



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113677656 B

(45) 授权公告日 2024. 10. 29

(21) 申请号 202080027711.1

(22) 申请日 2020.04.06

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113677656 A

(43) 申请公布日 2021.11.19

(30) 优先权数据
19169215.1 2019.04.15 EP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2021.10.09

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2020/059789 2020.04.06

(87) PCT国际申请的公布数据
W02020/212186 DE 2020.10.22

(73) 专利权人 朗盛德国有限责任公司
地址 德国科隆

(72) 发明人 米夏埃尔·维特
德特勒夫·约阿希米

(74) 专利代理机构 北京康信知识产权代理有限公司 11240
专利代理师 杜兆东

(51) Int.Cl.
C07D 201/12 (2006.01)
C07C 51/09 (2006.01)
C08J 11/14 (2006.01)
C08J 11/24 (2006.01)
C10B 53/07 (2006.01)

(56) 对比文件
JP 2000037726 A, 2000.02.08
审查员 郝鹏

权利要求书1页 说明书11页

(54) 发明名称
用于回收利用玻璃纤维增强塑料的方法

(57) 摘要
本发明涉及一种用于回收利用玻璃纤维增强的塑料,特别是基于聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯或聚对苯二甲酸乙二酯的塑料以从聚合物获得单体和回收用于玻璃纤维的玻璃的方法。

1. 一种用于回收利用玻璃纤维增强塑料的方法,其特征在于,

a) 使按重量计至少50%且最高达80%的玻璃纤维增强塑料的聚合物基质解聚,移出由使所述聚合物基质解聚产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,其中所述对于回收有问题的成分包括UV稳定剂、热稳定剂、 γ 射线稳定剂、抗静电剂、弹性体改性剂、流动促进剂、脱模剂、阻燃剂、乳化剂、成核剂、增塑剂、润滑剂、染料、颜料或用于增加导电性的添加剂,

b) 利用在过程步骤a)结束时在所述剩余残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化所述剩余残余物中的所述玻璃基组分,生成玻璃熔体并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除所述剩余残余物中的有机成分,以及

c) 分离所述玻璃熔体用于进一步加工,

条件是所述裂解产物是 ϵ -己内酰胺且回收物塑料是聚酰胺6,其中,将待用于过程步骤a)中的玻璃纤维增强塑料加热并在添加添加剂之后在没有空气的情况下经受热解裂解。

2. 如权利要求1所述的方法,其特征在于,待用于过程步骤a)中的玻璃纤维增强塑料的组分以相似类型的方式预先收集并且以相似类型的方式在过程步骤a)中使用。

3. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,待用于过程步骤a)中的玻璃纤维增强塑料的组分以相同类型的方式预先收集并且以相同类型的方式在过程步骤a)中使用。

4. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在用于所述解聚之前,将待用于过程步骤a)中的玻璃纤维增强塑料的组分粉碎成小片。

5. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在所述解聚之前,使待用于过程步骤a)中的玻璃纤维增强塑料经受清洁。

6. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在过程步骤a)期间或之后,通过减压蒸馏出裂解产物。

7. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,将通过聚合物链的裂解在过程步骤a)中产生的玻璃纤维增强塑料基质聚合物的裂解产物提供给随后的再聚合以产生具有新材料特征的回收物塑料。

8. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,通过聚合物链的裂解在过程步骤a)中产生的玻璃纤维增强塑料基质聚合物的裂解产物至少部分地还在过程步骤b)中用作燃烧操作的燃料。

9. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,利用剩余的按重量计至少20%的有机材料,在过程步骤b)的燃烧过程中将留在玻璃成分上的杂质、添加剂和分解产物从玻璃增强物/玻璃熔体去除。

10. 如权利要求9所述的方法,其特征在于,使用剩余的按重量计至少20%的有机材料,留在玻璃成分上的杂质、添加剂和分解产物通过氧化转化为 CO_2 。

11. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,在过程步骤b)中提供额外的能量。

12. 如权利要求11所述的方法,其特征在于,借助于气体燃烧器提供额外的能量。

13. 如权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述解聚在至少一种碱性催化剂存在下在 $<350^\circ\text{C}$ 的温度下进行。

用于回收利用玻璃纤维增强塑料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种用于回收利用玻璃纤维增强的塑料,特别是基于聚酰胺、聚对苯二甲酸丁二酯或聚对苯二甲酸乙二酯的塑料以回收聚合物的单体和用于玻璃纤维的玻璃二者的方法。

背景技术

[0002] 现代,高回弹复合塑料如今通常是基于玻璃纤维增强的热塑性塑料、特别是基于对苯二甲酸的聚酰胺或聚酯。科隆的朗盛德国有限责任公司(LANXESS Deutschland GmbH, Cologne)以商品名 **Durethan®** 和 **Pocan®** 销售具有短切玻璃纤维增强物的塑料球粒材料并且以商品名 **TEPEX®** 销售连续纤维增强的半成品/复合材料。在销售的球粒材料中,玻璃纤维增强物的质量分数典型地是在按重量计从5%至80%的范围内。

