

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(11) **038444**(13) **B1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

(45) Дата публикации и выдачи патента
2021.08.30

(21) Номер заявки
201890867

(22) Дата подачи заявки
2016.07.27

(51) Int. Cl. **B29B 7/48** (2006.01)
B29B 7/88 (2006.01)
B29C 47/10 (2006.01)
B29C 47/64 (2006.01)
B29C 47/76 (2006.01)
B29B 7/84 (2006.01)
B29C 47/60 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ НЕПРЕРЫВНОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОЛИМЕРНОГО РАСПЛАВА НЕЭТИЛИРОВАННОГО ПОЛИАМИДА 6 С ОДНОЙ ИЛИ НЕСКОЛЬКИМИ ДОБАВКАМИ

(31) **10 2015 116 724.7**

(32) **2015.10.01**

(33) **DE**

(43) **2018.11.30**

(86) **PCT/EP2016/067959**

(87) **WO 2017/054957 2017.04.06**

(71)(73) Заявитель и патентовладелец:
ТЕХНИП ЗИММЕР ГМБХ (DE)

(56) **US-A1-2014080951**
US-A1-2015184055
EP-A1-0410649
WO-A1-2014141978
EP-A1-2532698
WO-A1-2014179035
EP-A1-0410650
WO-A2-2008045754

(72) Изобретатель:
Шварц Раимунд, Сарбанди Реза (DE)

(74) Представитель:
Рыбаков В.М., Липатова И.И.,
Новоселова С.В., Дощечкина В.В.,
Хмара М.В., Пантелеев А.С., Ильмер
Е.Г., Осипов К.В. (RU)

(57) Изобретение относится к способу и устройству для примешивания добавок в полимерный расплав неизвлечённого полиамида 6, высокий концентрат которых вводят и смешивают с потоком расплава без добавок. Этот расплав, снова смешанный до необходимой конечной концентрации, в итоге предназначен для различных конечных применений. С этой целью часть расплава отводится от основного потока расплава, указанный подпоток расплава транспортируется в диспергирующее устройство, одна или несколько добавок подаются и перемешиваются, частичный поток расплава с добавками затем возвращается в основной поток расплава, где он смешивается, а затем подаётся на дальнейшую обработку. Расплав, поступающий в диспергирующее устройство, передаётся в первую область, откуда расплав передаётся во вторую область через передающие элементы. Одна или больше добавок поставлены через боковой фидер и смочены расплавом во второй области. Добавки после этого размешаны и диспергированы в третьей области, где смешивающие устройства и транспортные элементы следуют за транспортными элементами и частично проницаемыми транспортными элементами для оптимального диспергирования. В четвертой зоне, оборудованной запираемой зоной дегазации, производится либо дегазация, либо просто транспортируется расплав. В пятом участке, имеющем перемешивающие элементы, производится дальнейшее перемешивание добавок с расплавом и выгрузка расплава, загруженного с добавками, из дисперсионного устройства. Расплав, выгружаемый из диспергирующего устройства, затем направляется обратно в основной поток расплава, где он статически перемешивается и разбавляется до конечной концентрации. Этот расплав, обратномешанный до необходимой конечной концентрации, в итоге предназначен для различных окончательных применений.

B1**038444****038444****B1**

Изобретение относится к способу и устройству для примешивания добавок в полимерный расплав, причём высококонцентрированная смесь полимера с добавками соединяется и примешивается к неизвлечённому полимеру, далее к потоку расплава. Этот расплав, доведённый до необходимой конечной концентрации добавок, в итоге пригоден для различных окончательных применений.

Предпосылка изобретения заключается в недостаточной гибкости больших полимерных заводов, что можно видеть на участках производства полиамида 6 (Ра 6), например. Полимеры для специфических конечных применений снабжаются функциональными и / или красящими добавками в получаемом образце для того, чтобы обеспечить полимеру желательную окраску, повлиять на механические, оптические или тактильные свойства указанного полимера, для создания огнезащитных и антистатических свойств и т.д. С этой целью к ним добавляются пигмент TiO_2 , например, или сажа с целью придания черного цвета. Если такие добавки уже добавлены во время производственного процесса полимера, как обычно, весь участок транспортировки расплава производственного предприятия будет, конечно, загрязнён соответствующей добавкой. Преобразования в другие добавки или в другие аддитивные продукты повлечёт за собой длительную процедуру очистки, включая всё производство, таким образом для производств, имеющих высокую пропускную способность, такое преобразование представляется весьма негибким. Таким образом, предпочитаемые методы, которые только позволяют ввести добавки после полимеризации, были применены, с целью обеспечить гибкость методики для получения различных конечных продуктов, содержащих добавки, в случае одновременного быстрого изменения продукта.

