



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2 Patentgesetz

PATENTSCHRIFT

(19) **DD** (11) **280 661 A3**
 5(51) C 11 D 7/32
 C 23 G 5/036
 B 08 B 3/08

PATENTAMT der DDR

(21)	WP C 11 D / 303 054 6	(22)	25.05.87	(45)	18.07.90
(71)	Akademie der Wissenschaften der DDR, Otto-Nuschke-Straße 22/23, Berlin, 1080, DD				
(72)	Lehmann, Dieter, Dr. rer. nat.; Rätzsch, Manfred, Prof. Dr. rer. nat. habil.; Lehmann, Marlies, Dr. rer. nat.; Kohlisch, Helga, DD				
(54)	Verfahren zur Reinigung von Reaktionsgefäßen oder Verarbeitungsmaschinen von Estergruppen enthaltenden Polymeren vom Integraltyp				

(57) Die Erfindung beinhaltet ein Verfahren zur schnelleren und gründlicheren Reinigung von Reaktionsgefäßen oder Vorrichtungen zur Herstellung und/oder Verarbeitung sowie von Apparateilen von anhaftenden Rückständen und schwer löslichen Resten, die aus Estergruppen enthaltenden Polymeren vom Integraltyp bestehen. Durch Verwendung von Monoethanolamin allein, verdünnt oder im Gemisch mit Diethanolamin im Temperaturbereich von 50 bis 350°C erfolgt eine schnelle und gründliche Reinigung von anhaftenden Polymerrückständen. Die Erfindung hat Bedeutung für die polymerherstellende- und -verarbeitenden Industriezweige, die sich mit Polyestern, Polyesteramiden, Polyurethanen oder Polycarbonaten befassen.

Patentansprüche:

1. Verfahren zum Reinigen von Reaktionsgefäßen oder Vorrichtungen zur Herstellung und/oder Verarbeitung sowie Teilen davon, die Polymerfördereinrichtungen oder Düsensystemen, von anhaftenden Rückständen und schwer löslichen Resten von mit Estergruppen enthaltenden Polymeren vom Integraltyp, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungs- und Reaktionsmittel Monoethanolamin allein, verdünnt oder im Gemisch mit Diethanolamin im Temperaturbereich von 50 bis 350°C eingesetzt wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Lösungs- und Reaktionsmittel in Substanz als Flüssigkeit oder Dampf angewandt wird.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß als Lösungs- und Reaktionsmittel verdünnt mit Wasser, Alkoholen oder Glykolen in Konzentrationen ab 5 Volumenanteilen in % an Lösungs- und Reaktionsmittel eingesetzt wird.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Lösungs- und Reaktionsmittel bei Temperaturen von 120 bis 300°C eingesetzt wird.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß bei der Reinigung von Apparate- und Werkzeugteilen die Reinigungslösung vorzugsweise durch Rühren, Sprühen, Spritzen, Umpumpen, mit Ultraschall oder anderen bekannten Formen der Zwangskonvektion unterworfen wird.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur schnelleren und gründlicheren Reinigung von Reaktionsgefäßen oder Vorrichtungen zur Herstellung und/oder Verarbeitung sowie Teilen davon, wie Polymerfördereinrichtungen oder Düsensystemen, von anhaftenden Rückständen und schwer löslichen Resten, die aus Estergruppen enthaltenden Polymeren vom Integraltyp bestehen, insbesondere von Resten von Polyestern, Polyestaramiden, Polyurethanen oder Polycarbonaten.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Die Beseitigung von Polymerrückständen mit Estergruppen in der Hauptkette aus Reaktionsgefäßen oder Vorrichtungen zur Herstellung und/oder Verarbeitung sowie Teilen davon, wie Polymerfördereinrichtungen oder Düsensystemen aller Arten, stellt zur Zeit große Probleme dar. Zur Reinigung von Polymerrückständen des Polyestertyps wurden verschiedene mechanische und chemische Reinigungsverfahren entwickelt. Neben dem Ausbrennen von Düsen und dem manuellen Reinigen werden verschiedene Lösungsmittel und Zusätze zur Entfernung polymerer Materialien vorgeschlagen. Gemäß CH-PS 242618 werden heiße Alkanolamine, insbesondere das hygroskopische Triethanolamin, zur physikalischen Lösung von Superpolyamiden ohne eine wesentliche Verringerung des Polymerisationsgrades eingesetzt. In Gegenwart von Wasser stellt Triethanolamin eine starke Base dar, was ausgenutzt wird, um z.B. durch Basenkatalyse unter hydrolytischer Spaltung eine Reinigung zu erreichen. Die Basizität nimmt vom tertiären Triethanolamin über das sekundäre Diethanolamin zum primären Monoethanolamin stark ab analog zur in der Fachliteratur bekannten Basizitätsabstufung von tertiären über sekundäre zu den primären Alkylaminen. Ebenfalls nehmen die Siedepunkte der genannten Substanzen ab. Die wirkenden Faktoren Basizität und Temperatur beim hydrolytischen Abbau verschlechtern sich demzufolge bei Verwendung von Di- oder Monoethanolamin. Analog müßte sich der Reinigungseffekt verschlechtern.