[0003] 与没有填充剂或增强剂的塑料部件相比,玻璃基填充剂和增强剂(特别是呈纤维的形式)在强度、韧性和刚度方面实现了相当大的改善。近年来,这使得许多金属基结构被玻璃纤维增强的塑料(GRP)所取代,特别是在汽车制造中。

[0004] 现在,额外的热稳定添加剂甚至使得在经受高热应力的区域中使用GRP,这对于没有用这些添加剂稳定的纯聚合物来说是不可能的,特别是在机动车辆发动机舱领域。

[0005] 如今,基于GRP的部件在整个运输领域实现了有成本效益的轻型结构。在机动车辆中实现的重量减少使得显著减少能量消耗(燃料或电能)。

[0006] 然而,在使用周期结束时(在机动车辆的情况下其以被送往汽车回收厂而结束),基于GRP的部件对回收操作提出了非常高的要求,特别当意图是替换由相同物质构成的新材料时。这更加适用于GRP部件,这些部件必须为目标应用进行高度添加以避免或减少使用期间的降级。在本发明的上下文中,降级应理解为意指机械特性水平的劣化,特别是由于(基质)聚合物的分子链的裂解。

[0007] 杂质对基于GRP的塑料回收物的品质等级也起着重要的作用。当回收物被用于生产相同产品或用于其他要求苛刻的应用时,机械回收对待回收的塑料废弃物提出特别高的要求。机械回收仅使用物理方法。物理方法包括例如洗涤、干燥、粉碎、熔化、混配、熔体过滤和再造粒。当然,存在其中塑料废弃物可以经由物理方法回收为良好品质回收物的实例。通常需要以下先决条件:

[0008] 由GRP制造的部件必须以相同类型的方式收集,污染程度应该是低的,在使用周期期间没有发生显著的聚合物降解,并且此外在整个使用周期的过程中应该只有非常少的外来物质被聚合物基质所吸收,例如特种油及其添加物,例如在用于例如汽车或卡车的发动机和变速器油盘的情况下,或者在冷却回路部件(如冷却剂储存器)情况下的冷却剂。此类基于塑料的回收物材料可以使用常规注塑机被再用于生产新的部件。

[0009] 然而,已经发现只有在极罕见的情况下,使用纯物理方法的机械回收才产生与最初的新产品相等的品质等级。

[0010] 以下是GRP的恶化方面,这些方面促进降级并且因此阻碍了机械回收,特别是经由

纯物理方法：

[0011] -在混配期间,高含量的短切玻璃纤维阻止了熔体过滤器的使用,尤其是在分离杂质的连续清洁和排出对在未填充的热塑性塑料的机械回收中获得的回收物的品质改善起着决定性作用的情况下。

[0012] -在混配期间,优选在其中典型使用常规的同向旋转双螺杆挤出机的情况下,玻璃纤维被机械地缩短,这种效果对GRP/化合物/复合材料的强度和韧性有直接的不利影响。

[0013] -添加剂、特别是阻燃剂或热稳定剂,在GRP的使用周期期间经受改变,特别是在高持续使用温度下。然而,此类添加剂的降解产物留在机械回收回路中并且因此在GRP回收物中。

[0014] 当然,有多种提议在GRP的机械回收中使用物理方法来抵制降级。例如,可以通过随后添加较长的纤维来补偿回收物中纤维长度减小的影响。然而,这种方法自然不适用于连续纤维增强的复合材料,并且因此仅限于短切玻璃纤维增强的GRP。

[0015] 然而,聚合物降解也可以经由针对性添加、特别是经由化学活性链延伸以多种方式加以抵消。

[0016] 然而,必须注意的是降级是GRP的机械回收中的基本问题,且不可能将GRP通过使用-回收回路反复运行而对品质和产品特性,特别是在韧性、强度、刚度、蠕变、耐热性等方面没有明显的影响。

[0017] 如所提及的,再混配减小了纤维长度。通常也不可能直接将短切玻璃纤维从在熔融状态下是高粘性的(基质)聚合物中移出并且由此将纤维与聚合物基质分离。

[0018] 将纤维与基质分离、任选地使它们经受进一步的清洁并将它们准备用作回收物纤维的高成本和复杂性最终也必须与新玻璃纤维的低成本相比较。

[0019] 所有三个原因解释了为什么来自使用后的GRP材料的玻璃纤维迄今为止仅很少被回收并被再用作填充剂或增强剂。

[0020] WO 2017 007965A1描述了一种用于使未增强的聚对苯二甲酸乙二醇酯解聚以由其获得对苯二甲酸和乙二醇的方法。为此目的,将聚合物添加到使聚合物溶胀的非极性溶剂与裂解酯官能团的试剂的混合物中并解聚。WO 2017 007965A1没有详细说明填充剂或增强剂、特别是玻璃纤维的回收。