Полиамид 6, полученный через процесс полимеризации, содержит ещё примерно 10 мас.% низкомолекулярных веществ (так называемый экстракт) сразу после завершения полимеризации. Для того чтобы получить продукт, пригодный для дальнейшей обработки, такие низкомолекулярные вещества должны быть в значительной степени удалены, т.е. извлечены. Неизменённый Ра 6, получаемый, таким образом, после процесса полимеризации, является промежуточным продуктом в цепочке производства различной более ценной продукции.

Различные методы для получения более гибких производств можно найти в предшествующем патенте DE 1604368 A1, описывающем добавление концентрата к потоку расплава. Однако недостатком этого способа является то, что материал подвергается воздействию, и, таким образом, риск загрязнения всегда возникает, и подплавление приводит к снижению качества из-за деградации полимера. Кроме того, необходимы дополнительные расходы на сушку гранул полимера и необходимо увеличение затрат на изготовление концентрата добавок.

В предшествующей работе (Chemical Eng. Progress 78 (1982) 1, 62 и след.) добавки к полимерным гранулам, такие как TiO_2 , вводятся совместно с полимером в первой зоне экструдера. Это всегда приводит к проблеме возможного уплотнения добавок между полимерными гранулами. Растворение такого уплотнения в процессе диспергирования, как правило, затруднено, и обычно приводит к нежелательному снижению в молекулярной массе матрицы полимера, так как требуется высокая скорость сдвига. Кроме того, в этом методе используется, как правило, премикс различных веществ. Однако существует риск отсоединения отдельных веществ, содержащихся в премиксе, и это характерно для случаев применения премиксов.

В другом методе расплавы от процесса полимеризации направлены на линию расплава, из которой боковой поток отводится в распределяющий экструдер. После интегрирования добавки боковой поток расплава направлен назад в главный расплав, где оба потока затем перемешиваются (Chemiefaser/Textilindustrie 1 (1986) 24 и след.). Что касается выдержки и порядка применения, можно сказать, что после добавления расплава в экструдер, добавки, в том числе TiO_2 , добавляются непосредственно в расплав сверху. Однако термальные волны или продукты дегазации, входящие в расплав, дают отрицательный эффект. Введённая добавка застревает и ухудшает пропускную способность устройств. Создаются неоднородности в пространственном и временном аддитивном распределении расплава, и в результате образуются конечные продукты и аддитивные агломераты, преграждающие фильтры и также вызывающие повышенную обрывность в последующем процессе вытягивания волокна.

DE 4039857 A1 описывает дальнейшее развитие метода, описанного в "Chemiefaser/Textilindustrie 1 (1986) 24 и след.". Для того чтобы избежать слипания из-за термических волн в зоне подачи добавок и, следовательно, неомогенности в конечном продукте, добавки, такие как TiO_2 , например, дозируются в корпус экструдера сверху через разбрызгиватель. Полимерный расплав, предпочтительно состоит из полиэтилентерефталата (PET) или Ра 6, добавляется вниз по потоку через насос для расплава. Последний отводится от основной линии расплава заранее. Добавки распределены в двойном шнековом экструдере, при этом поток расплава, в который введены добавки, был возвращён в основную линию расплава, далее смешан в основной линии расплава с главным потоком расплава полимера и разбавлен до желаемой концентрации добавок. Шнековые элементы в диапазоне дозирования присадок рассчитаны на предотвращение эффекта уплотнения.

Целью изобретения, раскрытого в DE 4039857 A1, было осуществление свободной от агломератов модификации расплава и, следовательно, увеличение срока действия фильтра. Согласно описанию DE 4039857 A1, существенно снижены скорости вращения шнека, чем в прежнем изобретении. Благодаря более низкому сдвигу происходит лишь минимальное и постоянное снижение вязкости полимерного

расплава, и не возникает проблема термической обработки, что должно приводить к отсутствию ограничения на количества подаваемой добавки. Такую же аргументацию можно найти в WO 2012/168252 A1. Преимущество изобретения в соответствии с DE 4039857 A1 и WO 2012/168252 A1 заключается в том, что TiO_2 , например, может быть распределён, без необходимости прибегать к высоким скоростям вращения.

Согласно описанию, высокие скорости вращения приводят к деградации полимера и снижению вязкости вплоть до полной непригодности полимеров. Соответственно, скорости вращения винта для полиэфира 250 мин^{-1} и на Ра 6 даже только 150 мин^{-1} были использованы. Более высокие скорости вращения не рассматривались по соображениям сохранения вязкости. Приемлемо (в отношении к используемым и обязательно низким скоростям вращения для описанного процесса), производительность машины соответственно низка или ниже, чем было бы возможно, если скорости вращения могли быть увеличены без потери качества полимера. Таким образом, предпочтительным решением является максимально возможная скорость вращения для того, чтобы сохранить или, в идеале, улучшить характеристики продукта. Кроме того, DE 4039857 A1 не даёт описания свойств конечного продукта, в том числе не описан полностью непрозрачный вариант применения добавок, соответствующий концентрации TiO_2 в продукте 1,7 до 1,8 мас. % в случае п.6, например.

