ein Aminocarbonsäurenitril und/oder Oligomere derselben enthält,
- b) Umsetzen der in Verfahrensschritt a) bereitgestellten Monomierzusammensetzung in einer hydrolytischen Polymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Erhalt eines Reaktionsproduktes, das Polyamid, Wasser, nicht umgesetzte Monomere und Oligomere enthält, und
- c) Nachpolymerisation des in Verfahrensschritt b) erhaltenen Reaktionsproduktes in wenigstens einem Knetter (3), wobei der in Verfahrensschritt c) eingesetzte Knetter (3) mindestens zwei Schnecken aufweist, wobei in Richtung der Längsachsen der Schnecken mindestens eine Reaktionszone und eine Austragszone angeordnet ist und in der mindestens einen Reaktionszone auf jeder der Schnecken

Knetelemente hintereinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass im Knetter (3) oberhalb der mindestens zwei Schnecken eine Freiraumzone vorgesehen ist, die ein Freiraumvolumen im Bereich von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, aufweist.

5

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Polyamide, die durch das obige beschriebene Verfahren erhältlich sind. Diese Polyamide zeichnen sich durch einen sehr geringen Restmonomergehalt aus, wie er mit aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren nicht erzielt werden kann.

10

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der obigen Polyamide zur Herstellung von Granulaten, Folien, Fasern oder Formkörpern.

DETAILIERTE BESCHREIBUNG DER ERINDUNG

15

Vorliegend wird unter Monomer eine niedermolekulare Verbindung verstanden, wie sie bei der Herstellung des Polyamids durch hydrolytische Polymerisation zur Einführung einer einzelnen Wiederholungseinheit eingesetzt wird. Dazu zählen die eingesetzten Lactame und Aminocarbonsäurenitrile. Dazu zählen auch zur Herstellung der Polyamide gegebenenfalls eingesetzte Comonomere, wie ω -Aminocarbonsäuren, ω -Aminocarbonsäureamide, ω -Aminocarbonsäuresalze, ω -Aminocarbonsäureestern, Diamine und Dicarbonsäuren, Dicarbonsäure-/Diaminsalze, Dinitrilen und Mischungen davon.

20

Vorliegend wird unter einem Oligomer eine Verbindung verstanden, wie sie bei der Herstellung der Polyamide durch Reaktion von wenigstens zwei der die einzelnen Wiederholungseinheiten bildenden Verbindungen gebildet werden. Dabei weisen die Oligomere ein geringeres Molekulargewicht auf als die erfindungsgemäß hergestellten Polyamide. Zu den Oligomeren zählen cyclische und lineare Oligomere, speziell cyclisches Dimer, lineares Dimer, Trimer, Tetramer, Pentamer, Hexamer und Heptamer. Gängige Verfahren zur Bestimmung der oligomeren Komponenten von Polyamiden erfassen im Allgemeinen die Komponenten bis zum Heptamer.

25

30

Die Viskositätszahl (Staudinger-Funktion, bezeichnet mit VZ, VN oder J) ist definiert als $VZ = 1 / c \times (\eta - \eta_s) / \eta_s$. Die Viskositätszahl steht in direkter Beziehung zur mittleren molaren Masse des Polyamids und gibt Auskunft über die Verarbeitbarkeit eines Kunststoffes. Die Bestimmung der Viskositätszahl kann nach EN ISO 307 mit einem Ubbelohde-Viskosimeter erfolgen.

35

Das erfindungsgemäße Verfahren weist die folgenden Vorteile auf:

- Durch den Einsatz eines Kneters mit Freiraumzone zur Nachpolymerisation gelingt der Molekulargewichtsaufbau zum endgültigen Molekulargewicht im Vergleich zu konventionellen Verfahren viel früher im Herstellungsprozess. Dadurch können die Verweil- und Durchlaufzeiten des Herstellungsprozesses verringert werden. Nach dem Kneten schließt sich kein Verfahrensschritt mehr an, der mit einer stärkeren thermischen Belastung des Polymers verbunden ist, wie sie z. B. bei der Nachpolymerisation auftritt. Somit wird die erneute Bildung von Monomeren und/oder Oligomeren, wie sie bei höheren Temperaturen als Gleichgewichtsreaktion auftritt, vermieden. Somit werden sehr geringe Restmonomergehalte ermöglicht.

Durch die Freiraumzone, d. h. einen Raum, der frei von Einbauten ist, kann eine verbesserte Entgasung gegenüber einem Kneten ohne diese erreicht werden.

- Eine Nachkondensation, beispielsweise in einem Trockner, wie bei konventionellen Verfahren ist nicht erforderlich. Dadurch kann eine Verfahrensstufe eingespart werden und die Verweil- und Durchlaufzeiten im Herstellungsprozess sind kürzer.

- Durch den der Extraktion vorgeschalteten Kneten muss bei der Extraktion weniger Monomer und/oder Oligomer entfernt werden, z. B. Carpolactam, d. h. es müssen weniger niedermolekulare Komponenten in der Extraktionsstufe entfernt werden.

- Durch den der Extraktion vorgeschalteten Kneten wird weniger Trockenkapazität bei der Trocknung benötigt, d. h. die Trockenleistung des Verfahrens kann geringer ausgelegt werden oder die Produktion kann bei gleichbleibender Trockenleistung gesteigert werden.

Verfahrensschritt a)

In Verfahrensschritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ein Monomergemisch, das wenigstens ein Lactam oder wenigstens ein Aminocarbonsäurenitril und/oder Oligomere dieser Monomere und gegebenenfalls weitere Komponenten enthält unter polyamidbildenden Reaktionsbedingungen umgesetzt, wobei ein Polyamid gebildet wird.

Erfindungsgemäß werden unter Polyamiden Homopolyamide, Copolyamide sowie Polymere verstanden, die wenigstens ein Lactam oder Nitril und wenigstens ein weiteres

Monomer eingebaut enthalten und die einen Gehalt von mindestens 60 Gew.-% Polyamidgrundbausteinen, bezogen auf das Gesamtgewicht der Monomergrundbausteine des Polyamids, aufweisen.

