

(19)



**Евразийское
патентное
ведомство**

(21) **202190597** (13) **A1**

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2021.07.12

(22) Дата подачи заявки
2018.10.05

(51) Int. Cl. *B29B 7/84* (2006.01)
B29B 7/86 (2006.01)
C08G 69/14 (2006.01)
C08G 69/16 (2006.01)
C08G 69/46 (2006.01)
D01F 6/60 (2006.01)
B29B 7/48 (2006.01)
B29B 7/88 (2006.01)
B29B 9/06 (2006.01)

(54) СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДА 6 С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭКСТРАКТА

(31) 10 2018 120 988.6

(32) 2018.08.28

(33) DE

(86) PCT/EP2018/077211

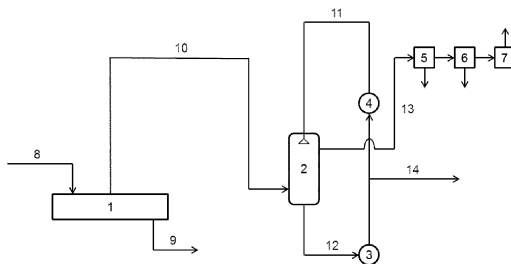
(87) WO 2020/043320 2020.03.05

(71) Заявитель:
ТЕХНИП ЦИММЕР ГМБХ (DE)

(72) Изобретатель:
Дайсс Штефан, Шварц Раймунд,
Баумерт Мартин, Крише Геральд, Кох
Морис (DE)

(74) Представитель:
Медведев В.Н. (RU)

(57) Настоящее изобретение относится к способу получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта и устройству для его осуществления. В настоящем изобретении расплав неэкстрагированного полиамида 6 очищают от мономера и олигомеров в дегазационном устройстве в вакууме, причем пар, отводимый из дегазационного устройства устройством для создания вакуума, очищают от мономера, олигомеров и, возможно, воды сначала в прямом конденсаторе, который работает с жидким ϵ -капролактамом, а затем в предварительном сепараторе, который охлаждают хладагентом, прежде чем он достигнет вакуумного генераторного устройства. Особенно предпочтительный вариант способа предусматривает использование расплава полиамида 6 с низким содержанием экстракта, полученного таким образом в прямом процессе прядения в текстильные волокна и/или нити.



202190597 A1

202190597

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-566703ЕА/060

СПОСОБ И УСТРОЙСТВО ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ПОЛИАМИДА 6 С НИЗКИМ СОДЕРЖАНИЕМ ЭКСТРАКТА

Настоящее изобретение относится к способу получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта и устройству для его осуществления. В настоящем изобретении расплав неэкстрагированного полиамида 6 очищают от мономера и олигомеров в дегазационном устройстве в вакууме, причем пар, отводимый из дегазационного устройства устройством для создания вакуума, очищают от мономера, олигомеров и, возможно, воды сначала в прямом конденсаторе, который работает с жидким ϵ -капролактамом, а затем в предварительном сепараторе, который охлаждают хладагентом, прежде чем он достигнет вакуумного генераторного устройства. Особенно предпочтительный вариант способа предусматривает использование расплава полиамида 6 с низким содержанием экстракта, полученного таким образом в прямом процессе прядения в текстильные волокна и/или нити.

ПРЕДШЕСТВУЮЩИЙ УРОВЕНЬ ТЕХНИКИ

Способ, который в основном используется в крупномасштабном промышленном производстве полиамида 6 (РА 6), заключается в кольцевой полимеризации ϵ -капролактама в расплаве с добавлением воды. Здесь после достаточного времени реакции достигается равновесное состояние, при котором расплав РА 6 содержит около 10 мас.% ϵ -капролактама. Помимо мономера также можно найти заметные доли циклического димера, а также тримера, тетрамера, пентамера и гексамера. В зависимости от условий реакции содержание может варьироваться в пределах 7-14 мас.%. Перед дальнейшей обработкой их приходится удалять, поскольку они настолько резко ухудшают свойства полимера, что, например, прядение в волокна вообще невозможно.

В течение многих лет для этого из-за соображений стоимости был найден метод вакуумной экстракции, который мог бы стать основой для прямого процесса РА 6. При таком прямом методе расплав будет непосредственно подаваться, например, на прядильную фабрику или другую дальнейшую обработку, такую как производство тонкой пленки, без затвердевания и грануляции в качестве промежуточных стадий. Эквивалентные способы известны из производства полиэфира.

Но с помощью методов вакуумной экстракции, которые до сих пор были описаны на предшествующем уровне техники, не удалось достичь требуемых качеств, включая постоянство и низкую уязвимость такого метода. В частности, часто возникают засоры непосредственно в магистрали отходящих газов, что приводит к трудоемким операциям очистки и, следовательно, к прерыванию технологического процесса. Это приводит к тому, что до сегодняшнего дня в производстве использовались практически исключительно процессы влажной экстракции. Для этого сначала полимеризованный расплав РА 6 перерабатывают в гранулы, которые затем экстрагируют водой в экстракционных процессах в течение нескольких часов. Из большого количества

экстракционной воды, образующейся в результате этих процессов, ϵ -капролактамы должен быть извлечен трудоемким способом путем испарения. Поэтому, в частности, крупные производители, которые практически исключительно производят текстильные конечные продукты, особенно заинтересованы в прямых процессах, если они приводят к совершенному и продаваемому конечному продукту, который может быть произведен более экономичным способом.

DE 28 21 686 A1 описывает способ, с помощью которого, например, с помощью тонкого слоя или шнекового испарителя создаются относительно тонкие слои. К испарителям прикладывают вакуум 0,4-6,5 мбар и осаждают дегазационный экстракт в аэрозоле лактама. Согласно DE 28 21 686 A1 достигается содержание мономера примерно от 0,2 до 0,3%. Время пребывания в аппаратах не упоминается.

Однако в производственных масштабах используемые башенные устройства тонкослойных испарителей очень велики и находятся под высоким вакуумом около 1 мбар. В связи с этим риск утечки сильно возрастает. Кроме того, аппараты связаны с высокими затратами на приобретение и эксплуатацию, а также высокой сложностью. Мертвые пространства приводят к серьезному обратному образованию экстракта из РА 6, что, в частности, в случае получения на заводе в производственных масштабах, является очень проблематичным.

Нежелательное попадание кислорода, которого следует все время опасаться, приводит к повреждению полиамида и обычно делает продукт бесполезным. В первом случае здесь появляются обесцвечивания, которые происходят уже при очень низких количествах кислорода. Однако в случае более высоких концентраций кислорода это также приводит к более сильным нарушениям полимера путем разрушения цепи, что связано с охрупчиванием и ухудшением значений механических характеристик. Чтобы обнаружить и устранить такую утечку, в худшем случае все производство должно быть остановлено. Процесс перезапуска крупного завода впоследствии приводит к образованию большого количества переходного материала и/или отходов, не говоря уже о предыдущей остановке производства во время ремонта.