Пример 3 описывает только концентрацию бокового потока максимум 16 мас. % для PET, хотя этот расплав разбавлен до полупрозрачного состояния при конечной концентрации 0,4 мас. %. Информации о существенно непрозрачном конечном продукте совершенно не хватает. Однако, как хорошо известно, восстановление представляет собой чрезвычайно важный этап в этом процессе. Дисперсные добавки, такие как TiO_2 , обычно распределяются в диспергирующей установке до определенной степени гомогенизации или до определённого размера зерна. Однако, как только они покидают зону диспергирования компаундера, именно такие добавки, как TiO_2 , имеют тенденцию к переформированию больших когезионных агломераций частиц из-за их полярности, т.е. происходит повторная агломерация.

Чем выше концентрация добавки в расплаве, тем интенсивнее там агломерация, что обычно представляет большую проблему. Например, опыт показывает, что концентрации бокового потока в 15 мас. % и более в связи с непрозрачным конечным продуктом образуют такие большие повторные агломераты, что фильтры расплава необходимо преждевременно заменить и/или возникают проблемы при дальнейшей обработке. Так, например, неотфильтрованные повторные агломераты приводят к увеличению обрыва волокна в прядильной мельнице. Однако если повторные агломераты появляются в больших количествах и отфильтрованы, то это приводит к существенному сокращению срока действия фильтра.

Эта повторная агломерация начинается непосредственно за фактическим процессом диспергирования в соединении и происходит в последующих агрегатах установки и трубопроводах. Смешивание высокого концентрата из бокового потока с основным может привести к боковому распределению повторных агломератов, но в статическом смесителе рассеивание не происходит. Только сформировавшись, повторные агломераты сохраняют свой размер, и нужно их отфильтровать, что, в результате, оказывает отрицательное влияние на экономическую эффективность процесса.

К тому же, необходимость использования малых производительностей и необходимость использования низких скоростей вращения снижают экономическую эффективность процесса. Однако, что касается качества продукта, низкие скорости вращения необходимы (согласно DE 4039857 A1). К этому добавляется тот факт, что пример 2 предлагает вариант концентрации добавки в боковом потоке всего 4 мас. % (для Ра 6), далее добавка также разбавляется до конечной концентрации 0,6 мас. %, что делает всю систему экструзии с соответствующими периферийными устройствами, такими как линии расплава, насосы и т.д., очень большой и дорогой.

Время взаимодействия полимерных расплавов, в частности с генераторами высоких скоростей сдвига, такими как месильные машины, также играет роль для получения хорошей дисперсии, но также важна скорость сдвига, задаваемая частотой вращения шнека. Даже на низкой скорости вращения, это позволяет достичь высокой скорости сдвига с использованием соответствующей шнековой конструкции. Всё зависит от частоты вращения валов винта.

В рамках DE 4039857 A1, как в случае заявки WO 2012/168252 A1, не было возможно произвести приемлемый конечный продукт с использованием возможных параметров, даже в случае высокой производительности машины. WO 2012/168252 A1 вполне включает содержание заявки DE 4039857 A1. Дальнейшее развитие дисперсии и структуры деградации, соответственно, было явно исключено из рассмотрения в рамках WO 2012/168252 A1. Полностью непрозрачные конечные продукты, которые могут быть получены путем обратного смешивания в основном потоке расплава, не изучались. Заявка DE 102007060338 A1 раскрывает более поздний вариант вводить добавки через двухшнековый экструдер, который может быть использован и в боковом потоке. В связи с этим добавки типа TiO_2 поступают в основной экструдер через боковой экструдер. И боковой экструдер и секции главного экструдера имеют определенный зазор для подачи между элементами винта и имеют увеличенное расстояние до стенки корпуса, чтобы предотвратить уплотнение TiO_2 , в частности во время подачи к двухшнековому экструдеру. Однако DE 102007060338 A1 не даёт никакой информации об используемых скоростях вращения, производительности, скоростях сдвига или качествах конечного полимера. Ни обратная подача в глав-