- 5 Homopolyamide leiten sich von einer Aminocarbonsäure oder einem Lactam ab und lassen sich durch eine einzelne Wiederholungseinheit beschreiben. Polyamid 6-Grundbausteine können beispielsweise aus Caprolactam, Aminocapronitril, Aminocaprinsäure oder Gemischen davon aufgebaut sein. Beispiele für Homopolyamide sind Nylon-6 (PA 6, Polycaprolactam), Nylon-7 (PA 7, Polyantholactam oder Polyheptanamid),
10 Nylon-10 (PA 10, Polydecanamid), Nylon-11 (PA 11, Polyundecanlactam) und Nylon-12 (PA 12, Polydodecanlactam).

Copolyamide leiten sich von mehreren unterschiedlichen Monomeren ab, wobei die Monomere untereinander jeweils durch eine Amidbindung miteinander verbunden sind.

- 15 Mögliche Copolyamidbausteine können sich beispielsweise von Lactamen, Aminocarbonsäuren, Dicarbonsäuren und Diaminen ableiten. Bevorzugte Copolyamide sind Polyamide aus Caprolactam, Hexamethyldiamin und Adipinsäure (PA 6/66). Copolyamide können die Polyamidbausteine in verschiedenen Verhältnissen enthalten.

- 20 Polyamidcopolymeren enthalten neben den Polyamidgrundbausteinen weitere Grundbausteine, die nicht durch Amidbindungen miteinander verbunden sind. Der Anteil an Comonomeren in Polyamidcopolymeren beträgt vorzugsweise höchstens 40 Gew.-%, besonders bevorzugt höchstens 20 Gew.-%, insbesondere höchstens 10 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Grundbausteine des Polyamidcopolymeren.
25

- Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamide sind vorzugsweise ausgewählt unter Polyamid-6, Polyamid-11, Polyamid-12, und deren Copolyamiden und Polymerblends davon. Besonders bevorzugt sind Polyamid-6 und Polyamid-12, insbesondere bevorzugt ist Polyamid-6.
30

- Das in Verfahrensschritt a) bereitgestellte Monomergemisch enthält vorzugsweise wenigstens ein C₅- bis C₁₂-Lactam und/oder ein Oligomer davon. Die Lactame sind insbesondere ausgewählt unter ϵ -Caprolactam, 2-Piperidon (δ -Valerolactam), 2-Pyrrolidon (γ -Butyrolactam), Capryllactam, Önanthlactam, Lauryllactam, deren Mischungen und Oligomeren davon.
35

Besonders bevorzugt wird in Verfahrensschritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das ϵ -Caprolactam, 6-Aminocapronitril und/oder ein Oligomer davon enthält. Insbe-

sondere wird in Verfahrensschritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das ausschließlich ϵ -Caprolactam oder ausschließlich 6-Aminocapronitril als Monomerkomponente enthält.

- 5 Weiterhin ist es auch möglich, dass in Verfahrensschritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt wird, das zusätzlich zu wenigstens einem Lactam oder Aminocarbonsäurenitril und/oder Oligomer davon wenigstens ein damit copolymerisierbares Monomer (M) enthält.
- 10 Geeignete Monomere (M) sind Dicarbonsäuren, beispielsweise aliphatische C_{4-10} -alpha, omega-Dicarbonsäuren, wie Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Korksäure, Acelainsäure, Sebacinsäure und Dodecandisäure. Auch aromatische C_{8-20} -Dicarbonsäuren, wie Terephthalsäure und Isophthalsäure, können eingesetzt werden.
- 15 Als Monomere (M) geeignete Diamine können α,ω -Diamine mit vier bis zehn Kohlenstoffatomen, wie Tetramethyldiamin, Pentamethyldiamin, Hexamethyldiamin, Heptamethyldiamin, Octamethyldiamin, Nonamethyldiamin und Decamethyldiamin, eingesetzt werden. Besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin.
- 20 Unter den als Monomere (M) geeigneten Salzen der genannten Dicarbonsäuren und Diaminen ist insbesondere das Salz aus Adipinsäure und Hexamethyldiamin, so genanntes AH-Salz, bevorzugt.
- 25 Geeignete Monomere (M) sind auch Lactone. Bevorzugte Lactone sind beispielsweise ϵ -Caprolacton und/oder γ -Butyrolacton.
- Bei der Herstellung der Polyamide können ein oder mehrere Kettenregler eingesetzt werden, beispielsweise aliphatische Amine oder Diamine wie Triacetondiamin bzw.
- 30 Mono- oder Dicarbonsäure wie Propionsäure und Essigsäure oder aromatische Carbonsäuren wie Benzoessäure oder Terephthalsäure.

Verfahrensschritt b)

- 35 Die Umsetzung des in Verfahrensschritt a) bereitgestellten Monomergemischs in einer hydrolytischen Polymerisation in Verfahrensschritt b) kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Verfahren erfolgen. Ein solches Verfahren wird z. B. im Kunststoff Handbuch, $\frac{3}{4}$ Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, Mün-

chen, S. 42-47 und 65-70 beschrieben. Auf diese Offenbarung wird hier in vollem Umfang Bezug genommen.

5 Bevorzugt wird in Verfahrensschritt b) zur hydrolytischen Polymerisation ein Lactam einer Ringöffnung unter Einwirkung von Wasser unterzogen. Dabei wird z. B. das Lactam zumindest teilweise zur korrespondierenden Aminocarbonsäure gespalten, die dann im Folgeschritt durch Polykondensation weiter polymerisiert. Wird nach einer bevorzugten Ausführungsform in Verfahrensschritt a) ein Monomergemisch bereitgestellt, das Caprolactam enthält, so wird dieses unter der Einwirkung von Wasser zumindest
10 teilweise zur korrespondierenden Aminocaprinsäure geöffnet und reagiert anschließend unter Polykondensation zum Polyamid 6. In einer alternativen Ausführung wird in Verfahrensschritt b) ein Aminocarbonsäurenitril, speziell 6-Aminocaprinsäurenitril, einer Polymerisation unter Einwirkung von Wasser und gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators unterzogen.