Кроме того, просто из-за размера, затрат на эксплуатацию и инвестиции, требований к пространству и сложности, только центральное использование в прямом процессе РА 6 является разумным. С увеличением длины конвейерной линии и/или времени пребывания расплава РА 6 он все более серьезно ухудшается и/или становится все более бесполезным для дальнейшей обработки. Поскольку извлеченный расплав РА 6 находится в неравновесном состоянии и сильно стремится к своему равновесному распределению, время пребывания извлеченного расплава РА 6 должно быть как можно короче. Уже несколько минут пребывания при нормальных температурах обработки могут снова увеличить содержание экстракта примерно на 2%. Таким образом, больше не было бы возможности использовать продукт для дальнейшей обработки.

Последнее также является одной из причин, почему процесс прядения РА 6 до сих пор предпочтительно проводился в режиме экструзии гранул с многочисленными

одношнековыми экструдерами и до сих пор не был установлен прямой процесс прядения. Центральное использование приводит к длительному времени пребывания расплава. Использование нескольких испарительных башен или реакторов, таких как, например, предлагается в EP 0 137 884 A1, таким образом, по финансовым причинам не может быть реализовано ввиду сложности и затрат. Кроме того, в EP 0 137 884 A1 также достигаются только низкие величины экстракции. Здесь эталоном, который должен быть достигнут как в отношении затрат, так и в отношении полученных величин экстракта, всегда является обычный производственный процесс, включающий влажную экстракцию.

Соответственно, обычно классический режим экструзии с несколькими производственными линиями после полимеризации PA 6 с помощью одношнековых экструдеров расплава представляется подходящим для обработки влажно экстрагированных гранул в прядильном цехе PA 6 с низким временем пребывания расплава в текстильные нити, такие как частично ориентированная пряжа (POY), полностью вытянутая пряжа (FDY), объемная непрерывная нить (BCF) или штапельные волокна (SF). До сегодняшнего дня этот режим работы был нормальным и на сегодняшний день является доминирующим.

Напротив, шнековые испарители, упомянутые в качестве альтернативы, в частности двухшнековый экструдер, упомянутый в примерах, имеют более низкие требования к объему, но, однако, они также не приводят к достаточному обновлению поверхности, тонким слоям и, следовательно, поверхности испарения. Таким образом, требуемые величины экстракции могут быть достигнуты только при длительном времени пребывания в более крупном экструдере, который затем подвергает полиамид термическому и механическому напряжению, или они даже не могут быть достигнуты вообще. Кроме того, обычно в случае больших двухшнековых экструдеров зазоры выше, что, в свою очередь, может привести к более толстым слоям. В результате этого даже возможно, что производительность дегазации уменьшается (закон Фика), а не увеличивается, так что большие двухшнековые экструдеры не являются преимуществом, а скорее, в основном, недостатком. С другой стороны, также невыгодно длительное время пребывания, в частности в случае не очень тонких слоев. Следовательно, полученная производительность слишком низка для того, чтобы привести к практико-ориентированному экономическому производственному процессу.

Таким образом, способ, раскрытый в DE 28 21 686 A1, не применим и/или не пригоден, в частности, для прямого прядильного процесса на крупных производственных установках с их многочисленными расщепленными потоками, как это принято в области полиэфиров.

Те же недостатки относятся и к WO 01/74925 A1, который описывает процесс вакуумной экстракции, в котором используется двухступенчатый петлевой и/или трубчатый испаритель. Перед второй стадией предпочтительно водяной пар, а также азот вводят в качестве выводящих веществ непосредственно перед статическим смесителем расплава для образования пузырьков в последующем испарительном агрегате второй

стадии экстракции. Этот известный эффект ускоряет испарение экстрактов.

Для способа, описанного в WO 01/74925 A1, и для соответствующего устройства верно то же самое, что было описано для DE 28 21 686 A1, но с той разницей, что это устройство занимает еще больше места, чем устройство, раскрытое в DE 28 21 686 A1. Кроме того, такой способ, как раскрытый в WO 01/74925 A1, связан с дополнительным недостатком, заключающимся в том, что качество продукта и стабильность процесса сильно зависят от абсолютного размера и постоянства размеров пузырьков и/или их распределения. При таком способе с жесткими элементами оказывается нормально, что размеры пузырьков страдают от локальных и временных неоднородностей, что неизбежно приводит к соответствующим неоднородностям в продукте. Стабильная работа такого способа затруднена. Это также является причиной того, что помимо азота вместо воды используется водяной пар, что подчеркивает чувствительность способа по отношению к неоднородности процесса, о которой также упоминается в тексте.

Струи, используемые для создания вакуума, работают с парообразным ϵ -капролактамом. Парообразный ϵ -капролактамм имеет температуру 300°C. Так, кроме того, это связано с высоким риском ухудшения работы основного блока РА 6 ϵ -капролактама. Наконец, этот ϵ -капролактамм все еще возвращается в полимеризацию через систему обратной подачи. Но последнее является проблематичным, так как даже незначительное нарушение РА 6 может вызвать проблемы в нижележащей прядильной установке или последующих процессах. Например, возможно неравномерное матирование ткани и/или снижение выхода прядильного материала.

ЦЕЛЬ

Целью настоящего изобретения было создание нового способа и нового устройства, которые не характеризуются описанными выше недостатками предшествующего уровня техники. В частности, была поставлена цель, чтобы способ приводил к применимым низким величинам экстракции, которые также позволяют использовать его в прямом методе, сохраняя при этом разное качество полимера. В то же время цель состояла в том, чтобы гарантировать более высокую экономическую эффективность по сравнению с процессом влажной экстракции.

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

Задача решается способом по настоящему изобретению и устройством по настоящему изобретению.

Согласно настоящему изобретению предложен способ получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта, включающий стадии

- a) получение расплава неэкстрагированного полиамида 6;
- b) подача расплава в дегазационное устройство, которое соединено с устройством создания вакуума;
- c) извлечение ϵ -капролактама и олигомеров из расплава в вакууме;
- d) подача экстрагированного расплава полиамида 6 из дегазационного устройства на дальнейшую переработку,

где:

- устройство для создания вакуума содержит верхний предварительный сепаратор, который охлаждается охлаждающей жидкостью,
- между устройством дегазации и предварительным сепаратором расположен прямой конденсатор, и
- прямой конденсатор работает с жидким ϵ -капролактамом, который циркулирует, причем для поддержания постоянного количества циркуляции непрерывно удаляется количество ϵ -капролактама, соответствующее количеству конденсированного экстракта.