[0021] EP 3 023 478 A2披露了一种使得能够尤其是在碳纤维复合塑料的情况下回收纤维的方法。该方法包括首先在400°C-600°C下在主反应器中热解复合塑料的聚合物基质。洗涤剩余的纤维残余物和烟灰残余物,由此使纤维吸附水。随后将湿的残余物返回到主反应器中,其中在350°C-400°C的氧化条件下清洁纤维。在热解期间在第一步骤中形成的裂解产物没有经受材料回收而是被转移至第二反应器中,在其中使用热等离子体在最高达15 000°C下中和毒性裂解产物。

[0022] JP 2000034363 A描述了一种用于解聚短切玻璃纤维增强的聚酰胺6复合塑料的方法,其中首先使聚合物基质在280°C左右的温度解聚并且然后将整个反应混合物添加到水中并且将通过解聚获得的己内酰胺-即聚酰胺6的单体结构单元-溶解在水中。由于己内酰胺水溶液的粘度显著较低,经常是仅1-100mPa·s,玻璃纤维可以从连续的水相中移出并洗涤。

[0023] JP 2000034363 A的方法的缺点是耗能的蒸馏以从稀的己内酰胺水溶液获得高纯

度的己内酰胺。此外,JP 2000034363 A中分离和洗涤的玻璃纤维的再利用也不是没有问题。由于在加工中发生纤维长度缩短,来自JP2000034363A的移出和洗涤的玻璃纤维不再达到与使用新玻璃纤维相同的增强效果。此外,如今复合塑料含有大量的留在纤维上且不能完全用水洗掉的添加剂。在这些情况下,根据JP 2000034363 A的方法于是也没有提供高品质的回收物纤维。

[0024] 最后,为了最佳功能,玻璃基增强纤维要求玻璃纤维表面与聚合物基质具有良好的相容性,这典型地是经由定制的表面涂层(也称为胶料(size))来实现的。向如根据JP 2000034363 A获得的干燥的、回收的玻璃纤维团聚物施加合适的胶料被证明是不可能的。经水性胶料处理的纤维团聚物不能在干燥后再分离和处于可进料的形式。在任何情况下,使用JP 2000034363A中所述的方法都无法获得新玻璃纤维的品质。

[0025] JP 2000037726 A还描述了一种用于在回收基于聚酰胺6(PA6)的复合塑料时移出玻璃纤维(在此为短切玻璃纤维)的方法。JP 2000037726 A包括首先使PA6聚合物基质解聚并且由此将其与玻璃纤维分离。JP 2000037726A此外描述了原则上还可能通过在解聚结束时,通过加热至400°C-700°C通过热解分解将留在纤维上的用作基质聚合物的PA6的残余成分转化为气态成分来回收玻璃纤维。热解所需的温度必须从外部来源提供给该方法。JP 2000037726 A最后描述了随后将以该方式“清洁的”纤维加热至高于其熔化温度的温度的选择。用于熔化玻璃纤维的这种能量也必须由外部来源提供。

[0026] JP 2000034363 A和JP 2000037726 A都没有涉及塑料中额外使用的添加剂的基本问题、其降解产物或将其从洗涤水或热解产物中去除。然而,后者是必要的以防止这些往往干扰环境的物质进入环境。

[0027] 本发明解决的问题

[0028] 从以上所述的现有技术开始,本发明解决的问题是提供一种用于回收利用GRP、优选基于聚酰胺6、基于聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)和基于聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的GRP而不使用(洗涤)水来清洁玻璃纤维的方法,通过该方法不仅以其单体形式的(基质)聚合物而且以适用于玻璃纤维生产的玻璃形式的玻璃纤维可以被回收并且在聚合过程/玻璃纤维生产过程中被加工为新品品质的聚合物/玻璃纤维。同时,添加剂应从回收回路中有效排放且对环境没有不利的影响,并且该方法对于大型工业规模应用是足够经济的,也是经济上可行的。

[0029] 已经出人意料地发现,相比于上述现有技术的传授内容,能够由使用后的GRP材料,特别是由基于PA6、PET或PBT的玻璃纤维增强的热塑性塑料生产新品品质的玻璃纤维,同时还通过解聚移出大部分的聚合物基质,该聚合物基质可以被重建以得到相同的原始聚合物。

发明内容

[0030] 该问题的解决方案和由此本发明的主题是一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0031] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0032] b) 利用在方法步骤a) 结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分。