15

Die Umsetzung in Verfahrensschritt b) erfolgt vorzugsweise kontinuierlich.

Bevorzugt erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) in Gegenwart von 0,1 bis 25 Gew.-% zugesetztem Wasser, besonders bevorzugt von 0,5 bis 20
20 Gew.-% zugesetztem Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere und Oligomere. Zusätzliches, bei der Kondensationsreaktion gebildetes Wasser ist bei dieser Mengenangabe nicht berücksichtigt.

Die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) kann einstufig oder mehrstufig
25 (z. B. zweistufig) erfolgen. Wenn die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) einstufig durchgeführten wird, dann beträgt die Anfangskonzentration des Wassers vorzugsweise 0,1 bis 4 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere und Oligomere. Wenn die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) zweistufig durchgeführten wird, dann ist dem VK-Rohr bevorzugt eine Druckvorstufe,
30 z. B. ein Druckvorreaktor, vorgeschaltet. In der Druckvorstufe beträgt die Anfangskonzentration des Wassers bevorzugt 2 bis 25 Gew.-%, besonders bevorzugt 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der eingesetzten Monomere und Oligomere.

35 In einer speziellen Ausführung besteht das in Verfahrensschritt a) bereitgestellte Monomergemisch aus wenigstens einem Lactam und erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) in Gegenwart von 0,1 bis 4 Gew.-% Wasser, bezogen auf die Gesamtmenge des eingesetzten Lactams. Speziell handelt es sich bei dem Lactam um ϵ -Caprolactam.

Die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) kann in Gegenwart wenigstens eines Reglers, wie Propionsäure, erfolgen. Wird in Verfahrensschritt b) ein Regler eingesetzt und die hydrolytische Polymerisation zweistufig unter Einsatz einer Druckvorstufe durchgeführt, so kann der Regler in der Druckvorstufe und/oder in der zweiten Polymerisationsstufe eingesetzt werden. In einer speziellen Ausführung erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) nicht in Gegenwart eines Reglers.

Die in dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polyamide können zusätzlich übliche Additive wie Mattierungsmittel, z. B. Titandioxid, Keimbildner, z. B. Magnesiumsilicat, Stabilisatoren, z. B. Kupfer(I)halogenide und Alkalihalogenide, Antioxidantien, Verstärkungsmittel, etc., in üblichen Mengen enthalten. Die Additive werden in der Regel vor, während oder nach der hydrolytischen Polymerisation (Verfahrensschritt b) zugesetzt. Bevorzugt werden die Additive vor der hydrolytischen Polymerisation in Verfahrensschritt b) zugesetzt.

Die Umsetzung in Verfahrensschritt b) kann einstufig oder mehrstufig (z. B. zweistufig) erfolgen. In einer ersten Ausführungsform ist die Umsetzung in Verfahrensschritt b) einstufig ausgeführt. Dabei wird vorzugsweise das Lactam oder Aminocarbonsäurenitril und gegebenenfalls Oligomere davon mit Wasser und gegebenenfalls Additiven in einem Reaktor zur Reaktion gebracht.

Geeignete Reaktoren sind die zur Herstellung von Polyamiden üblichen, dem Fachmann bekannten Reaktoren. Bevorzugt erfolgt die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) in einem Polymerisationsrohr oder einem Bündel von Polymerisationsrohren. Speziell wird für die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) wenigstens ein sogenanntes VK-Rohr eingesetzt. Die Abkürzung "VK" steht dabei für "vereinfacht kontinuierlich". Bei einer mehrstufigen Ausführung der Umsetzung in Verfahrensschritt b) erfolgt bevorzugt wenigstens eine der Stufen in einem VK-Rohr. Bei einer zweistufigen Ausführung der Umsetzung in Verfahrensschritt b) erfolgt bevorzugt die zweite Stufe in einem VK-Rohr. Bei einer zweistufigen Ausführung der Umsetzung in Verfahrensschritt b) kann die erste Stufe in einem Druckvorreaktor erfolgen. Beim Einsatz eines Aminocarbonsäurenitrils erfolgt die Umsetzung in Verfahrensschritt b) in der Regel mehrstufig, wobei die erste Stufe bevorzugt in einem Druckvorreaktor erfolgt.

In einer geeigneten Ausführungsform wird Polyamid 6 in einem mehrstufigen Verfahren, speziell einem zweistufigen Verfahren, hergestellt. Caprolactam, Wasser und gegebenenfalls wenigstens ein Additiv, wie beispielsweise ein Kettenregler, werden der ersten Stufe zugeführt und zu einer Polymerzusammensetzung umgesetzt. Diese Po-

lymerzusammensetzung kann unter Druck oder durch eine Schmelzeaustragspumpe in die zweite Stufe überführt werden. Vorzugsweise erfolgt dies über einen Schmelzeverteiler.

- 5 Die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) erfolgt bevorzugt bei einer Temperatur im Bereich von 240 bis 280 °C. Bei einer mehrstufigen Ausführung der hydrolytischen Polymerisation in Verfahrensschritt b) können die einzelnen Stufen bei der gleichen oder bei unterschiedlichen Temperaturen und Drücken erfolgen. Bei Durchführung einer Polymerisationsstufe in einem Rohrreaktor, speziell einem VK-
- 10 Rohr, kann der Reaktor über die gesamte Länge im Wesentlichen die gleiche Temperatur aufweisen. Möglich ist auch ein Temperaturgradient im Bereich wenigstens eines Teils des Rohrreaktors. Möglich ist auch die Durchführung der hydrolytischen Polymerisation in einem Rohrreaktor, der zwei oder mehr als zwei Reaktionszonen aufweist, die bei unterschiedlicher Temperatur und/oder bei unterschiedlichem Druck be-
- 15 trieben werden. Der Fachmann kann die optimalen Bedingungen nach Bedarf, z. B. unter Berücksichtigung der Gleichgewichtsbedingungen, wählen.