Удивительно, но было обнаружено, что вопреки раскрытию предшествующего уровня техники до сих пор, с помощью способа согласно настоящему изобретению достигаются величины экстракции, которые также облегчают прямой процесс РА 6.

По смыслу изобретения "полиамид 6 с низким содержанием экстракта" - это полиамид 6, который беден составом, который может быть экстрагирован водой. В частности, его содержание настолько низкое, что полиамид 6 пригоден для дальнейшей переработки.

Способ, согласно настоящему изобретению, состоит из относительно небольшого дегазационного устройства, которое раскатывает подаваемый неэкстрагированный расплав РА 6 в очень тонкие пленки, гарантирует сильный поверхностный обмен и очень хорошо гомогенизирует. Здесь источником расплава является либо предпочтительно непосредственно полимеризация, либо гранулы, которые были снова расплавлены в экструдере и которые вообще не подвергались экстракции. Обычно диапазон температур составляет от 260 до 285°C. В этом дегазационном устройстве из необработанного расплава в вакууме удаляют ϵ -капролактамы, а также олигомеры. При этом давление предпочтительно составляет <2 мбар абс., особенно предпочтительно <1 мбар абс.

Между устройством дегазации и устройством для создания вакуума расположен прямой конденсатор, за которым следует предварительный сепаратор, охлаждаемый охлаждающей жидкостью. Прямой конденсатор, который иногда также обозначается как инжекционный конденсатор, жидкостная вакуумная мойка или распылительный конденсатор, работает с жидким ϵ -капролактамом, который циркулирует. Таким образом, ϵ -капролактамы и олигомеры из паров дегазационного устройства конденсируются без загрязнения. Некоторое количество конденсата может непрерывно удаляться из процесса циркуляции и непосредственно подаваться в процесс полимеризации. Таким образом, уже отделяется большая часть пара. Из прямого конденсатора газовый поток выходит в направлении устройства для создания вакуума, которое по-прежнему содержит только низкие остаточные количества ϵ -капролактама и, возможно, воды, которая здесь в рабочих условиях не отделяется. Эти остаточные компоненты в газовом потоке затем отделяются в предварительном сепараторе, который охлаждается охлаждающей жидкостью так, чтобы никакие примеси не попадали в устройство для создания вакуума.

Предварительный сепаратор, охлаждаемый охлаждающей жидкостью, кроме того, приводит к тому, что отводимый газовый поток подвергается значительному объемному

сжатую, что позволяет впоследствии использовать вакуумные насосы, которые существенно меньше и/или которые вообще допускают только процесс, который может быть использован в экономически работающих крупных производственных установках разумным образом с точки зрения энергетических и пространственных требований. Таким образом, здесь в дополнение к простому эффекту защиты насоса возникает дополнительный эффект.

В удачном варианте конструкции, согласно способу, предварительный сепаратор имеет двухступенчатую конструкцию, состоящую из сублиматора и последующего регенеративного высокоэффективного металлического фильтра. Этот особенно сильный вариант охлаждения (например, до 0 до -30°C), с одной стороны, увеличивает эффект сжатия объема и, с другой стороны, приводит к высокоэффективному разделению. Твердые частицы, которые все еще уносятся в газовом потоке здесь, отделяются в последующем высокоэффективном металлическом фильтре.

Предпочтительно предварительный сепаратор присутствует дважды и попеременно работает в режиме разделения и очистки. Таким образом, гарантируется непрерывная работа завода. В то время как один предварительный сепаратор используется для разделения, во втором предварительном сепараторе может быть проведена очистка охлаждающего элемента и, возможно, регенерация высокоэффективного металлического фильтра.

В возможном варианте конструкции, согласно способу, дальнейшая обработка заключается в дополнительном добавлении добавок в расплав и гранулировании. В весьма предпочтительном варианте конструкции дальнейшая обработка состоит из опционального добавления добавок в расплав и прямого процесса прядения в текстильные волокна и/или нити, экструзии тонкой пленки или производства формованных тел. В обоих вариантах добавление добавок может также проводиться уже в дегазационном устройстве. Таким образом, в данном конструктивном варианте способ характеризуется тем преимуществом, что помимо эффективной экстракции под вакуумом дополнительно могут диспергироваться вещества, например маточная смесь, другие добавки или другие агрегаты или модификаторы. Последнее еще раз повышает экономическую эффективность и гибкость процесса производства РА 6, поскольку теперь в зависимости от коммерческого спроса, в отличие от режима работы, например, с одной добавкой добавок - в частности, с добавкой TiO_2 - при полимеризации для каждого вакуумно-экстрагированного расщепленного потока может регулироваться различное содержание TiO_2 или другого вещества.

С помощью прямого процесса РА 6 непосредственно после полимеризации может быть переработан в прядильные нити. Здесь в отношении качества выполняются требования к условно подготовленным прядильным нитям. В частности, это столь примечательно тем, что способ по настоящему изобретению в этом весьма предпочтительном конструктивном варианте работает значительно экономичнее обычного многоступенчатого способа влажной экстракции с последующим прядением

путем раздельной плавки в прядильных экструдерах.

В предпочтительном конструктивном варианте способа предусмотрено, что в расплаве в дегазационном устройстве смешивают один или несколько выводящих веществ. Таким образом, может быть достигнут улучшенный процесс экстракции. Особенно в случае комбинации различных выводящих веществ результат экстракции по отношению к особенно проблемным циклическим димерам может быть оптимизирован еще раз.

В качестве выводящих веществ предпочтительно использовать воду, водяной пар, ϵ -капролактамы, азот, CO_2 или благородный газ. Особенно предпочтительными являются водяной пар и ϵ -капролактамы. Очень предпочтительно, если водяной пар и ϵ -капролактамы используются вместе. Особенно неожиданно в случае этой комбинации было обнаружено, что классическое ожидание того, что результат экстракции с использованием дополнительного ϵ -капролактама в целом должен ухудшиться, не соответствует действительности и что в сочетании с водяным паром остаточное содержание циклических димеров может быть еще раз уменьшено.

Предпочтительно в качестве дегазационного устройства используют многовинтовой дегазационный агрегат или тонкопленочный испаритель. Особенно предпочтительно, когда многовинтовой дегазационный агрегат состоит из многовинтового экструдера, экструдера с более чем двумя шнеками, кольцевого экструдера или многооборотного экструдера. Примеры таких экструдеров, в частности, раскрыты в DE 42 31 232 C1, DE 44 13 965 A1, DE 196 04 228 C1 или DE 101 50 627 A1. Вопреки опасениям, которые упомянуты в вышеупомянутом WO 01/74925 A1 в отношении использования многовинтовых экструдеров из-за результатов экстракции, которые недостаточны для высоких требований в отношении содержания экстракта и, в частности, содержания димера в случае технического полиамидного сырья, с помощью этих экструдеров в способе согласно настоящему изобретению удалось достичь превосходного результата экстракции, который также позволяет использовать в прямом процессе.