ный поток расплава, ни такие конечные продукты, как полупрозрачный или полностью непрозрачный доработанный Ра 6, не были описаны. DE 102007060338 A1 описывает исключительно применение пигментов для процесса размешивания для того, чтобы избежать влияния уплотнения во время подачи. Согласно EP 0852533 B2, высокая плотность вращающего момента больше чем 11 Нм/см^3 применена на подобно высокой скорости вращения винта около 800 мин^{-1} с отношением D_a/D_i (внешний диаметр/внутренний диаметр) 1.5 к 1.6. Плотность вращающего момента для винта определена как отношение вращающего момента индивидуальных винтов к осевому расстоянию между 2 винтами двухшнекового экструдера в третьей степени (Мд/а^3). В соответствии с формулой аппроксимации в EP 0852533 B2 для расчета средних скоростей сдвига

$$\bar{\gamma} = 2\pi * n_s * \frac{(D_a/D_i)}{(D_a/D_i)-1}$$

где n_s = скорость вращения винта, это приводит к приближенной средней скорости сдвига значительно выше 150 с^{-1} . Время пребывания в экструдере сокращается, что одновременно приводит к снижению деградации полимера. В конечном итоге, необходима очень высокая плотность вращающего момента, что в случае одновременно отрегулированной формы шнека, приводит к увеличению производительности. Однако никаких конкретных полимеров и свойства их не раскрываются. Также, не обсуждается проблема обратного смешивания в потоке полимера. Как и во всех вышеописанных документах, здесь также не обрабатывался не извлеченный промежуточный продукт, а только готовый, извлеченный конечный продукт. Поскольку область применения раскрытого изобретения относится к сектору обычного серийного производства, переработка не извлеченных промежуточных продуктов Ра 6 также не имела значения для данного применения. Следовательно, ни размеры частиц, ни другие качественные характеристики продукта после обратного смешивания также не упомянуты, тоже не описаны свойства и неизвлеченного Ра 6. Описание особенностей, согласно заявке, связано, главным образом, с непрерывным смешиванием в потоке подачи твердого полимера, к размельчению крупнозернистых оптовых продуктов и к основному серийному производству.

Особенностью введения добавок в неизвлеченный Ра 6 является то, что высокая доля низкомолекулярных веществ влияет на реологические свойства. Так, например, добавление веществ в диапазоне даже от низких до очень низких процентов, в частности в полимеры, влияет на физические свойства конечных полимеров. В случае неизвлеченного Ра 6, концентрация низкомолекулярных веществ может быть относительно высокой. Соответственно, невозможно предвидеть, как неизвлеченный материал будет реагировать при введении добавок, например, с точки зрения дисперсии, повторной агломерации и деградации полимера.

Исходя из описания изобретения и недостатков, вытекающих из проблемы, являющейся предметом настоящего изобретения, в частности, для неизвлеченного Ра 6, становится ясно, что для обеспечения реализации улучшенного способа и создания улучшенного устройства для введения добавок в полимерный расплав (при этом концентрация присадок, в частности TiO_2 , достаточно высока) помогает применение бокового потока, который позволяет произвести качественные изменения конечного продукта после реконструкции линии, даже в случае полностью непрозрачного продукта в варианте быстрой смены продукта, при этом без потери вязкости продукта в варианте с большой производительностью установки, и, таким образом, можно продемонстрировать более высокую экономическую эффективность процесса и получить продукт лучшего качества.

Эта проблема решается с помощью способа и устройства согласно независимым пунктам. Дальнейшие выгодные варианты реализации изобретения можно найти в пунктах формулы изобретения, связанных с другими пунктами.

Неожиданно хорошие конечные результаты метода согласно изобретению достигаются, среди прочего, при взаимодействии с составом неизвлеченного промежуточного продукта (который обычно не применяется в описываемом процессе), тем более с полученными реологическими свойствами полученного продукта.

Последовательность метода описана ниже со ссылкой на фиг. 1. Согласно изобретению неизвлеченный расплав Ра 6 передается от установки одно- или двухступенчатой полимеризации (на фиг. 1 изображена двухступенчатая установка с первой стадией процесса (1) и со второй стадией (2), к примеру) через основную линию расплава (3), из которой частичные потоки расплава (4) переводятся и дозируются в диспергирующем устройстве (5) через насос расплава (не показан на фиг. 1). Диспергирующее устройство (5) предпочтительно представляет собой двухшнековый диспергирующий экструдер или компаундер. Одна или несколько добавок, показанных на фиг. 1 с TiO_2 , например, выводятся вниз по потоку порциями в диспергирующее устройство (5) через боковое устройство подачи (также известное как боковой дозатор), где они первоначально смачиваются расплавом и затем диспергируются в расплав. Пример бокового дозатора может быть найден в "Der Doppelschneckenextruder: Grundlagen und Anwendungsgebiete/publisher: Verein Deutscher Ingenieure, VDI-Gesellschaft Kunststofftechnik. - 4th revised edition - Dusseldorf, VDI-Verlag, 1998, p. 63". Добавками, согласно изобретению, являются красители и пигменты, антистатики, антиблокирующие добавки, смазывающие добавки и/или огнезащитные добавки, наиболее предпочтительно TiO_2 , ржавчина, неорганические цветные пигменты или кремне-