Wenn die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) einstufig erfolgt, so liegt der absolute Druck im Polymerisationsreaktor bevorzugt in einem Bereich von etwa 1

20 bis 10 bar, besonders bevorzugt von 1,01 bar bis zu 2 bar. Besonders bevorzugt wird die einstufige Polymerisation bei Umgebungsdruck durchgeführt.

In einer bevorzugten Ausführung wird die hydrolytische Polymerisation in Verfahrensschritt b) zweistufig durchgeführt. Durch das Vorschalten einer sogenannten Druckstufe lässt sich eine Verfahrensbeschleunigung erreichen, indem die geschwindigkeitsbestimmende Spaltung des Lactams, speziell von Caprolactam, unter erhöhtem Druck unter ansonsten ähnlichen Bedingungen wie in der zweiten Reaktionsstufe durchgeführt wird. Die zweite Stufe erfolgt dann vorzugsweise in einem VK-Rohr, wie zuvor beschrieben. Bevorzugt liegt der absolute Druck in der ersten Stufe in einem Bereich

25 von etwa 1,5 bis 70 bar, besonders bevorzugt in einem Bereich von 2 bis 30 bar. Bevorzugt liegt der absolute Druck in der zweiten Stufe in einem Bereich von etwa 0,1 bis 10 bar, besonders bevorzugt von 0,2 bar bis zu 5 bar. Insbesondere liegt der Druck in der zweiten Stufe bei Umgebungsdruck.

35 Verfahrensschritt c)

In Verfahrensschritt c) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Verfahrensschritt b) erhaltene Reaktionsprodukt wenigstens einem Knetter mit Freiraumzone zugeführt und einer Nachpolymerisation unterzogen.

Der in Verfahrensschritt c) eingesetzte Knetter heizt mindestens zwei Schnecken auf, wobei in Richtung der Längsachsen der Schnecken mindestens eine Reaktionszone und eine Austragszone angeordnet ist und in der mindestens einen Reaktionszone auf
5 jeder der Schnecken Knetelemente hintereinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass im Knetter (3) oberhalb der mindestens zwei Schnecken eine Freiraumzone vorgesehen ist, die ein Freiraumvolumen im Bereich von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, aufweist.

10 Erfindungswesentlich ist, dass die Nachpolymerisation in einem Knetter durchgeführt wird, der gegenüber herkömmlichen Knettern modifiziert ist:

Ausgegangen wird von einem herkömmlichen Knetter, der mindestens zwei im Wesentlichen horizontale Schnecken aufweist, wobei auf den Schnecken Knetelemente hintereinander angeordnet sind, die an der Innenwand eines langgestreckten, horizontalen Gehäuses streifen.
15

Die Erfindung ist nicht eingeschränkt bezüglich der konkreten Ausführungsformen der Schnecken und Knetelemente. Bevorzugt sind Knetter mit exzentrischen Knetelementen. Besonders bevorzugt sind selbstreinigende Knetter, wie sie beispielsweise in
20 EP 2732870 beschrieben sind.

Ausgehend von den obigen herkömmlichen Knettern ist es erfindungswesentlich, dass der zur Nachpolymerisation eingesetzte Knetter dergestalt modifiziert ist, dass er eine
25 Freiraumzone oberhalb der Kneteinbauten (Schnecken und Knetelemente) aufweist, d. h., dass das Gehäuse in einem oberen Bereich desselben frei von Kneteinbauten ist.

Dieser Bereich soll erfindungsgemäß ein Freiraumvolumen im Bereich von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, die den
30 Gehäuseinnenraum oder einen Teilraum desselben bildet, aufweisen.

Weiter bevorzugt ist ein Freiraumvolumen von 15 bis 60 %, insbesondere von 20 bis 40 %, jeweils bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone.

35 Bei der Nachpolymerisation liegt die Temperatur in der Reaktionszone bevorzugt in einem Bereich von 200 bis 350 °C, besonders bevorzugt von 220 bis 300 °C.

Bei der Nachpolymerisation liegt der absolute Druck in der Reaktionszone üblicherweise in einem Bereich von 1 mbar bis 1,5 bar, besonders bevorzugt von 500 mbar bis 1,3 bar.

- 5 Die Einstellung der Temperatur in der Reaktionszone erfolgt durch indirekte Wärmeübertragung unter Verwendung der dafür üblichen Wärmetauscher. Dieser kann von einem üblichen Wärmeträgermedium durchströmt werden. Beispiele für übliche Wärmeträgermedien sind Öle, Wasser und Heißdampf. Die Einstellung der Temperatur in der Reaktionszone kann auch durch elektrische Beheizung oder andere geeignete Vorrichtungen stattfinden.
- 10

In einer bevorzugten Ausführungsform erfolgt die Nachpolymerisation in Verfahrensschritt c) in Gegenwart wenigstens eines Inertgases, bevorzugt Stickstoff. Hierbei wird das Inertgas direkt dem Polyamid im Knetter zugeführt.

15

Das Inertgas kann beim Eintritt in den Knetter vorerwärmt sein, vorzugsweise auf 200 bis 350 °C, besonders bevorzugt auf 220 bis 300 °C.

- Das bevorzugte Volumenverhältnis von Inertgas zu Polymerschmelze liegt im Bereich von 10 : 1 bis 100 : 1, wobei das Volumen des Inertgases als Normkubikmeter angegeben wird.
- 20

- Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter einem Normkubikmeter diejenige Gasmenge verstanden, die bei einem Druck von 1,013 bar, einer Luftfeuchtigkeit von 0 % (trockenes Gas) und einer Temperatur von 288,15 K = 15 °C (Normatmosphäre nach ISO 2533) ein Volumen von einem Kubikmeter hätte.
- 25

- Die Verweilzeit des Reaktionsgemisches in den/der in im Verfahrensschritt c) eingesetzten Knetter(n) beträgt bevorzugt 5 bis 300 Minuten, besonders bevorzugt 10 bis 240 Minuten, ganz besonders bevorzugt 20 bis 170 Minuten.
- 30

- Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Knetters ist der Abstand zwischen den Längsachsen der mindestens zwei Schnecken im Bereich von 10 bis 3000 mm, bevorzugt im Bereich von 50 bis 2000 mm, besonders bevorzugt im Bereich von 100 bis 1000 mm, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 200 bis 800 mm.
- 35

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform drehen die mindestens zwei Schnecken gleichsinnig oder gegensinnig. Bei mehr als zwei Schnecken können alle Schnecken gleichsinnig oder eine gewünschte Anzahl an Schnecken gegensinnig drehen.