Многовинтовые экструдеры, в частности, характеризуются тем, что они приводят к очень хорошему перемешиванию расплава и, следовательно, обновлению поверхности и что они способны генерировать чрезвычайно тонкие слои. В этом отношении они намного лучше тонкопленочных испарителей, так как те не способны ни достичь такого эффективного перемешивания, ни значительно легко уменьшить толщину слоя. Последний ограничен вязкостью полимера и может быть компенсирован только более высокими температурами. Соответственно, начинающееся термическое ухудшение ограничивает возможности в отношении уменьшения толщины слоя.

В выгодном конструктивном варианте способа к расплаву полиамида 6 после стадии а) и/или с) смешивают изоциановую кислоту, мочевины, биурет, циануровую кислоту и/или олигомерные или полимерные гомологи мочевины. Изоциановая кислота, которая может быть использована либо непосредственно в качестве добавки, либо в виде

дополнительно упомянутых соединений, из которых она может высвобождаться при тепловом воздействии, функционирует как концевой колпачок для цепей молекул и, таким образом, приводит к сильному уменьшению доли экстракта. При модификации полимера также сильно снижается обратное образование экстракта. В способе, согласно настоящему изобретению, добавление может проводиться либо непосредственно в еще не обработанный расплав, либо после экстракции. Также возможно добавление в обоих вариантах.

Особенно в отношении пригодности для прямого процесса эффект уменьшенного обратного образования экстракта является очень выгодным, поскольку таким образом становится возможным более длительное время пребывания, например, в прядильных экструдерах для производства волокна. Таким образом, низкие величины экстракции расплава, которые достигаются с помощью способа согласно настоящему изобретению, могут поддерживаться дольше, что облегчает процесс прядения, который является обычным на известном уровне техники.

В особенно предпочтительном конструктивном варианте способа, в котором экстрагированный расплав полиамида 6 прядут в прямом процессе в текстильные волокна и/или нити, волокна и/или нити содержат экстрагируемые части в количестве $\leq 0,85\%$ по весу, предпочтительно $\leq 0,75\%$ по весу, особенно предпочтительно $\leq 0,65\%$ по весу.

В другом особенно предпочтительном конструктивном варианте способа, в котором экстрагированный расплав полиамида 6 прядут в прямом процессе в текстильные волокна и/или нити, волокна и/или нити содержат экстрагируемые доли в количествах $\leq 0,24\%$ по массе мономера, $\leq 0,20\%$ по массе циклического димера, $\leq 0,21\%$ по массе тримера, $\leq 0,12\%$ по массе тетрамера, $\leq 0,04\%$ по массе пентамера и $\leq 0,03\%$ по массе гексамера.

В еще более предпочтительном конструктивном варианте способа, в котором извлеченный расплав полиамида 6 прядут в прямом процессе в текстильные волокна и/или нити, волокна и/или нити имеют относительное стандартное отклонение деформации при разрыве $< 4\%$ и/или относительное стандартное отклонение сопротивления разрыву $< 3\%$ и/или относительное стандартное отклонение титра $< 0,45\%$.

Кроме того, согласно настоящему изобретению, представляет собой устройство для получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта, содержащее:

- устройство дегазации с линией подачи расплава неэкстрагированного полиамида 6, соединением с устройством для создания вакуума и линией отвода экстрагированного расплава полиамида 6 на дальнейшую переработку,
- прямой конденсатор, который расположен ниже по потоку к дегазационному устройству в соединении с устройством для создания вакуума и предназначен для работы с жидкостью ϵ -капролактамом,
- циркуляция жидкости ϵ -капролактама, соединенная с прямым конденсатором транспортными средствами, дополнительными средствами термической обработки и средствами непрерывного удаления количества ϵ -капролактама для поддержания

постоянного объема циркуляции,

- устройство для создания вакуума, расположенное ниже по потоку относительно прямого конденсатора и снабженное расположенным выше по потоку предварительным сепаратором, охлаждаемым охлаждающей жидкостью.

Предпочтительно дегазационное устройство содержит средства для смешивания в расплаве выводящего вещества. В зависимости от вида используемого выводящего вещества они могут быть подачей газа, дозатором твердого вещества или жидкой подачей с соответствующими насосами или экструдерами. В зависимости от места дозирования и конструкции дегазационного устройства средства опционально также содержат необходимые смесительные устройства, которые распределяют выводящее вещество в расплаве.

Весьма предпочтительно, чтобы предварительный сепаратор имел двухступенчатую конструкцию, состоящую из сублиматора и последующего регенеративного высокоэффективного металлического фильтра.

Кроме того, предпочтительно, чтобы предварительный сепаратор присутствовал дважды и был сконфигурирован для альтернативной операции разделения и очистки. Это, в частности, также включает в себя средства автоматического переключения предварительных сепараторов между обоими рабочими состояниями.

Предпочтительно, чтобы дегазационное устройство состояло из многовинтового дегазационного агрегата или тонкопленочного испарителя. Особенно предпочтительно, чтобы многовинтовой дегазационный агрегат состоял из многовинтового экструдера, экструдера с более чем двумя шнеками, кольцевого экструдера или многооборотного экструдера.

КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

На фиг. 1 представлен схематический чертеж завода по настоящему изобретению.

На фиг. 2 представлен схематический рисунок прямого процесса с прядением в волокна.

ОПИСАНИЕ ЧЕРТЕЖЕЙ

Далее изобретение описывается с помощью фигур с примерами. Они приведены только для иллюстрации изобретения, и их не следует толковать как ограничивающие.

На фиг.1 показан схематический рисунок примера завода по настоящему изобретению.

В этом примере дегазационное устройство (1) состоит из экструдера, который имеет конструкцию многовинтового экструдера. Здесь особенно предпочтительно, когда используется кольцевой экструдер фирмы Extricom с названием RE или многовинтовой или многооборотного экструдер фирмы Gneuß с названием MRS.

Необработанный расплав полиамида 6 (8), образующийся в результате полимеризации, непрерывно подается в дегазационное устройство (1). Обычно диапазон температур составляет от 260 до 285°C. На чертеже не показана подача водяного пара в экструдер, который используется в качестве выводящего вещества.° Непрерывно пар (10),

состоящий из паров мономера и олигомера и воды, отводится из экструдера. Необходимый для этого вакуум генерируется станом вакуумного насоса (7). Извлеченный расплав полиамида 6 (9) затем направляется из дегазационного устройства (1) на дальнейшую обработку, которая не показана. Это может быть грануляция, дозирование агрегатов и/или прямое прядение.