зём/кремнистая земля. Дегазация является дополнительной операцией незадолго до выгрузки расплава, т.е. перед транспортировкой расплава из диспергирующего устройства (5) после операции перемешивания. Затем смесь подается в насос расплава (не показано на фиг. 1) после диспергирующего устройства (5) и повторно дозируется в основную линию расплава (3), где смесь снова статически перемешивается. Как показано на фиг. 1, для достижения различных уровней мутности, расплав на основной линии (3) может с успехом быть первоначально разбит, например, на основной линии расплава (6, 7, 8) на прозрачный, полупрозрачный и полностью непрозрачный продукт, а затем соответствующие количества частей потока расплава (4) могут быть отгружены как полупрозрачный, полностью непрозрачный продукт, или прозрачный продукт может быть дополнительно передан без добавок по отдельному потоку расплава (4) для дальнейшей обработки. В отличие от структуры, описанной в DE 4039857 A1, добавка вводится не в первую секцию экструдера, а вниз по потоку через боковой дозатор. Преимущество использования бокового дозатора по изобретению заключается в том, что частоту вращения бокового подающего шнекового транспортера можно устанавливать отдельно от скорости вращения компаундера. Это невозможно в процессе, описанном в DE 4039857 A1. Образование конгломератов, как описано для процесса в "Chemiefaser/Textilindustrie 1 (1986) 24 и след.", не происходит. Таким образом, можно отказаться от подачи добавки в первую секцию экструдера, как описано в DE 4039857A1.

В добавлении, также удивительно было показано, что от бокового подающего устройства можно также отказаться в варианте, как описано в DE 102007060338 A1. Трудоемкая притирка вплоть до элементов винта, как видится, необходимая по DE 4039857 A1, или использование зазора при транспортировке расплава для предотвращения влияния уплотнения во время подачи, как раскрыто в DE 102007060338 A1, что удивительно, оказались ненужными. Таким образом, можно использовать стандартное оборудование, что ещё больше повышает экономическую эффективность процесса. Поскольку в новом методе используется покрытие расплавом, плотность крутящего момента в диспергирующем устройстве (5) мала и предпочтительно меньше 10 Нм/см^3 . Средние скорости сдвига, рассчитанные по приведенной выше формуле аппроксимации в EP 0852533 B2, значительно превышают 150 с^{-1} при существующем соотношении D_a/D_i 1,48 в приведенных выше примерах. В диспергирующем устройстве (5) используется средняя скорость сдвига, рассчитанная по аппроксимационной формуле предпочтительно от 150 до 1800 с^{-1} , более предпочтительно от 250 до 1500 с^{-1} , наиболее предпочтительно от 350 до 1200 с^{-1} .

Концентрация присадки в частичном потоке расплава (4) перед обратным смешиванием с основным потоком расплава (3) предпочтительно 10-30 мас.%, более предпочтительно 14-25 мас.%, наиболее предпочтительно 17-22 мас.%. После смешивания частичного потока расплава (4) концентрация добавки в основном потоке расплава (3) или частичном потоке основного расплава (7, 8) предпочтительно составляет 0,03-3 мас.%, более предпочтительно 1,5-2,3 мас.%, наиболее предпочтительно 1,7-2 мас.%. Произведенный продукт предпочтительно полностью непрозрачный продукт (в случае эквивалента Ра 6 от 1,7 до 1,8 мас.% TiO_2). Максимальный размер частиц добавки, в частности в случае частиц TiO_2 , при обратном смешивании продукта предпочтительно составляет 5 мкм, наиболее предпочтительно 3 мкм.

Структура диспергирующего устройства (5) по изобретению, подача и выгрузка расплава из него показаны на примере (на фиг. 2). Экструдер, используемый в описанных ниже примерах, является компаундером типа ZE25A-48D-UTX производства компании KraussMaffei Berstorff GmbH. Шнековая структура двухшнекового экструдера (11) компаундера, запускаемая с помощью привода экструдера (10), включает следующие пять областей с различными зонами обработки: первая область (13) в зоне (a) для подачи неизвлечённого Ра 6 с помощью насоса расплава (9), а дальше в потоке возможны изменения формы перемешивающих лопастей и элементов транспортёра (b) для разных целей. Перемешивающие лопасти можно сконструировать так, чтобы транспортировать, прямой или даже обратной подачей полимера, в зависимости от конкретного требования в процессе. После этого во второй зоне (14) ниже по потоку образуется зона для введения добавки (c) через боковой дозатор, подключенный через патрубок для бокового дозатора (12) с последующим смачиванием. После этого третья область (15) для оптимального диспергирования снова содержит чередующиеся блоки перемешивания и транспортирующие элементы, за которыми следуют частично проницаемые транспортирующие элементы (зона (d)), которые могут быть сконструированы для вращения вперед или назад. После этого четвертая область (16) содержит закрывающуюся зону дегазации (e), оборудованную транспортирующими элементами или частично проницаемыми транспортирующими элементами, а затем пятую область (17) со смешивающими элементами, такими как зубчатые диски, например, в зоне (f), которые также могут быть спроектированы для вращения вперед или назад. И последнее, но не менее важное: сброс высококонцентрированного расплава из компаундера через транспортирующие элементы происходит в зоне (g). После диспергирующего устройства (5) происходит дальнейшая транспортировка добавленного расплава с помощью насоса расплава (18).