Im Rahmen der vorliegenden Erfindung wird unter gleichsinnig verstanden, dass die mindestens zwei Schnecken in die gleiche Richtung rotieren. Unter gegensinnig wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung verstanden, dass die mindestens zwei Schnecken in entgegengesetzter Richtung rotieren. Bei gegensinnigem Betrieb der Schnecken ist im Gegensatz zu einer gleichsinnigen Fahrweise die Scherung und Dehnung des Reaktionsproduktes intensiver und die Durchmischung homogener.

Vorzugsweise drehen die mindestens zwei Schnecken in entgegengesetzter Richtung.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Kneters weisen die auf den Schnecken in Richtung der Längsachsen hintereinander angeordneten Knetelemente radiale Versatzwinkel zwischen den Knetelementen im Bereich von 0° bis 360° , bevorzugt in einem Bereich von 20° bis 300° , besonders bevorzugt in einem Bereich von 40° bis 240° , weiter bevorzugt in einem Bereich von 60° bis 120° auf.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform des Kneters sind die auf jeder der Schnecken in Richtung ihrer Längsachse hintereinander angeordneten Knetelemente exzentrisch angeordnet.

Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform weist der in Verfahrensschritt c) eingesetzte Knetter im Bereich der Reaktionszone Knetelemente auf mit einem Verhältnis von Länge zu Durchmesser im Bereich von 1 bis 20, vorzugsweise im Bereich von 3 bis 10, besonders bevorzugt im Bereich von 4 bis 6.

Vorliegend wird unter Länge eines Knetelementes die Länge eines Knetelementes in Achsrichtung verstanden und unter Durchmesser der maximale Außendurchmesser einer bei einer rotierenden Bewegung eines Knetelementes überschrittenen Kreisfläche verstanden.

Bevorzugt sind die Knetelemente ausgewählt unter Knetscheiben, Knetblöcken, Knetschnecken und Kombinationen hiervon.

Bevorzugt sind die Knetelemente in einem Innenbereich massiv, hohl, mit Aussparungen, mit Stegen, als Kombinationen hiervon ausgestaltet.

Bevorzugt sind Knetelemente mit massivem und voll ausgefülltem Innenbereich und/oder hohlem und teilweise ausgefülltem Innenbereich.

Vorteilhaft weist der Knetter wenigstens eine Entgasungsvorrichtung auf.

Vorliegend wird unter Entgasungsvorrichtung eine Vorrichtung zur Entfernung von Gasen und anderer flüchtiger Substanzen, wie beispielsweise Lösemittel, Feuchtigkeit, Wasserdampf, Caprolactammonomer aus Flüssigkeiten, Festkörpern und/oder sonstigen Medien, insbesondere aus den im Knetter geförderten Medien. Die Entgasung kann beispielsweise durch mechanische Oberflächenvergrößerung und/oder Durchmischung des im Knetter geförderten Mediums erfolgen. Zudem kann zur Entgasung des im Knetter geförderten Mediums dieses auch mit einem Unterdruck beaufschlagt werden. Beispiele für Entgasungsvorrichtungen sind Durchlaufentgaser, angetriebene Welle(n) mit Kämmen und/oder Spachteln, Vakuumpumpe(n), Entlüftungsventil(e), Kombinationen hiervon.

Bevorzugt wird der gasförmige Austrag aus dem Knetter einer Entfernung von darin enthaltenen flüchtigen Komponenten, vorzugsweise ausgewählt unter Wasser, Monomer, Oligomeren und Mischungen davon, unterzogen.

Bevorzugt weist der Austrag aus dem Knetter in Verfahrensschritt c) eine Viskositätszahl im Bereich von 120 bis 300 ml/g, bevorzugt im Bereich von 130 bis 280 ml/g, besonders bevorzugt im Bereich von 150 bis 250 ml/g auf.

Bevorzugt weist die Viskositätszahl des in Verfahrensschritt c) ausgetragenen Reaktionsprodukts gegenüber dem in Verfahrensschritt c) eingetragenen Reaktionsprodukt eine Steigerung im Bereich von 0 bis 200 %, bevorzugt im Bereich von 10 bis 150 %, besonders bevorzugt im Bereich von 30 bis 120 % auf.

Bevorzugt weist der Austrag aus dem Knetter in Verfahrensschritt c) einen Restmonomergehalt im Bereich von 0 bis 5 %, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 1,5 % auf.

Bevorzugt weist der Austrag aus dem Knetter in Verfahrensschritt c) einen Gehalt an cyclischem Dimer im Bereich von 0 bis 5 %, bevorzugt im Bereich von 0,1 bis 3 %, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 0,2 bis 0,5 % auf.

35 Verfahrensschritt d)

In Verfahrensschritt d) des erfindungsgemäßen Verfahrens wird das in Verfahrensschritt c) erhaltene Reaktionsprodukt gegebenenfalls einer Formgebung unter Erhalt von Polyamidteilchen unterzogen.

Bevorzugt wird das in Verfahrensschritt c) erhaltene Reaktionsprodukt zuerst zu einem oder mehreren Strängen geformt. Dazu können dem Fachmann bekannte Vorrichtungen verwendet werden. Geeignete Vorrichtungen sind z. B. Lochplatten, Düsen oder
5 Düsenplatten. Bevorzugt wird das in Verfahrensschritt c) erhaltene Reaktionsprodukt in fließfähigem Zustand zu Strängen geformt und als fließfähiges strangförmiges Reaktionsprodukt einer Zerkleinerung zu Polyamidteilchen unterzogen. Der Lochdurchmesser liegt vorzugsweise in einem Bereich von 0,5 mm bis 20 mm, besonders bevorzugt 0,75 mm bis 5 mm, ganz besonders bevorzugt 1 bis 3 mm.