[0033] 因此,在方法步骤a) 中,聚合物基质/其裂解产物没有定量地从玻璃纤维中移出。

[0034] 根据本发明,“有问题的成分”特别是杂质和用于GRP的原始预期用途的添加剂。

[0035] 根据本发明,对于GRP的回收有问题的成分优选是功能添加剂,特别是UV稳定剂、热稳定剂、 γ 射线稳定剂、抗静电剂、弹性体改性剂、流动促进剂、脱模剂、阻燃剂、乳化剂、成核剂、增塑剂、润滑剂、染料、颜料或用于增加导电性的添加剂。例如,这些和另外的添加剂描述在 **Gächter, Müller, Kunststoff-Additive** [塑料添加剂], 第3版, 汗泽尔出版社 (Hanser-Verlag), 慕尼黑, 维也纳, 1989 和 **Plastics Additives Handbook** [塑料添加剂手册], 第5版, 汗泽尔出版社, 慕尼黑, 2001 中。在本发明的上下文中, 杂质优选是添加剂和杂质的降解产物, 特别是灰尘、土壤、呈铁锈形式的铁氧化物或已经渗透到聚合物基质中或粘附到其上的外来物质。

[0036] 因此,根据本发明的方法由两个单独的过程组成,其中最初用于生产GRP的组分一方面被分离为单体和裂解产物,另一方面被分离为玻璃熔体。

[0037] 根据本发明的方法还使得能够去除对于回收有问题的成分,特别是杂质,并且因此产生具有新材料特征的回收物。

[0038] 根据本发明的方法的特征是当GRP所基于的(基质)聚合物是由作为裂解产物产生的单体再合成时,即使通过反复的使用-回收循环运行也没有造成所述聚合物的产物品质的实质性损害。在根据本发明的方法中,将聚合物基质/待回收的(基质)聚合物回收至按重量计大于50%至按重量计约80%的程度。

[0039] 为清楚起见,应注意本发明的范围涵盖一般意义上或在优选范围内的以任何希望的组合的所有报告的定义和参数。这不仅适用于物质参数而且也适用于如在本发明的上下文中所述的任何形式的用途和方法。除非另外指出,否则所列举的标准应理解为意指在申请日有效的版本。除非另外指出,否则所报告的百分比是重量百分比。在本发明的上下文中,术语(基质)聚合物和聚合物基质具有相同的定义,其中术语聚合物基质的焦点/重点是在基质上而在术语(基质)聚合物中,重点是在聚合物上。

[0040] 根据Kunststoffe.de, “Begriffsdefinitionen für das werkstoffliche Recycling”, 摘自W.Hellerich, G.Harsch, E.Baur, Werkstoff-Führer Kunststoffe 10/2010, 第55页:

[0041] <https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html>

[0042] 回收物是涵盖性术语,其是指具有限定特性的模制材料/加工塑料。在许多情况下,将回收物与新材料混合。回收物在其历史上已经经历了制造过程。不认为通过加工(即通过制造过程)由两种或更多种塑料生产的母料或共混物是回收物。

[0043] 本发明优选涉及一种方法,其中将待用于方法步骤a) 的GRP加热并任选地在添加催化剂或解聚促进助剂之后使GRP的聚合物基质在没有空气的情况下经受裂解。

[0044] 因此,本发明涉及一种方法,其中在方法步骤a) 期间或之后,通过减压蒸馏出裂解产物和/或添加的助剂,特别是水解或溶剂分解液体。

[0045] 本发明优选涉及一种用于回收利用GRP的方法,其中在方法步骤a)中,使按重量计至少50%的聚合物基质解聚。

[0046] 本发明特别优选涉及一种用于回收利用GRP的方法,其中在方法步骤a)中,使按重量计至少50%且按重量计至多80%的聚合物基质解聚。

[0047] 在其中方法步骤b)不是在用于玻璃生产的炉中进行的情况下,方法步骤b)之后是进一步的方法步骤c),其是移出玻璃熔体用于进一步加工。

[0048] 方法步骤a)

[0049] 方法步骤a)中的解聚优选是在添加助剂或催化剂以促进解聚的情况下进行。促进(基质)聚合物的解聚的优选的催化剂是碱或酸或其盐。无机碱或无机酸或其盐是特别优选的。非常特别优选的是使用氢氧化钙、碳酸钙、碳酸钠、碳酸钾或磷酸。在每种情况下基于方法步骤a)中总共引入的聚合物基质,促进(基质)聚合物的解聚的这些催化剂以范围为按重量计从0.1%至20%的浓度、优选以范围为按重量计从0.5%至10%、特别优选以范围为按重量计从1%至7%的浓度使用。

[0050] 待用于根据本发明的方法中的GRP的聚合物基质优选基本上含有来自下组的至少一种聚合物:聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)或PET和PBT的共聚物。基本上优选应理解为意指基于方法步骤a)中引入的聚合物基质按重量计至少70%的程度。

[0051] 待用于根据本发明的方法中的GRP的聚合物基质优选基本上含有聚酰胺6(PA6)、聚酰胺66(PA66)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)或PBT和PET的共聚物。

[0052] 待用于根据本发明的方法中的GRP的聚合物基质优选基本上含有聚酰胺6(PA6)或聚酰胺66(PA66)。

[0053] 待用于根据本发明的方法中的GRP的聚合物基质优选基本上含有聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)或PBT和PET的共聚物。