Однако указанная последовательность из пяти областей с зоны обработки обеспечивается согласно изобретению таким образом, что точная конструкция шнеков может быть скорректирована в соответствии со свойствами полимера и свойствами добавок, а также обеспечивается желаемый эффект добавки с помощью вышеуказанных вариантов.

В примерах использовался продукт TiO_2 производства компании Sachtleben с обозначением "Hom-

bitan LO-CR-S-M W/O Si".

Сравнительный пример включает имеющийся на рынке полностью непрозрачный продукт Ра 6, произведенный компанией LiHeng (Changle) Polyamide Technology Co., Ltd., который использован как сырье для производства различных волокон. Это конечный, извлеченный полимер Ра 6, в котором низкомолекулярные продукты удалены экстракцией прежде, чем добавки введены. Это служит для сравнения распределения TiO_2 по размеру частиц. Табл. 1 суммирует данные по проверке примеров в компаундере.

Таблица 1

	Пример 1	Пример 2	Пример сравнения
Температура начала плавления, [°C]	265	265	-
Температура массы, [°C]	269	269	-
Массовое давление, [бар]	11	14	-
Скорость вращения, [min ⁻¹]	1200	1200	-
Производительность ZE25, [кг/ч]	25.5	12.75	-
Концентрация TiO_2 в суб-потоке расплава, [мас. %]	10	20	-
Суммарная производительность, [кг/ч]	150	150	-
Конечная концентрация TiO_2 , [мас. %]	1.7	1.7	1.7

Образцы приведенных примеров и сравнительного примера охарактеризованы с помощью сканирующей электронной микроскопии (SEM) и вискозиметрии.

В исследованиях SEM образцы исследовались методом сканирующей электронной микроскопии и оценивались методом статической оценки " X_{50} ". Описание статической оценки " X_{50} " можно найти в "The Science and Engineering of Granulation Processes", Jim Litster, Bryan Ennis, Springer Science+Business Media Dordrecht, 2004, ISBN 978-1-4020-1877-0, p. 17-24". Оценка на основе объемного распределения была сделана для настоящей экспертизы, в результате видно, что более высокий вес в распределении составляют более крупные частицы, вызывающие закупорку фильтров расплава. Таким образом, значения, приведенные в табл. 2, соответствуют диаметру частиц, которые составляют по результатам совокупной объемной оценки 50% частиц.

Фактическое электронно-микроскопическое измерение осуществлялось следующим образом.

При подготовке к отбору проб стружку закрепляли в держателе пробы и подвергали процессу плазменного травления. Для того чтобы после этого исследовать стружки, 4 фрагмента стружки были зафиксированы в держателе образца, и 3 изображения на стружку или 12 изображений на весь образец были сделаны.

Измерение SEM записывает частицы большие по размеру, чем 80 нм, с площадью поверхности хотя бы 0.0074 мм². Было обследовано приблизительно 500-1000 частиц.

Измеренные частицы после этого подразделены по частям >0.3 мкм/>0.6 мкм/>1 мкм и оценены по среднему статической оценки X_{50} , как описано выше.

Относительная вязкость измерялась в соответствии с DIN EN ISO 307.

Результаты измерений приведены в табл. 2.

Таблица 2

	Пример 1	Пример 2	Пример сравнения
SEM (суммарный, X_{50} , TiO_2), [мкм]	0.48	0.45	0.47
3 наибольшие частицы TiO_2 (SEM), [мкм]	2.37/1.25/1.22	1.3/1.12/1.1	1.12/1.03/1.0
Относительная вязкость, [-]	2.29	2.30	2.5

Как видно из табл. 2, новый метод позволил получить прекрасное распределение частиц по размерам, сравнимое с распределением в коммерческом продукте. Таким образом, продукт, произведенный новым способом, абсолютно сопоставим с товарным продуктом от традиционного производства.

Относительная вязкость образца примера 1 и примера 2 составила 2,29 и 2,30. В дополнение к сравнительному примеру, приведённому в табл. 2 (представляет собой коммерческий продукт), был изучен нулевой образец из неэкструдированного, т.е. неэкструдированного исходного материала. Этот неэкструдированный и неэкструдированный исходный материал имел относительную вязкость 2,25, т.е. в ходе

процесса смешивания деградация полимера не наблюдалась.