10

Bevorzugt umfasst die Formgebung in Verfahrensschritt d) eine Granulierung. Zum Granulieren kann das in Verfahrensschritt c) erhaltene, zu einem oder mehreren Strängen geformte, Reaktionsprodukt verfestigt und anschließend granuliert werden. Im z. B. Kunststoffhandbuch, Technische Thermoplaste: Polyamide, Carl Hanser Verlag, 1998, München, S. 68-69 werden geeignete Maßnahmen beschrieben. Ein spezielles Verfahren der Formgebung ist die Unterwassergranulation, die dem Fachmann
15 ebenfalls prinzipiell bekannt ist.

Verfahrensschritt e)

20

In Verfahrensschritt e) werden die in Verfahrensschritt d) erhaltenen Polyamidteilchen einer ersten Extraktion unterzogen.

Geeignete Verfahren und Vorrichtungen zur Extraktion von Polyamidteilchen sind dem
25 Fachmann prinzipiell bekannt.

Extraktion heißt, dass der Gehalt an Monomeren und gegebenenfalls Dimeren und weiteren Oligomeren in dem Polyamid durch Behandlung mit einem Extraktionsmittel verringert wird. Technisch kann dies beispielsweise durch kontinuierliches oder diskontinuierliches Extrahieren mit heißem Wasser (DE 25 01 348 A, DE 27 32 328 A) oder
30 im überhitzten Wasserdampfstrom (EP 0 284 968 W1) geschehen.

Bevorzugt wird zur Extraktion in Verfahrensschritt e) ein erstes Extraktionsmittel eingesetzt, das Wasser enthält oder aus Wasser besteht. In einer bevorzugten Ausführung besteht das erste Extraktionsmittel nur aus Wasser. In einer weiteren bevorzugten Ausführung enthält das erste Extraktionsmittel Wasser und ein zur Herstellung des Polyamids eingesetztes Lactam und/oder dessen Oligomere. Im Falle von Polyamid 6 ist es somit auch möglich, zur Extraktion caprolactamhaltiges Wasser einzusetzen, wie dies
35 in der WO 99/26996 A2 beschrieben ist.

Die Temperatur des Extraktionsmittels liegt vorzugsweise in einem Bereich von 75 bis 130 °C, besonders bevorzugt von 85 bis 120 °C.

- 5 Die Extraktion kann kontinuierlich oder diskontinuierlich erfolgen. Bevorzugt ist eine kontinuierliche Extraktion.

Bei der Extraktion können die Polyamidteilchen und das erste Extraktionsmittel im Gleichstrom oder im Gegenstrom geführt werden. Bevorzugt ist die Extraktion im Gegenstrom.

In einer ersten bevorzugten Ausführungsform werden die Polyamidteilchen kontinuierlich im Gegenstrom mit Wasser bei einer Temperatur ≤ 100 °C und Umgebungsdruck extrahiert. Bevorzugt liegt die Temperatur dann in einem Bereich von 85 bis 99,9 °C.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden die Polyamidteilchen kontinuierlich im Gegenstrom mit Wasser bei einer Temperatur ≥ 100 °C und einem Druck im Bereich von 1 bis 2 bar absolut extrahiert. Bevorzugt liegt die Temperatur dann in einem Bereich von 101 bis 120 °C.

Zur Extraktion können übliche, dem Fachmann bekannte Vorrichtungen eingesetzt werden. In einer speziellen Ausführung wird zur Extraktion wenigstens eine pulsierte Extraktionskolonne eingesetzt.

Die in dem in Verfahrensschritt e) erhaltenen beladenen ersten Extraktionsmittel enthaltenen Komponenten, ausgewählt unter Monomeren und gegebenenfalls Dimeren und/oder Oligomeren, können dazu isoliert und in Verfahrensschritt a) oder b) zurückgeführt werden.

Es ist möglich, das in Verfahrensschritt e) erhaltene extrahierte Polyamid einer Trocknung (Verfahrensschritt f)) zu unterziehen. Die Trocknung von Polyamiden ist dem Fachmann prinzipiell bekannt. Beispielsweise kann das extrahierte Granulat durch in Kontakt bringen mit trockener Luft oder einem trockenen Inertgas oder einem Gemisch davon getrocknet werden. Bevorzugt wird ein Inertgas, z. B. Stickstoff, zur Trocknung eingesetzt. Das extrahierte Granulat kann auch durch in Kontakt bringen mit überhitztem Wasserdampf oder einem Gemisch davon mit einem davon verschiedenen Gas, vorzugsweise einem Inertgas, getrocknet werden. Zur Trocknung können übliche Trockner, z. B. Gegenstrom-, Kreuzstrom-, Teller-, Taumel-, Schaufel-, Riesel-, Konus-, Schachttrockner, Wirbelbetten usw. verwendet werden. Eine geeignete Ausführung ist

die diskontinuierliche Trocknung im Taumeltrockner oder Konustrockner unter Vakuum. Eine weitere geeignete Ausführung ist die kontinuierliche Trocknung in sogenannten Trockenrohren, die mit einem unter den Trocknungsbedingungen Inertgas durchströmt werden. In einer speziellen Ausführung wird zur Trocknung wenigstens ein Schacht-

5 trockner eingesetzt. Bevorzugt wird der Schachttrockner von einem heißen, unter den Nachpolymerisationsbedingungen Inertgas durchströmt. Ein bevorzugtes Inertgas ist Stickstoff.

Bevorzugt ist das Verfahren ein kontinuierliches oder diskontinuierliches Verfahren.

10

Bevorzugt wird die Trocknung in Verfahrensschritt f) bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 220 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 140 bis 180 °C durchführt.

15 Bevorzugt weist das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polyamid ein zahlenmittleres Molekulargewicht M_n im Bereich von 10000 bis 40000 g/mol, vorzugsweise im Bereich von 12000 bis 30000 g/mol, ganz besonders bevorzugt im Bereich von 13000 bis 25000 g/mol auf.