[0054] 在PA6的情况下, ϵ -己内酰胺在方法步骤a)中作为解聚产物获得。方法步骤a)中的解聚优选地使得能够由PA6回收按重量计50%至80%的最初用于其生产的 ϵ -己内酰胺。

[0055] 在进行本发明的研究的上下文中,发现在方法步骤a)中进行的基于玻璃纤维增强的PA6的GRP的解聚开始时,实现了高的分解率并且在裂解产物中观察到很少的外来物质。根据本发明,在方法步骤a)中进行的PA6的解聚中优选的裂解产物是 ϵ -己内酰胺。碳酸钾或碳酸钠特别导致 ϵ -己内酰胺的高产率。

[0056] 在用于解聚之前,将待用于方法步骤a)中的GRP组分优选以相似类型的方式收集并且也以相似类型的方式在方法步骤a)中使用。相似类型应理解为意指待加工的塑料在其基础聚合物方面是相同的,但在具体特性上彼此不同,例如阻燃添加剂。参见:Kunststoffe.de,“Begriffsdefinitionen für das werkstoffliche Recycling”,摘自W.Hellerich,G.Harsch,E.Baur,Werkstoff-Führer Kunststoffe 10/2010,第55页:

[0057] [https:](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0058] [//www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0059] 在用于解聚之前,待用于方法步骤a)中的GRP组分特别优选以相同类型的方式收

集并且也以相同类型的方式在方法步骤a)中使用,使得方法步骤a)中移出的裂解产物不需要经受任何昂贵和不方便的处理。

[0060] 在本发明的上下文中,相同类型应理解为意指任选地来自不同原料生产商的根据 DIN EN ISO 11469/VDA 260的相同牌号的塑料被加工。参见:Kunststoffe.de, “Begriffsdefinitionen für das werkstoffliche Recycling”,摘自W.Hellerich, G.Harsch,E.Baur,Werkstoff-Führer Kunststoffe10/2010,第55页:

[0061] [https:](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0062] [//www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0063] 在用于解聚之前,优选首先使待用于方法步骤a)中的GRP组分经受清洁以防止粘附的杂质被引入到方法步骤a)的热解中。

[0064] 在用于解聚之前,优选将待用于方法步骤a)中的GRP组分粉碎成小片以简化/加速(基质)聚合物的处理、可运输性和解聚。在本发明的上下文中,粉碎是任何破碎过程的代表,特别是机械破碎过程。对布置在根据本发明的方法步骤a)的上游的破碎过程进行了科学地研究,例如在项目Recycling von Polymeren aus Schredderfraktionen中,项目合作伙伴卡尔斯鲁尔(Karlsruhe)的UNISENSOR Sensorsysteme GmbH。来自于该项目的DE 10 2014 111871B1涉及一种用于从自由流动的基体材料的至少一个材料流中、优选从可回收塑料的块中分离一种或多种材料级分的装置和相应的方法。将DE 10 2014 111871B1中的内容全部结合到本申请中。

[0065] 在进一步优选的变体中,在方法步骤a)中的解聚之前,研磨粉碎的级分以提供具有小于<10mm、特别优选<5mm粒度的颗粒。在本上下文中使用的术语研磨材料(其是通过研磨塑料获得的)尤其优选具有不同和不规则的粒度(在从2至5mm的范围内)且可以含有灰尘级分。在此方面,参见:Kunststoffe.de, “Begriffsdefinitionen für das werkstoffliche Recycling”,摘自W.Hellerich,G.Harsch,E.Baur,Werkstoff-Führer Kunststoffe 10/2010,第55页:

[0066] [https:](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0067] [//www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html](https://www.kunststoffe.de/themen/basics/recycling/werkstoffliches-recycling/artikel/begriffsdefinitionen-fuer-das-werkstoffliche-recycling-1001597.html)

[0068] 在进一步优选的变体中,在方法步骤a)中的解聚之前,研磨粉碎的级分以提供具有小于<1mm粒度的粉末并且将该粉末与至少一种解聚促进助剂和/或催化剂混合。

[0069] 在一个实施例中,如果需要,在用于方法步骤a)中的解聚之前,由粉碎获得的级分(粉碎的级分)可以经受进一步的处理。可以优选使用额外的方法步骤将粘附在(基质)聚合物上的金属组分移出并单独回收。在这种情况下,优选使用磁力分离器或感应分离器。

[0070] 至少一种解聚促进催化剂和/或助剂的选择优选这样进行使得这些在方法步骤b)中经历无残余物的燃烧以提供能量或可以作为无机成分留在玻璃组分中并最终留在回收的玻璃中而不会对玻璃品质具有明显的影响。