Измеренные максимальные размеры частиц TiO_2 были в основном менее 2 мкм после обратного смешивания для полностью непрозрачного конечного продукта. Ввиду того факта, что более грубая фильтрация использована в производственном процессе Ра 6, например 10 мкм, это превосходный и удивительный результат. Использование более глубокой фильтрации (как это обычно необходимо для полностью непрозрачного конечного продукта, например) для получения приемлемого конечного продукта больше не является необходимым в соответствии с новым методом, т.е. вредная повторная агломерация, обычно происходящая после компаундера и приводящая к образованию частиц с теми размерами, которые могли бы преградить фильтр и мешать пропуску продукции обычной мелкости, не происходит.

Сканирующая электронная микроскопия образцов показывает значения, сравнимые с лучшими значениями, которые получены для коммерческого полностью непрозрачного продукта, произведённого по традиционной методике с добавлением TiO_2 в процессе полимеризации.

Список ссылок.

1. Участок первой стадии полимеризации.
2. Участок второй стадии полимеризации.
3. Главная линия расплава.
4. Частичный поток расплава.
5. Диспергирующее устройство.
6. Частичный поток основного расплава "прозрачный".
7. Частичный поток основного расплава "полупрозрачный".
8. Частичный поток основного расплава "полностью непрозрачный".
- 9, 18. Насос расплава.
10. Привод экструдера.
11. Двойной шнек.
12. Сторона фидер.
13. Первая зона (зона а) и b)).
14. Вторая зона (зона (с)).
15. Третья область (зона (d)).
16. Четвертая область (зона (е)).
17. Пятая область (зона f) и g)).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ для примешивания добавок в полимерный расплав для непрерывного модифицирования полимерного расплава неизвлечённого полиамида 6 (РА6) с одной или несколькими добавками, при этом часть расплава отделяется от основного потока расплава (3), в котором такой частичный поток расплава (4) подаётся в диспергирующее устройство (5), одна или несколько добавок вводятся и перемешиваются, добавляются к частичному потоку расплава (4), затем частичный поток возвращается в основной поток расплава (3), где смешивается и затем поступает для дальнейшей обработки, отличающийся тем, что

расплавы подают с помощью насоса расплава (9) в первую область (13) диспергирующего устройства (5), откуда его транспортируют во вторую область (14);

во второй области (14) одна или больше добавок, подаваемые в полимерный расплав, вводятся через боковой дозатор и смочены расплавом;

добавки диспергируются и смешиваются в третьей области (15), где попеременно используются смешивающие устройства и транспортирующие элементы с последующими транспортирующими элементами и частично проницаемыми транспортирующими элементами для оптимального диспергирования;

в четвертой области (16), оснащённой закрываемой зоной дегазации, производится либо дегазация, либо просто транспортируется расплав;

в пятой области (17), которая включает либо вращающиеся назад и/или вперед вращающиеся и/или стандартные перемешивающие элементы, происходит дальнейшее перемешивание добавок с расплавом и выгрузка расплава, загруженного с добавками, из дисперсионного устройства (5) затем осуществляется через транспортирующие элементы; и

расплавы, выгружаемый из диспергирующего устройства (5), направляется обратно в основной поток расплава (3), затем смесь подается в насос расплава (18) после диспергирующего устройства (5) и повторно дозируется в основную линию расплава (3), где он статически перемешивается и разбавляется до конечной концентрации.

2. Способ по п.1, отличающийся тем, что попеременно используются смешивающие устройства и транспортирующие элементы с последующими транспортирующими элементами и частично проницаемые транспортирующие элементы для вращения вперед и/или назад.

3. Способ по п.1 или 2, отличающийся тем, что диспергирующее устройство (5) представляет собой вращающийся в одном направлении двухшнековый экструдер.

4. Способ по любому из пп.1-3, отличающийся тем, что перемешивающими элементами в пятой области являются зубчатые диски и/или частично проницаемые транспортирующие элементы.

5. Способ по любому из пп.1-4, отличающийся тем, что добавкой служит TiO_2 .

6. Способ по любому из пп.1-5, отличающийся тем, что скорость вращения шнеков бокового дозатора может быть установлена независимо от скорости вращения диспергирующего устройства (5).

7. Способ по любому из пп.1-6, отличающийся тем, что концентрация добавки в частичном потоке расплава (4) составляет 10-30 мас.% до обратного перемешивания с основным потоком расплава (3).

8. Способ по любому из пп.1-7, отличающийся тем, что концентрация добавки в основном потоке расплава (3) составляет 0,03-3% после прибавления частичного потока расплава (4).

9. Способ по любому из пп.1-8, отличающийся тем, что в диспергирующем устройстве (5) используют скорость сдвига от 150 до 1800 c^{-1} .

10. Способ по любому из пп.1-9, отличающийся тем, что максимальный размер частиц добавки составляет 5 мкм в обратномешанном конечном продукте.

11. Способ по любому из пп.1-10, отличающийся тем, что плотность момента диспергирующего устройства (5) не превышает 10 $Нм/см^3$.