Infolge dieser Zusammenhänge wurde trotz Kenntnis der Anwendung zur Reinigung von mit Superpolyamiden verunreinigten Gegenständen bisher das Mittel nicht zur Reinigung von Estergruppen enthaltenden Polymeren eingesetzt. Der Einsatz von Triethanolamin (US-PS 3740267), N-Methyldisopropanolamin oder N-Ethyldiethanolamin (GB-PS 1323886) oder Tetrahydrofuran/Wasser im Verhältnis 95:5 (JP-OS 7678794) besitzen keinen ausreichenden Reinigungseffekt gegenüber Polyesterverbindungen. Glykole und Glykolegemische (DD-PS 220839) lösen Polyesterreste verhältnismäßig langsam. Zudem ist Ethylenglykol eine toxische Verbindung. Beim Auflösen von flüssigkristallinen Poly- und Copolyestern erhöht sich der Zeitfaktor. Trotz längerer Einwirkungszeiten ist ein vollständiger Reinigungseffekt schlecht zu erreichen. Polyurethanrückstände werden nach DD-PS 134923 mit einer Wasser-Tensid-Lösung beseitigt. Diese Methode ist sehr zeitaufwendig.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, innerhalb kurzer Zeit mit einem geringen Aufwand einen verbesserten Reinigungseffekt von Polymerrückständen und Resten aus Reaktionsgefäßen oder Vorrichtungen zur Herstellung und/oder Verarbeitung sowie Teilen davon, wie Polymerfördereinrichtungen oder Düsensystemen, zu erreichen, die fest anhaften, schwer löslich sind und Estergruppen in der Hauptkette besitzen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung ist es, geeignetere Lösungsmittel einzusetzen.

Erfindungsgemäß wird dies dadurch erreicht, daß als Lösungs- und Reaktionsmittel Monoethanolamin allein, verdünnt oder im Gemisch mit Diethanolamin im Temperaturbereich von 50 bis 350°C, vorzugsweise 120 bis 300°C, eingesetzt werden. Das Lösungs- und Reaktionsmittel wird in Substanz als Flüssigkeit oder Dampf angewandt und verdünnt mit Wasser, Alkoholen oder Glykolen in Konzentrationen ab 5 Volumenanteilen in % an Lösungs- und Reaktionsmittel eingesetzt. Bei der Reinigung von Apparat- und Werkzeugteilen ist die Lösung vorzugsweise durch Rühren, Sprühen, Spritzen, Umpumpen, mit Ultraschall oder anderen bekannten Formen einer Zwangskonvention zu unterwerfen.

Ausführungsbeispiele

Nachstehend soll die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1

Das Reaktionsgefäß, das mit Polyethylenterephthalat verunreinigt ist, wird mit Monoethanolamin unter Rückfluß erhitzt. Nach etwa 0,5 bis maximal 3 h, je nach Art des Gefäßes und der Menge an abzulösenden Polyestern, entsteht eine klare Lösung, die nach dem Abkühlen abgelassen wird. Das Gefäß wird anschließend (je nach Gefäßart und Gefäßgröße) mit warmem Wasser, Dampf oder einem organischen Lösungsmittel oder Druckluft gereinigt.

Beispiel 2

Ein Reaktionsgefäß, das mit Polybutylenterephthalat verunreinigt ist, wird mit einer Lösung, bestehend aus Diethanolamin und 5 Volumenanteilen in % an Monoethanolamin 1 h auf 200°C erhitzt. Das Gefäß wird dann analog Beispiel 1 weiter gereinigt.

Beispiel 3

Eine Spinn- und eine Schlitzdüse, die mit Polyethylenterephthalat verunreinigt sind, werden in einem Rührautoklaven mit 1 l Reinigungslösung, bestehend aus Propylenglykol und 10 Volumenanteilen in % Ethanolamin, auf 250°C unter Rühren der Lösung erhitzt. Nach spätestens 2,5 h sind die Düsen gereinigt. Die Düsen werden in einem speziellen Gestell im Autoklaven deponiert, um beim Reinigungsvorgang eine allseitige Zugänglichkeit zu gewährleisten. Die Teile werden anschließend analog Beispiel 1 weiter gereinigt.

Beispiel 4

Ein Spinn- und eine Schlitzdüse, die mit Polyethylenterephthalat-co-oxybenzoat verunreinigt ist, wird mit einer technischen Lösung, bestehend aus Monoethanolamin und 5 Volumenanteilen in % an Diethanolamin, in einem Gefäß mit Rückflußkühler ausgekocht. Nach 1 h Rückflußerhitzung ist das Spinn- und eine Schlitzdüsenpaket von Polymerresten befreit. Die Teile werden anschließend analog Beispiel 1 weiter gereinigt.

Beispiel 5

Die mit Polyesteramid verunreinigten Düsentile werden in einem Stahlautoklaven mit einem Überschuß an Reinigungslösung, die aus einer sec.-Butanolösung mit 5 bis 10 Volumenanteilen in % an Monoethanolamin besteht, 1 h auf 200°C erhitzt. Die Teile sind in einem Einhängerkorb deponiert. Die von den Polymerresten befreiten Teile sind anschließend durch Abspülen mit Wasser oder Lösungsmitteln zu säubern.

Beispiel 6

Analog Beispiel 5 wird eine Reinigungslösung, die aus einer wäßrigen, 5 Volumenanteilen in %, Monoethanolaminlösung besteht, verwendet.

Mit dem vorgeschlagenen Verfahren wurden Reaktionsgefäße und Teile von Anlagen von Polyestern, Copolyestern, Polyesteramiden, Polyurethanen oder Polycarbonaten befreit. Analog werden Gemische dieser Substanzklassen entfernt. Durch Verwendung der genannten Mittel ist eine Reinigung von Polymerrückständen effektiver als bisher möglich. In einem Vergleichsversuch wurden 100 g Polyethylenterephthalat in 200 ml Ethylenglykol und 200 ml Ethanolamin unter Rückfluß erhitzt. Während nach 1,5 h das Polyethylenterephthalat in Ethanolamin klar gelöst war, waren nach 30 h in Ethylenglykol die Granulatkörner nur angelöst.