[0071] 当在方法步骤a)中,按重量计至少20%的原始聚合物基质作为有机残余物剩余时

是优选的。将这剩余的按重量计至少20%的聚合物基质用于方法步骤b)中以便经由燃烧过程和产生的燃烧热来熔化玻璃基组分、优选玻璃纤维。

[0072] 当这同时释放有机杂质中的玻璃基组分时是优选的。当将基于容易且快速可解聚聚合物的GRP组分用于方法步骤a)中时是优选的。在本发明的上下文中,优选的容易且快速可解聚聚合物是聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚对苯二甲酸乙二酯(PET)或聚酰胺6(PA6)。

[0073] 在基于PA6的GRP部分的情况下,解聚优选是通过在没有氧气的情况下,特别优选在至少一种碱性催化剂的存在下在<350°C的温度下加热进行的;在这种情况下,可以将解聚称为热解。

[0074] 在待回收的基于PBT的GRP的情况下,方法步骤a)中的解聚优选是在水作为解聚促进剂的存在下进行的。基于PBT的GRP的解聚优选是在从240°C至350°C范围内的温度下进行的。这形成了对苯二甲酸和1,4-丁二醇/其脱水产物四氢呋喃。同样可以在醇作为助剂的存在下以溶剂分解形式进行解聚,这导致形成相应的酯。

[0075] 在待回收的基于PET的GRP的情况下,解聚优选是在水和/或醇的存在下在超过280°C的温度下进行的。

[0076] 优选地并且在一个实施例中,将通过聚合物链的裂解在方法步骤a)中产生的GRP(基质)聚合物的裂解产物(优选在任何必要的纯化之后,尤其是通过蒸馏)提供给随后的再聚合以产生具有新材料特征的回收物塑料。裂解产物的再聚合使得能够,尤其是在这些被称为单体的裂解产物的额外纯化之后,再生产相同的聚合物/相同的塑料、特别是生产基于回收物的新的GRP。这种方法变体优选用于以下情况中:其中GRP(基质)聚合物仅含有很少单体并且理想地仅一种单体,并且所获得的一种或多种单体通过建立在大型工业规模上的方法、优选通过蒸馏或精馏是可分离和可纯化的。

[0077] 通过根据本发明的方法尤其优选用于处理的GRP是基于作为(基质)聚合物的PA6的那些,其进而是基于作为单体的 ϵ -己内酰胺。

[0078] 任选地或在优选的实施例中,在再聚合以生产回收物塑料之前,将方法步骤a)中产生的单体/裂解产物送至大型工业规模的加工设备并传统地通过石化方法生产的单体一起纯化。在此同样,优选的大型工业规模的加工设备是蒸馏设备或精馏设备。

[0079] 优选地并且在另外的实施例中,通过聚合物链的裂解在方法步骤a)中产生的GRP(基质)聚合物的单体/裂解产物的部分还被用于方法步骤b)中的燃烧操作的额外的燃料。这种方法变体优选用于以下情况中:其中GRP(基质)聚合物由至少两种不同的单体构成或者聚合物基质由至少两种不同塑料的共混物组成或者没有相同类型的使用后塑料作为进料流。进料流是工艺工程中的既定术语。这是指反应物流入(进料)到方法中,在本案中,根据本发明的用于回收利用GRP的方法。

[0080] 解聚,取决于下面的(基质)聚合物的类型优选应理解为意指水解、溶剂分解或热解/热分解,可以在不同的工艺工程装置中进行。

[0081] 在添加合适的助剂/催化剂、特别是碱性催化剂之后,根据本发明待使用的GRP、特别是基于聚酰胺的GRP优选在没有氧气的情况下、优选在氮气气氛下直接加热(热解/热分解)。这优选使用间歇式反应器来完成,这些反应器通过时间上交错启动可以以准连续的方式为第二方法步骤b)提供材料。

[0082] 在其中(基质)聚合物(特别是PBT或PET)是在方法步骤a)中经由过热蒸汽或使用

醇解聚的情况下,优选使用高压釜。在暴露时间之后,挥发性组分被蒸馏出,优选在减压下,且剩余残余物被转移至方法步骤b)。

[0083] 方法步骤b)

[0084] 方法步骤b) 优选是在回转炉中进行的-参见U.Richers, Thermische Behandlung von **Abfällen in Drehrohröfen**, Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 卡尔斯鲁尔, 1995。

[0085] 当在方法步骤a) 中,按重量计不超过20%的原始(基质) 聚合物作为有机残余物剩余,其与玻璃基组分一起提供给方法步骤b) 时是优选的。这种有机残余物在方法步骤b) 中燃烧,其中燃烧热最初加热并最终熔化玻璃基组分。方法步骤b) 优选地在从1300°C+/-300°C范围内的温度下进行。