12. Устройство для примешивания добавок в полимерный расплав по способу по пп.1-11 для непрерывного модифицирования полимерного расплава неизвлечённого полиамида 6 (РА6) с одной или несколькими добавками, при этом часть расплава отделяется от основного потока расплава (3), а частичный поток расплава (4) подаётся в диспергирующее устройство (5) с как минимум пятью направлениями, одна или несколько добавок вводятся и перемешиваются, добавляются в частичный поток расплава (4), затем частичный поток (с добавками) возвращается в основной поток расплава (3), где поток вновь смешивается, а затем весь поток поступает на дальнейшую переработку, отличающееся тем, что

устройство включает насос расплава (9), с помощью которого расплав транспортируется в первую область (13) диспергирующего устройства (5), где первая область (13) оборудована транспортирующими элементами, откуда расплав транспортируется во вторую область (14);

боковой дозатор (12), который вводит одну или более добавок в диспергирующее устройство (5), прикрепленный ко второй области (14), вторая область оборудована конвейерными элементами для смазывания введённых добавок расплавом;

добавки диспергируются в третьей области (15), снабжённой чередующимися перемешивающими устройствами и транспортирующими элементами, состоящими из конвейерных элементов и частично проницаемых транспортирующих элементов;

запираемое дегазирующее устройство крепится в четвертой области (16), оснащённой транспортирующими элементами или частично проницаемыми транспортирующими элементами;

дальнейшее перемешивание добавок с расплавом, а затем выгрузка расплава, нагруженного добавками, из диспергирующего устройства (5) осуществляется в пятой области (17), оснащённой вращающимися назад и/или вперед вращающимися и/или стандартными перемешивающими элементами, за которыми следуют транспортирующие элементы;

и расплав выгружают из диспергирующего устройства (5) обратно после диспергирующего устройства (5) с помощью насоса расплава (18) в основной поток расплава (3), где расплав статически перемешивается и разбавляется, причем выгружаемый расплав непосредственно переводится обратно в основной поток расплава (3) для создания одного расплава, нагруженного добавками, или разбивается на множество подпотоков, чтобы генерировать множество потоков расплава с переменными активными нагрузками, и последние - это каждый из частичных потоков (7, 8) основного расплава (3), разделённые на множество основных субпотоков расплава (6, 7, 8).

13. Устройство по п.12, отличающееся тем, что частично проницаемые транспортирующие элементы и по крайней мере часть транспортирующих элементов могут вращаться вперед и/или назад.

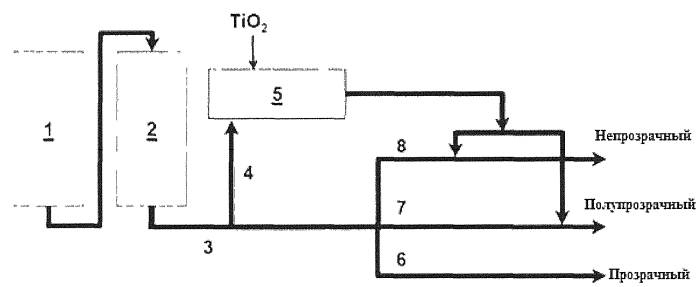
14. Устройство по любому из пп.12, 13, отличающееся тем, что диспергирующее устройство (5) представляет собой вращающийся в одну сторону двухшнековый экструдер.

15. Устройство по любому из пп.12-14, отличающееся тем, что перемешивающими элементами в пятой области являются зубчатые диски и/или частично проницаемые транспортирующие элементы.

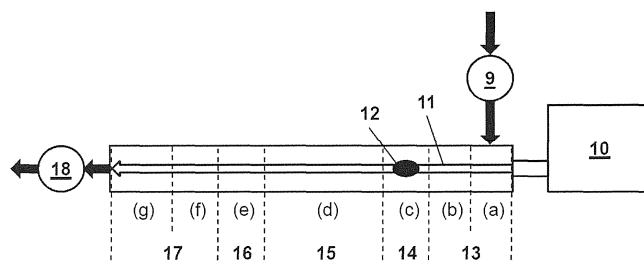
16. Устройство по любому из пп.12-15, отличающееся тем, что скорость вращения винтов бокового дозатора может устанавливаться независимо от скорости вращения диспергирующего устройства (5).

17. Устройство по одному из пп.12-16, отличающееся тем, что в диспергирующем устройстве (5) используют скорость сдвига от 150 до 1800 c^{-1} .

18. Устройство по одному из пп.12-17, отличающееся тем, что плотность крутящего момента диспергирующего устройства (5) не превышает 10 $Нм/см^3$.



Фиг. 1



Фиг. 2



Евразийская патентная организация, ЕАПВ

Россия, 109012, Москва, Малый Черкасский пер., 2