20 Das erfindungsgemäße Verfahren führt zu Polyamiden mit besonders vorteilhaften Eigenschaften, insbesondere zu hoher Viskosität bei gleichzeitig sehr niedrigem Restmonomergehalt.

Das Verfahren wird nachstehend durch die Figur 1 und die Beispiele näher erläutert.

25

Figur 1 zeigt schematisch eine Ausführungsform zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens.

In Figur 1 werden folgende Bezugszeichen verwendet:

30

- | | |
|----|-----------------|
| 1 | Druckvorreaktor |
| 2 | VK-Rohr |
| 3 | Kneter |
| 4 | Granulator |
| 35 | 5 Extraktion |
| | 6 Trocknung |

Eine in dem Verfahrensschritt a) bereitgestellte Monomierzusammensetzung wird gegebenenfalls über einen Druckreaktor 1 einem VK-Rohr 2 zugeführt. In gegebenenfalls

dem Druckreaktor 1 und/oder dem VK-Rohr 2 erfolgt der Verfahrensschritt b). Das in dem Verfahrensschritt b) erhaltene Reaktionsprodukt wird in Verfahrensschritt c) wenigstens einem Knetter 3 zugeführt und einer Nachpolymerisation unterzogen. Gegebenenfalls wird das in Verfahrensschritt c) erhaltene Reaktionsprodukt einer Formgebung in einem Granulator 4 unter Erhalt von Polyamidteilchen unterzogen. Gegebenenfalls wird das in Verfahrensschritt c) erhaltene Reaktionsprodukt oder d) erhaltenen Polyamidteilchen mit wenigstens einem Extraktionsmittel in einer Extraktion 5 behandelt. Gegebenenfalls wird das in Verfahrensschritt e) erhaltene extrahierte Polyamid zusätzlich einer Trocknung 6 unterzogen.

10

AUSFÜHRUNGSBEISPIELE

Ausführungsbeispiel 1:

Ein im industriellen Maßstab hergestelltes Polyamid 6-Granulat mit einer Viskositätszahl von 143 ml/g und einem Caprolactamgehalt von 9,96 % wurde aufgeschmolzen und unter Stickstoff (80 NI/h) einem Knetter vom Typ KRC der Firma Kurimoto mit einem Freiraumvolumen von 21 % einer Nachpolymerisation zugeführt. Die Verweilzeit im Knetter betrug 16 min bei einer Temperatur von 290 °C. Der Austrag aus dem Knetter wurde durch Unterwassergranulierung granuliert und anschließend getrocknet. Das Endprodukt hatte eine Viskositätszahl von 156 ml/g und einen Caprolactamgehalt von 3,986 %.

15
20

Ausführungsbeispiel 2:

Ausführungsbeispiel 2 wurde analog zu Ausführungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Verweilzeit im Knetter abweichend von Ausführungsbeispiel 1 60 Min.

25

Das Endprodukt hatte eine Viskositätszahl von 225 ml/g und einen Caprolactamgehalt von 0,39 %.

Ausführungsbeispiel 3:

Ausführungsbeispiel 3 wurde analog zu Ausführungsbeispiel 1 durchgeführt, jedoch betrug die Verweilzeit im Knetter abweichend von Ausführungsbeispiel 1 100 Min.

30

Das Endprodukt hatte eine Viskositätszahl von 254 ml/g und einen Caprolactamgehalt von 0,264 %.

35

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Polyamiden mit den folgenden Verfahrensschritten
 - 5 a) Bereitstellen einer Monomierzusammensetzung, die wenigstens ein Lactam oder wenigstens ein Aminocarbonsäurenitril und/oder Oligomere derselben enthält,
 - 10 b) Umsetzen der in Verfahrensschritt a) bereitgestellten Monomierzusammensetzung in einer hydrolytischen Polymerisation bei erhöhter Temperatur in Gegenwart von Wasser unter Erhalt eines Reaktionsproduktes, das Polyamid, Wasser, nicht umgesetzte Monomere und Oligomere enthält, und
 - 15 c) Nachpolymerisation des in Verfahrensschritt b) erhaltenen Reaktionsproduktes in wenigstens einem Knetter (3), wobei der in Verfahrensschritt c) eingesetzte Knetter (3) mindestens zwei Schnecken aufweist, wobei in Richtung der Längsachsen der Schnecken mindestens eine Reaktionszone und eine Austragszone angeordnet ist und in der mindestens einen Reaktionszone auf jeder der Schnecken Knetelemente hintereinander angeordnet sind, dadurch gekennzeichnet, dass im Knetter (3) oberhalb der mindestens zwei Schnecken eine Freiraumzone vorgesehen ist, die ein Freiraumvolumen im Bereich von 10 bis 70 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, aufweist.
 - 20
- 25 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren den weiteren Verfahrensschritt
 - 30 d) Formgebung des in Verfahrensschritt c) erhaltenen Reaktionsproduktes unter Erhalt von Polyamidteilchen aufweist.
- 35 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren den weiteren Verfahrensschritt
 - e) Behandeln des in Verfahrensschritt c) erhaltenen Reaktionsproduktes oder der in Verfahrensschritt d) erhaltenen Polyamidteilchen mit einem Extraktionsmittel

aufweist.

4. Verfahren nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Verfahren den weiteren Verfahrensschritt

5

f) Trocknung (6) des in Verfahrensschritt e) erhaltenen extrahierten Polyamids f)

aufweist.

- 10 5. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die in Verfahrensschritt a) bereitgestellte Monomierzusammensetzung ϵ -Caprolactam oder 6-Aminocaprinsäurenitril und/oder Oligomere dieser Monomere enthält.

- 15 6. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Freiraumzone ein Freiraumvolumen im Bereich von 15 bis 60 %, bevorzugt im Bereich von 20 bis 40 %, bezogen auf das Gesamtvolumen der mindestens einen Reaktionszone, aufweist.