[0086] 通过燃烧剩余的有机材料,留在玻璃基组分上的杂质、添加剂和分解产物同时被去除。优选进行将有机杂质、添加剂和分解产物氧化为CO₂和水。

[0087] 当用于方法步骤b) 的全部能量是由引入到方法步骤b) 中的有机材料/残余物和玻璃基组分的燃烧产生时是优选的。

[0088] 然而,在一个实施例中,优选使用常规的气体燃烧器在方法步骤b) 中提供额外的能量。在优选的实施例中,这些提供有作为燃烧燃料的基于C₁-C₄-烃的气体燃料。优选使用天然气或生物气用于该目的。

[0089] 当有机材料/残余物或仍然存在于有机残余物中的聚合物的燃烧热不足以达到玻璃基组分的熔化温度和/或超过玻璃基组分在熔融状态下的通常停留时间直到进一步加工时,优选应该使用方法步骤b) 中的额外的能量提供。

[0090] 方法步骤b) 中的有机材料/残余物的燃烧优选是通过提供空气、空气-氧气混合物或纯氧气进行的。

[0091] 方法步骤b) 优选是在玻璃纤维生产设备的熔化区域中直接进行的,其中使用额外引入的空气/氧气燃烧有机材料/有机残余物。将方法步骤a) 中获得的残余物作为无机玻璃原料混合物的主进料流的侧流进料到玻璃纤维生产设备的炉的熔化区域中或任选地在破碎、特别是粉碎后作为固体提供给玻璃纤维生产设备的炉。固体进料可以单独进行或与玻璃原料混合物的主进料流混合进行。

[0092] 当方法步骤b) 是在邻近玻璃纤维生产设备的附近空间进行,并且由方法步骤b) 产生的玻璃熔体直接与玻璃纤维生产设备的玻璃熔体组合时是同样优选的。

[0093] 在其中GRP的玻璃基组分是玻璃纤维的情况下,方法步骤b) 中的燃烧操作还在玻璃纤维或胶料的表面上产生待经由燃烧气体氧化并排出(优选呈CO₂的形式)的杂质。

[0094] 来自所使用的GRP的聚合物基质的杂质或分解产物(其在方法步骤b) 中不能被氧化为CO₂) 优选经由燃烧气体排出。

[0095] 杂质、添加剂或其分解产物可以在方法步骤b) 中形成有害物质。优选将这些与产生的燃烧气体一起提供给废气净化,在废气净化中,有害物质被拦截以符合立法排放法规。

[0096] 尤其是在包含含溴或含磷添加剂残余物的(基质) 聚合物的燃烧是在方法步骤b) 中进行的情况下,原则上可能形成对人类和环境不希望的有毒副产物并且因此存在于燃烧气体中。然而,作为现代废气净化的结果,如今能够容易地将这些从废气中分离使得这些物质不进入环境中并符合立法排放规定。德国联邦排放控制法案(有关保护免受来自空气污

染、噪声、振动和类似事件的有害环境影响的法律) 尤其在其2019年4月12日的最新版本(BGB1 I p.432) 中规定了环境法_的重要分支并且是保护人类、动物、植物、土壤、水、大气和文化遗产不受不可量物侵害和排放的实践有关的规章制度。

[0097] 在方法步骤b) 的一个方法变体中,使粘附在玻璃基组分、优选玻璃纤维上的有机(基质) 聚合物初始地在升高的温度下热解并且然后将粘附在玻璃成分/玻璃纤维上的碳化残余物的燃烧热和产生的热解气体和/或热解油的燃烧热一起用于熔化玻璃成分/玻璃纤维。

[0098] 特别优选的是在根据本发明的方法中的熔化操作中的另一个点处引入方法步骤b) 中产生的热解气体。同样优选的是将热解气体与优选用于方法步骤b) 中的熔化操作的天然气直接混合。这种方法变体使得即使在方法步骤a) 中(基质) 聚合物完全解聚之后,仍然能够在方法步骤b) 中提供足够的燃烧热以熔化玻璃基组分、优选玻璃纤维,并且将其维持在熔化温度下直至进一步加工。

[0099] 在其中方法步骤b) 是在玻璃纤维生产设备的熔化区域中直接且立刻进行的情况下,优选的是将常规玻璃纤维添加剂,特别是 SiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 B_2O_3 、 CaO 引入到由方法步骤a) 产生的玻璃/基质残余物的组合物中。

[0100] 方法步骤c)

[0101] 如果方法步骤b) 未在玻璃生产炉内或其空间附近进行,则在方法步骤c) 中进行玻璃熔体的移出以进行随后进一步加工。

[0102] 当将方法步骤c) 中产生的玻璃熔体提供给玻璃纤维的生产或玻璃粉或玻璃球的生产时是优选的。当将方法步骤c) 中产生的玻璃组分提供给用于生产玻璃纤维的常规操作炉以便然后可用于再纺丝成玻璃纤维时是特别优选的。

[0103] 因为几乎所有的杂质在方法步骤a) 结束时都集中在有机残余物中并且在方法步骤b) 中经由随后的燃烧过程以燃烧气体的形式排出并且因此从玻璃成分中去除,所以根据本发明的方法使得能够生产高品质的玻璃熔体,进而,可以在进一步的加工步骤中由其生产高品质的玻璃回收物,特别是以玻璃纤维、磨碎玻璃或玻璃粉形式的玻璃回收物。