Пар (10), отводимый из дегазационного устройства (1), сначала направляется в нижнюю часть прямого конденсатора (2). Это обеспечивается сверху циркуляционным насосом (3) в противоточном потоке по отношению к пару (10) с жидким ϵ -капролактамом (11), который образует пленку свободного падения и/или распыленный аэрозоль для конденсации и циркулирует. В этих условиях вода не отделяется. Из нижней части прямого конденсатора (2) жидкий ϵ -капролактан вместе с конденсированными низкомолекулярными веществами (12) откачивается циркуляционным насосом (3). Здесь циркуляционный поток нагревается отводимым паром (10). Для поддержания постоянной температуры 80-90°C, предпочтительно 85°C, в контуре циркуляции предусмотрен теплообменник (4).

Избыток ϵ -капролактама, образующийся в результате конденсации, удаляется после циркуляционного насоса (3) при переливе ϵ -капролактама (14). Этот переливающийся поток может быть использован при восстановлении или непосредственно при повторной полимеризации.

На его верхней стороне прямой конденсатор (2) соединен со стойкой вакуумного насоса (7) через сублиматор (5) и высокоэффективный металлический фильтр (6). Компоненты (13), которые не конденсируются в настоящих технологических условиях, такие как, например, вода, которая все еще выходит из прямого конденсатора (2), отделяются в сублиматоре (5) и высокоэффективном металлическом фильтре (6), расположенном выше по течению относительно стойки вакуумного насоса (7).

Разделение проводится в два этапа. Как влажность, так и остаточные мономеры могут быть физически разделены на первой стадии в сублиматоре (5). Остаточная пыль и мелкие частицы отделяются на второй стадии в регенеративном высокоэффективном металлическом фильтре (6) таким образом, что на стан вакуумного насоса (7) поступает только чистый газ, но не жидкие или твердые частицы. Этот предварительный сепаратор имеет конструкцию параллельного двойного сепаратора (не показан на чертеже). В то время как один сублиматор (5) очищается, второй сублиматор работает в режиме разделения. Впоследствии его снова меняют. Переключение работает автоматически. Поэтому процесс - это непрерывный процесс. Затем из стана вакуумного насоса (7) выходят только отработанные газы.

Было показано, что новый способ приводит к величинам экстракции, которые позволяют осуществлять прямой процесс без использования чрезвычайно большой и уязвимой конструкции. Кроме того, он также может быть использован в случае размеров завода с производительностью, например, 130 т/сут. Это, в частности, достигается за счет использования вакуумного насоса и системы разделения, что удивительно приводит к

этому прямому процессу в впервые применяемой комбинации с современной технологией многовинтовой экструзии с неэкстрагированным полиамидом 6 в очень хороших значениях экстракции и высокой экономической эффективности. Кроме того, можно использовать стандартное оборудование.

На фиг. 2 показан схематический рисунок прямого процесса с прядением в волокна.

Из последнего контейнера процесса полимеризации, трубки VK (15), через насос для расплава выгружается расплав полиамида 6, который сначала транспортируется по основной линии расплава к первой линии разветвления расплава и там распределяется на несколько последующих линий расплава. В процессе транспортировки расплава по линиям расплава, которые обычно еще больше разветвляются, пока, наконец, не достигнут соответствующего места прядения (19-21), расплав проходит через дегазационные аппараты (16-18) каждый, как показано на фиг.1. Кроме того, с помощью многовинтового дегазационного экструдера можно смешивать и гомогенизировать добавки для прядения, которые все еще добавляются в соответствующий дегазационный экструдер (показан на чертеже с дополнительными стрелками в сторону дегазационных аппаратов (16-18)). Например, в трех показанных ветвях могут быть достигнуты различные степени матирования каждой из полученных нитей путем смешивания различных количеств TiO_2 в дегазационных аппаратах (16-18). Кроме того, здесь также, например, можно смешивать мочевины в качестве концевой укупорки для обеспечения более длительного времени пребывания в последующих трубах и местах прядения без обратного образования экстракта.

Центральная вакуумная экстракция непосредственно после трубки ВК (15) до первой ветви не может быть использована в случае обычных крупных установок, например, от 100 до 200 т/сут, так как вакуумированный продукт при транспортировке расплава до готового прядильного продукта, начиная с умеренной порции остаточного экстракта на выходе из центрального дегазационного экструдера, снова очень быстро образует экстракт, так что допустимый порог при прядении пряжи очень быстро превышает.

Однако для производства так называемых «инженерных пластмасс» одной центральной установки дегазации, в зависимости от размера установки, может быть достаточно, потому что там в стандартных способах с отдельной литьевой машиной время пребывания до конечного продукта очень короткое. Ветвей линий и времени пребывания в такой степени, как это обычно бывает в процессах прядения, начиная с последнего реактора, например, для массового производства хорошего ПЭТ-РОУ, там не существует. Кроме того, требования к содержанию экстракта, например, к конечному продукту «инженерной пластмассы», как правило, значительно ниже (например, 1,5% мас.).

ПРИМЕРЫ

Для сравнения величин экстракции и наиболее важных параметров получаемой нити в качестве примеров сравнения в стандартном процессе с влажной экстракцией и

прядением условно с помощью прядильных экструдеров были получены нити. Использовали те же самые необработанные исходные гранулы для способа по настоящему изобретению в качестве моделируемого прямого процесса, то есть их плавил в экструдере, а затем этот расплав подавали на вакуумную экстракцию. Для того чтобы иметь возможность определить содержание экстракта в экстрагированном расплаве, после вакуумной экстракции сначала были получены и испытаны гранулы. Полученные таким образом гранулы затем подавались в прядильный экструдер, как и в случае сравнительных примеров. Производство нитей проводилось при двух различных температурах каждая (температура фильеры на прядильном экструдере около 270 и около 280°C). Кроме того, в обеих сериях примеров использовались различные выводящие вещества (вода и вода/ε-капролактамы).

Во всех испытаниях была получена частично ориентированная пряжа (POY) с номинальным титром 110 детекс/34 с коэффициентом растяжения около 1,3 для текстурирования. Прядильный экструдер представлял собой 45 мм экструдер 24D фирмы Oerlikon Barmag с производительностью расплава 23,8 кг/ч. Таким образом, общее время пребывания расплава, которое измерялось с помощью импульсного ввода от экструдера через трубу и прядильную балку с прядильной паковкой до готовой нити, составляло около 20 мин. Температуру измеряли с помощью измерительного элемента непосредственно в расплаве, когда он выходит из фильеры. Материал, который подавался в прядильный экструдер, сушили до содержания около 800 ppm воды. Намоточный агрегат в восьмиступенчатом исполнении с двойным прядильным диском также был от компании Oerlikon Barmag и эксплуатировался со скоростью 4500 м/мин.