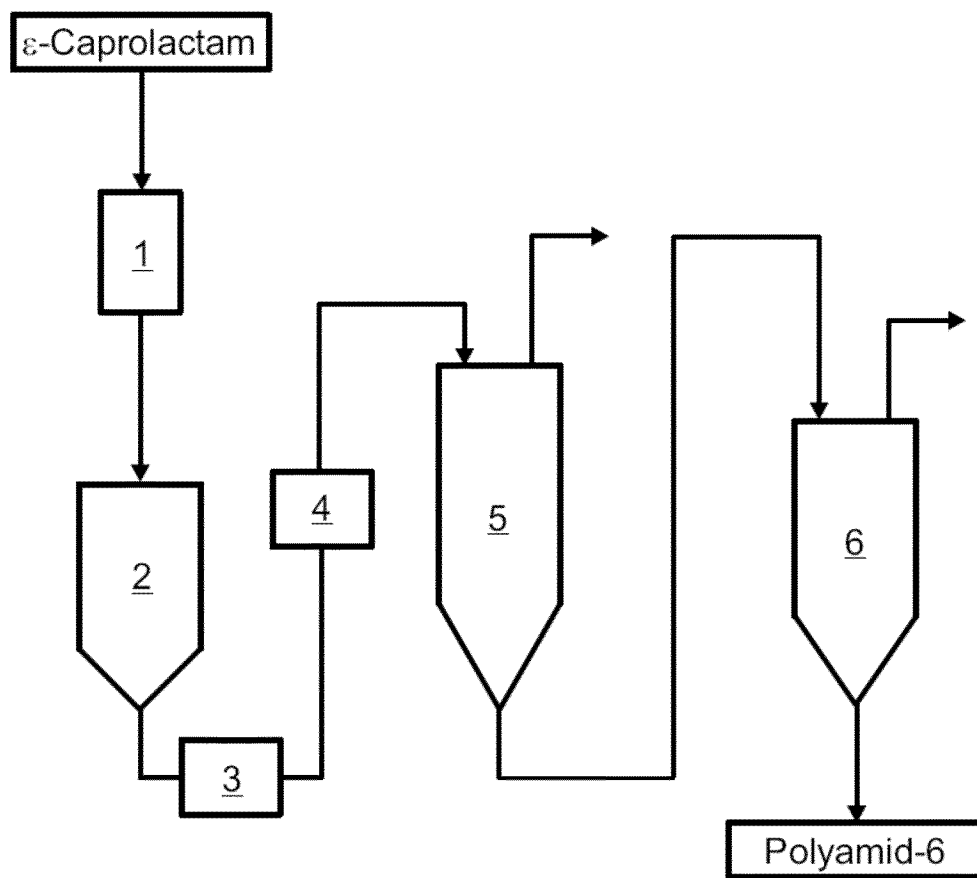
- 20 7. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der Knetter (3) in Verfahrensschritt c) mit einem Inertgas, insbesondere mit Stickstoff, durchströmt wird.

- 25 8. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Trocknung in Verfahrensschritt f) bei einer Temperatur im Bereich von 70 bis 220 °C, bevorzugt im Bereich von 100 bis 200 °C, weiter bevorzugt im Bereich von 140 bis 180 °C, durchgeführt wird.

- 30 9. Polyamide, erhältlich durch ein Verfahren, wie in einem der Ansprüche 1 bis 8 definiert.

10. Verwendung eines Polyamids nach Anspruch 9 zur Herstellung von Granulaten, Folien, Fasern oder Formkörpern.

FIG.1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/060607

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08G69/16 C08G69/06
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08G
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 2013/076037 A1 (BASF SE [DE]) 30 May 2013 (2013-05-30) page 1, line 6 - line 8 page 2, line 9 - line 42 page 3, line 17 - page 4, line 34 page 5, line 26 - line 38 page 6, line 17 - page 7, line 8 page 8, line 12 - line 15 page 9, line 3 - line 26; claims 1,9-13 examples claims 1,7,9-13 ----- -/--	9,10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 26 June 2015	Date of mailing of the international search report 10/07/2015
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Binder, Rudolf
--	--------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2015/060607

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2011/062600 A1 (DU PONT [US]; DUFFY JOSEPH JAMES [US]) 26 May 2011 (2011-05-26) page 1, line 5 - line 9 page 1, line 30 - page 2, line 18 page 17, line 16 - page 18, line 3 page 20, line 24 - page 22, line 15 examples claims 1,4,6,11,12 -----	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2015/060607

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
WO 2013076037	A1	30-05-2013	AR 088912 A1	16-07-2014
			WO 2013076037 A1	30-05-2013

WO 2011062600	A1	26-05-2011	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C08G69/16 C08G69/06
 ADD.

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

B. RECHERCHIERTER GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C08G

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

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

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 2013/076037 A1 (BASF SE [DE]) 30. Mai 2013 (2013-05-30) Seite 1, Zeile 6 - Zeile 8 Seite 2, Zeile 9 - Zeile 42 Seite 3, Zeile 17 - Seite 4, Zeile 34 Seite 5, Zeile 26 - Zeile 38 Seite 6, Zeile 17 - Seite 7, Zeile 8 Seite 8, Zeile 12 - Zeile 15 Seite 9, Zeile 3 - Zeile 26; Ansprüche 1,9-13 Beispiele Ansprüche 1,7,9-13 ----- -/--	9,10



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26. Juni 2015

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

10/07/2015

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

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

Bevollmächtigter Bediensteter

Binder, Rudolf

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 2011/062600 A1 (DU PONT [US]; DUFFY JOSEPH JAMES [US]) 26. Mai 2011 (2011-05-26) Seite 1, Zeile 5 - Zeile 9 Seite 1, Zeile 30 - Seite 2, Zeile 18 Seite 17, Zeile 16 - Seite 18, Zeile 3 Seite 20, Zeile 24 - Seite 22, Zeile 15 Beispiele Ansprüche 1,4,6,11,12 -----	1-10

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2015/060607

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 2013076037 A1	30-05-2013	AR 088912 A1 WO 2013076037 A1	16-07-2014 30-05-2013

WO 2011062600 A1	26-05-2011	KEINE	