[0104] 在方法步骤a) 中的聚合物基质的解聚/热解达到按重量计不超过80%的原始GRP基质的程度的优选情况下,足够的有机材料留在玻璃成分上,该有机材料的燃烧提供足够的燃烧热以熔化GRP的玻璃基组分、优选玻璃纤维并将其提供给机械回收。使用原始(基质) 聚合物剩余的按重量计不超过20%的有机材料,在燃烧过程中将留在玻璃基组分上的杂质、添加剂和分解产物氧化为 CO_2 并由此去除。

具体实施方式

[0105] 本发明尤其涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0106] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0107] b) 利用在方法步骤a) 结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,前提是该聚合物基质是基于聚酰胺6 (PA6)、基于聚酰胺66 (PA66)、基于聚对苯二甲酸丁二酯

(PBT)或基于PBT和PET的共聚物。

[0108] 本发明尤其额外地涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0109] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0110] b) 利用在方法步骤a)结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,前提是该聚合物基质是基于聚酰胺6 (PA6) 或基于聚酰胺66 (PA66)、特别是PA6。

[0111] 本发明尤其还涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0112] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0113] b) 利用在方法步骤a)结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,前提是该聚合物基质是基于聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 或基于PBT和PET的共聚物。

[0114] 本发明尤其还涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0115] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0116] b) 利用在方法步骤a)结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,以及

[0117] c) 分离玻璃熔体用于进一步加工

[0118] 前提是该聚合物基质是基于聚酰胺6 (PA6)、基于聚酰胺66 (PA66)、基于聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 或基于PBT和PET的共聚物。

[0119] 本发明尤其进一步涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0120] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0121] b) 利用在方法步骤a)结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,以及

[0122] c) 分离玻璃熔体用于进一步加工

[0123] 前提是该聚合物基质是基于聚酰胺6 (PA6) 或基于聚酰胺66 (PA66)、特别是PA6。

[0124] 本发明尤其最后涉及一种用于回收利用GRP的方法,该方法是通过:

[0125] a) 使按重量计最高达80%的GRP的聚合物基质解聚,移出由该聚合物基质产生的裂解产物并在玻璃基组分、残余基质、单体、裂解产物和对于回收有问题的成分的混合物中富集剩余残余物,以及

[0126] b) 利用在方法步骤a)结束时该残余物中剩余的有机部分作为能源,通过使用其燃烧热来加热并熔化该玻璃基组分并且同时通过转化为气态燃烧产物来去除有机成分,以及

[0127] c) 分离玻璃熔体用于进一步加工

[0128] 前提是该聚合物基质是基于聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 或基于PBT和PET的共聚物。

[0129] 实例

[0130] 将150g由来自朗盛德国有限责任公司的Durethan®BKV30H2.0制成的粉碎的GRP在带有KPG搅拌器(叶片搅拌器和扭矩测量)的玻璃装置中,在500mL圆底烧瓶中在金属浴($T=320^{\circ}\text{C}$)中熔化。基于使用后的塑料,将5%碳酸钾作为精细粉末状的解聚催化剂而添加。

[0131] 熔化过程是静态进行的并且只是周期性地搅拌(大约是每5分钟),约2至3转。在约40分钟后完成150g粉碎的GRP的熔化。

[0132] 在12转/分钟(rpm)的缓慢搅拌下,内部压力以50毫巴阶梯降低到20至30毫巴,并观察到相当大的泡沫发展。

[0133] 聚酰胺6起始材料己内酰胺被转化为气态且使用热风鼓风机连续加热整个装置以便这种具有 68°C 熔点的单体不变成固态并在装置中造成堵塞。

[0134] 获得了表1中示出的己内酰胺的以下级分:

[0135] 表1

[0136]

烧瓶	持续时间 (min)	量 (g)
1	32	43.14
2	25	40.34
3	44	39.42
总和	101	82.90
产率		79%

[0137] 通过气相色谱仪分析了己内酰胺级分1至3。纯度从级分1至级分3下降但是在每种情况下均被证明适于通过水解聚合进行再聚合。这些级分中的己内酰胺比例是按重量超过99.5%。

[0138] 解聚后剩余的残余物被分成部分并转移到玻璃舟中,其在马弗炉中被纯氧包围,使用本生灯点燃并在没有添加进一步的热量的情况下燃烧。

[0139] 在燃烧过程结束时,将玻璃残余物分离,根据DIN 52331在 115°C 下干燥并均质化。然后使这些样品经受ICP-OES分析。

[0140] 除了测量到的CuO浓度(这是由于使用的Durethan®等级的热稳定性)外,与Durethan®BKV30H2.0中使用的玻璃纤维相比,玻璃残余物的玻璃组成没有明显的偏差。