а) Способы измерения

Измеряли общее содержание экстракта необработанных и экстрагированных гранул и единичное содержание экстракта ε-капролактама, циклического димера, тримера, тетрамера, пентамера и гексамера полученных нитей. Кроме того, были определены деформация при разрыве (RD), сопротивление разрыву (RF) и титр нитей, а также их соответствующие относительные стандартные отклонения (CV).

Определение содержания экстракта

Определение единичного и общего содержания экстракта проводили по методу HPLC, основанному на стандарте ISO 15033: 2000 (E). В отличие от этого образцы готовили следующим образом: водорастворимые мономерные и олигомерные компоненты образца PA 6 экстрагировали в течение 8 часов горячей водой, которая автоматически и периодически отсасывалась. Количество использованной пробы составило в случае гранул PA 6 после экстракции/сушки 10,0 г, а в случае необработанных нитей 3-5 г. Это количество помещали в экстракционный аппарат и экстрагировали примерно 85 мл воды. После завершения экстракции экстракционный раствор переносили в мерную колбу объемом 100 мл и использованные приборы промывали 15 мл воды. Полученный таким образом образец раствора затем измеряли в соответствии со стандартом ISO.

Определение содержания воды

Для определения содержания воды в гранулах полиамида их нагревали в трубчатой печи до температуры до 180°C. Сухой поток азота направлял вытесненную воду в контейнер, заполненный безводным метанолом, в котором содержание воды определялось количественно по методу Карла Фишера.

Определение титра

Для определения титра в детекс (г на 10 000 м) или ден (г на 9 000 м) из катушек пряжи, подлежащих испытанию, сначала разматывают 500 м пряжи. Впоследствии бобины пряжи хранили в течение 12 часов в стандартной атмосфере с температурой 20 ± 2 °C и относительной влажностью воздуха $65 \pm 2\%$. Перед повторным измерением около 500 м пряжи разматывались с бобины и выбрасывались. Через прецизионную катушку пряжи с устройством предварительной загрузки при преднатяге 0,05 сН/детекс или 0,05 г/ден для плоской пряжи в соответствии со следующей таблицей разматывалась пряжа.

Титр	Длина намотки	
	Титр (детекс)	Титр (ден)
< 100 детекс (110 ден)	200 м	180 м
100 ... 500 детекс (110 ... 550 ден)	100 м	90 м
> 500 дтекс (550 ден)	50 м	45 м

Перед взвешиванием полученный обрывок нитки выдерживали на держателе в стандартной атмосфере в течение 30 мин. Каждое измерение проводилось на катушке.

Относительное стандартное отклонение (CV_B) титра между бобинами рассчитывали по формуле

$$CV_B(\%) = \frac{n \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum x_i)^2 \right]}}{\sum x_i} \cdot 100$$

где CV_B - относительное стандартное отклонение

n - количество катушек

x_i - титры одиночных Бобин.

Для определения использовалось не менее восьми катушек каждая.

Определение предела прочности при растяжении и деформации при максимальной нагрузке

Определение титровой прочности при растяжении и деформации при максимальной нагрузке проводили на образцах, которые хранили в течение 12 часов в стандартной атмосфере с температурой 20 ± 2 °C и относительной влажностью воздуха $65 \pm 2\%$. Сначала, как описано выше, определяли титр пряжи. Впоследствии было размотано и выброшено около 500 м пряжи.

На катушку пряжи было проведено 20 измерений растягивающих напряжений-деформаций в тестере прочности на растяжение, и единичные результаты были арифметически усреднены. Расстояние между зажимами составляло $200 \text{ мм} \pm 1 \text{ мм}$,

скорость измерения - 2000 мм/мин, а преднатяг - 0,05 сН/детекс или 0,05 г/ден. Предел прочности при растяжении на основе титра рассчитывали путем деления усредненного значения максимальной нагрузки на определенный титр.

Относительные стандартные отклонения предела прочности при растяжении и деформации при максимальной нагрузке рассчитывались с использованием уравнения

$$cv(\%) = \frac{n \cdot \sqrt{\frac{1}{n-1} \left[\sum x_i^2 - \frac{1}{n} \cdot (\sum x_i)^2 \right]}}{\sum x_i} \cdot 100$$

где: CV=относительное стандартное отклонение (%) n=количество средних значений (CV_B) x_i =средние значения (CV_B).

б) примеры сравнения 1.1 и 1.2

В стандартном процессе необработанные исходные гранулы подвергались влажной экстракции. Общее содержание экстракта после влажной экстракции составило 0,21 мас.%. Потом, влажно экстрагированные гранулы РА 6 пряли на прядильной установке в РОУ. В процессе прядения гранулы имели содержание воды 800 частей на миллион. Содержание экстракта готовой нити составило в примере сравнения 1.1 0,77% по массе ($T_{\text{spinneret}}=280^\circ\text{C}$) и в примере сравнения 1.2 0,57% по массе ($T_{\text{spinneret}}=268^\circ\text{C}$).

с) примеры 2.1 и 2.2

В качестве дегазационного экструдера использовался кольцевой экструдер модели RE3, 32D фирмы Extricom. Необработанные исходные гранулы с содержанием воды около 1000 ppm плавил в экструдере, а расплав подавали в дегазационный экструдер, который работал с производительностью 350 кг/ч при 450 об/мин. Применяемый там вакуум составлял 1 мбар абс. и создавался насосным стендом с восходящим сублиматором и регенеративным высокоэффективным металлическим фильтром. Сублиматор работал при температуре -2°C . Пар из экструдера дегазации перед сублиматором направлялся через прямой конденсатор с циркуляцией ϵ -капролактама при температуре 85°C . В качестве выводящего вещества в дегазационный экструдер дозировали 0,75 мас.% воды. Затем извлеченный расплав перерабатывали в гранулы. Общее содержание экстракта гранул после вакуумной экстракции составило в примере 2.1 0,31% по массе ($T_{\text{head}}=280^\circ\text{C}$) и в примере 2.2 0,28% по массе ($T_{\text{head}}=269^\circ\text{C}$).

Гранулы, полученные с помощью вакуумной экстракции, затем закручивали, как и в примерах сравнения, в РОУ и определяли значения экстракции. Было показано, что значения экстракции (смоделированного и более экономичного) прямого способа абсолютно сопоставимы с дорогостоящим процессом влажной экстракции. Содержание экстракта в готовой нити составило в примере 2.1 0,83% по массе ($T_{\text{spinneret}}=282^\circ\text{C}$) и в примере 2.2 0,65% по массе ($T_{\text{spinneret}}=271^\circ\text{C}$). Таким образом, для обычных продуктов крупномасштабных производств способ по настоящему изобретению подходит очень хорошо, при этом значительно повышается экономическая эффективность.

д) примеры 3.1 и 3.2

В примерах 3.1 и 3.2 при прочих идентичных условиях испытаний, таких как в примерах 2.1 и 2.2, в дополнение к 0,75 мас. % воды в качестве дополнительного выводящего вещества в дегазационный экструдер дозировали также 5 мас.% ϵ -капролактама.

Общее содержание экстракта в гранулах после вакуумной экстракции составило в примере 3.1 0,30% по массе ($T_{\text{head}}=281^{\circ}\text{C}$) и в примере 3.2 0,26% по массе ($T_{\text{head}}=269^{\circ}\text{C}$). Содержание экстракта в готовой нити составило в примере 3.1 0,81% по массе ($T_{\text{spinneret}}=281^{\circ}\text{C}$) и в примере 3.2 0,62% по массе ($T_{\text{spinneret}}=271^{\circ}\text{C}$). В частности, можно видеть, что вредные циклические олигомеры восстанавливаются.

В нижеследующих таблицах 1 и 2 приведены результаты измерений на нитях и составах экстрактов. Из таблицы 1 далее видно, что не только значения экстракции, которые достигаются способом согласно настоящему изобретению, сопоставимы с процессом влажной экстракции, установленным на известном уровне техники, но и наиболее важные механические характеристики полученных нитей, а также их запас колебаний достигают уровня известного уровня техники.

Пример	DH [%]	CV (DH) [%]	ZF [сН/детекс]	CV (ZF) [%]	CV (титр) [%]	Экстракт (нить) [% по массе]
1,1	73,5	3,7	4,0	2,6	0,43	0,77
1,2	73,0	3,6	4,1	3,6	0,43	0,57
2,1	73,8	3,7	4,1	2,7	0,42	0,83
2,2	72,9	3,6	4,1	2,5	0,44	0,65
3,1	73,2	3,9	4,1	2,6	0,42	0,81
3,2	72,6	3,5	4,1	2,4	0,43	0,62

Таблица 1: Результаты измерений на резьбе (DH=деформация при максимальной нагрузке, ZF=предел прочности при растяжении, CV=относительное стандартное отклонение)

Пример	Содержание экстракта [% по массе]						
	Мономер	Циклический димер	Тример	Тетрамер	Пентамер	Гексамер	Сумма
Исходные гранулы	9,86	0,81	0,32	0,19	0,06	0,03	11,27
1,1	0,09	0,09	0,16	0,15	0,17	0,11	0,77
1,2	0,07	0,08	0,11	0,11	0,11	0,09	0,57

2,1	0,23	0,20	0,21	0,12	0,04	0,03	0,83
2,2	0,18	0,16	0,17	0,09	0,03	0,02	0,65
3,1	0,29	0,16	0,18	0,11	0,04	0,03	0,81
3,2	0,24	0,12	0,14	0,08	0,03	0,01	0,62

Таблица 2: Состав экстракта на нитке

Список ссылочных обозначений

- 1 устройство для дегазации
- 2 прямой конденсатор
- 3 циркуляционный насос
- 4 теплообменник
- 5 сублиматор
- 6 высокоэффективный металлический фильтр
- 7 стенд вакуумного насоса
- 8 необработанный расплав полиамида 6
- 9 экстрагированный расплав полиамида 6
- 10 пар
- 11 жидкий ϵ -капролактамы
- 12 жидкий ϵ -капролактамы с конденсированными низкомолекулярными веществами
- 13 неконденсируемые компоненты
- 14 перелив ϵ -капролактама
- 15 Трубка VK
- 16-18 устройство для дегазации
- 19-21 место прядения

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта, включающий стадии

- а) получение расплава неэкстрагированного полиамида 6;
 - б) подача расплава в дегазационное устройство, которое соединено с устройством создания вакуума;
 - с) извлечение ϵ -капролактама и олигомеров из расплава в вакууме;
 - д) подача экстрагированного расплава полиамида 6 из дегазационного устройства на дальнейшую переработку,
- отличающийся тем, что
- устройство для создания вакуума содержит верхний предварительный сепаратор, который охлаждается охлаждающей жидкостью,
 - между устройством дегазации и предварительным сепаратором расположен прямой конденсатор, и
 - прямой конденсатор работает с жидким ϵ -капролактамом, который циркулирует, причем для поддержания постоянного количества циркуляции непрерывно удаляется количество ϵ -капролактама, соответствующее количеству конденсированного экстракта.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что дальнейшая обработка состоит из опционального добавления добавок в расплав и а) гранулирования или б) прямого процесса прядения в текстильные волокна и/или нити, экструзии тонкой пленки или производства формованных тел, причем добавление добавок может также уже проводиться в дегазационном устройстве.

3. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что в дегазационном устройстве в расплав смешивают один или несколько выводящих веществ.

4. Способ по п. 3, отличающийся тем, что в качестве выводящего вещества выбирают воду, водяной пар, ϵ -капролактамы, азот, CO_2 или благородный газ.

5. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что предварительный сепаратор имеет двухступенчатую конструкцию, состоящую из сублиматора и расположенного ниже по потоку регенеративного высокоэффективного металлического фильтра.

6. Способ по п. 5, отличающийся тем, что предварительный сепаратор присутствует дважды и попеременно работает в режиме разделения и очистки.

7. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что дегазационное устройство состоит из многовинтового дегазационного агрегата или тонкопленочного испарителя.

8. Способ по п. 7, отличающийся тем, что многовинтовой дегазационный агрегат состоит из многовинтового экструдера, экструдера с более чем двумя шнеками, кольцевого экструдера или многооборотного экструдера.

9. Способ по одному из предыдущих пунктов, отличающийся тем, что к расплаву полиамида 6 После стадии а) и/или с) примешивают изоциановую кислоту, мочевины,

биурет, циануровую кислоту и/или олигомерные или полимерные гомологи мочевины.

10. Способ по одному из пп. 2-9, отличающийся тем, что текстильные волокна и/или нити, прядущиеся в прямом процессе, содержат экстрагируемые части в количествах $\leq 0,85\%$ по массе, предпочтительно $\leq 0,75\%$ по массе, особенно предпочтительно $\leq 0,65\%$ по массе.

11. Способ по одному из пп. 2-10, отличающийся тем, что текстильные волокна и/или нити, прядущиеся в прямом процессе, содержат экстрагируемые порции в количествах $\leq 0,24\%$ по массе мономера, $\leq 0,20\%$ по массе циклического димера, $\leq 0,21\%$ по массе тримера, $\leq 0,12\%$ по массе тетрамера, $\leq 0,04\%$ по массе пентамера и $\leq 0,03\%$ по массе гексамера.

12. Способ по одному из пп. 2-11, отличающийся тем, что текстильные волокна и/или нити, прядущиеся в прямом процессе, имеют относительное стандартное отклонение деформации при разрыве $< 4\%$ и/или относительное стандартное отклонение сопротивления разрыву $< 3\%$ и/или относительное стандартное отклонение титра $< 0,45\%$.

13. Устройство для получения полиамида 6 с низким содержанием экстракта, содержащее

- устройство дегазации с линией подачи расплава неэкстрагированного полиамида 6, соединением с устройством для создания вакуума и линией отвода экстрагированного расплава полиамида 6 на дальнейшую переработку,

- прямой конденсатор, который расположен ниже по потоку к дегазационному устройству в соединении с устройством для создания вакуума и предназначен для работы с жидкостью ϵ -капролактамом,

- циркуляцию жидкого ϵ -капролактама, соединенную с прямым конденсатором с транспортирующими средствами, дополнительными средствами термической обработки и средствами для непрерывного удаления некоторого количества ϵ -капролактама для поддержания постоянного количества циркулирующего вещества,

- устройство для создания вакуума, расположенное ниже по потоку относительно прямого конденсатора и снабженное расположенным выше по потоку предварительным сепаратором, охлаждаемым охлаждающей жидкостью.

14. Устройство по п. 13, отличающееся тем, что дегазационное устройство содержит средство для примешивания выводящего вещества в расплав.

15. Устройство по п. 13 или 14, отличающееся тем, что предварительный сепаратор имеет двухступенчатую конструкцию, состоящую из сублиматора и расположенного ниже по потоку регенеративного высокоэффективного металлического фильтра.

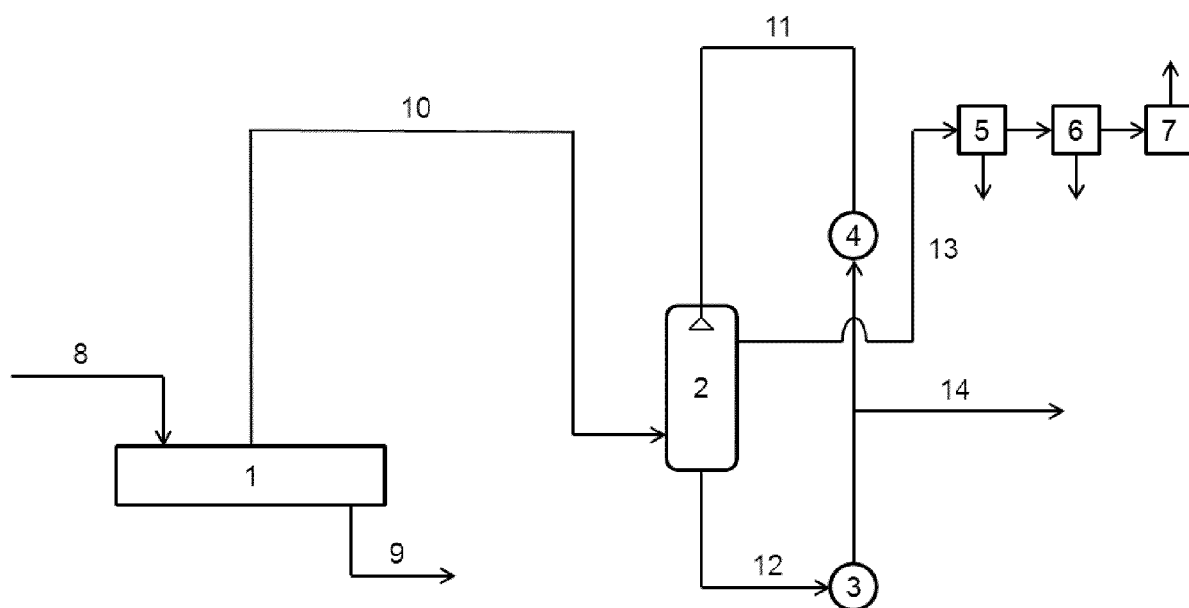
16. Устройство по п. 15, отличающееся тем, что предварительный сепаратор присутствует дважды и выполнен с возможностью поочередной операции разделения и очистки.

17. Устройство по одному из пп. 13-16, отличающееся тем, что дегазационное устройство состоит из многовинтового дегазационного агрегата или тонкопленочного испарителя.

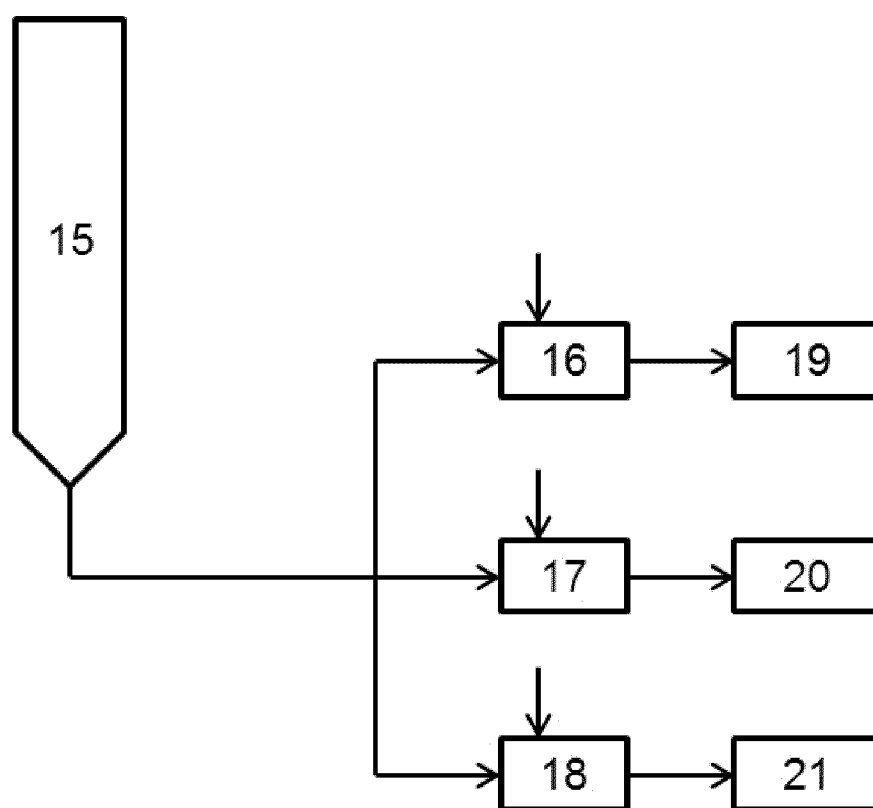
18. Устройство по п. 17, отличающееся тем, что многовинтовой дегазационный агрегат состоит из многовинтового экструдера, экструдера с более чем двумя шнеками, кольцевого экструдера или многооборотного экструдера.

По доверенности

1/1



ФИГ. 1



ФИГ. 2