NORGE

(12) **PATENT**

(19) NO (11) **312103** (13) B1

(51) Int Cl[7] C 08 J 11/08

Patentstyret

(21) Søknadsnr	19961827	(86) Int. inng. dag og søknadsnummer	
(22) Inng. dag	1996.05.06		
(24) Løpedag	1996.05.06	(85) Videreføringsdag	
(41) Alm. tilgj.	1996.11.11	(30) Prioritet	1995.05.08, US, 436078
(45) Meddelt dato	2002.03.18		

(71) Patenthaver Shell Internationale Research Maatschappij BV, Postbus 302, NL-2596 HR Haag, NL

(72) Oppfinner Thomas Fairchild Brownscombe, Houston, TX, US
Hoe Hin Chua, Houston, TX, US
Zaida Diaz, Houston, TX, US
Howard Lam-Ho Fong, Sugar Land, TX, US
Raymond Lawrence June, Houston, TX, US
Kevin Louis Rollick, Munroe Falls, OH, US
Thomas Carl Semple, Friendswood, TX, US
Mark Richard Tompkin, Massillon, OH, US

(74) Fullmektig Bryn & Aarflot AS, 0104 Oslo

(54) Benevnelse **Fremgangsmåte for gjenvinning av polyesterpolymer for en polymerblanding**

(56) Anførte publikasjoner DE 2626358, GB 1552880, GB 1500856

(57) Sammendrag

En fremgangsmåte for gjenvinning av polyesterpolymerer, spesielt polyetylentereftalat (PET), fra en resirkuleringsstrøm av blandede polymerer, typisk i form av beholdere for karbonsyreholdige alkoholfrie drikker, eller andre beholdere. Fremgangsmåten omfatter at (1) resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer bringes i kontakt med et løsningsmiddel som selektivt oppløser polyesteren, (2) det selektive løsningsmiddel som inneholder PET, separeres fra den blandede rest-polymer, (3) det selektive løsningsmiddel avkjøles under utfelling av polyesteren og (4) den derved gjenvunne polyester fraseparereres. Ved en foretrukket utførelsesform blir resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer vasket kjemisk etter vannvasking og før den kommer i kontakt med det selektive løsningsmiddel. Den gjenvunne polyester blandes fortrinnsvis med "ubrukt" polyester og bearbeides videre under øking av molekylvekten.

Denne oppfinnelse angår en fremgangsmåte for gjenvinning av polyesterpolymer fra en blandet resirkulert polymerstrøm som inneholder minst 35 vekt% polyesterpolymer, polyvinylklorid, og andre polymerer slik som polyetylen, polypropylen eller polystyren.

Det er blitt foreslått forskjellige metoder for resirkulering av PET, med eller uten andre polymerer. I kommersiell målestokk depolymeriseres PET vanligvis til oligomerer eller PET-monomerer som deretter anvendes som råmateriale ved fremstilling av resirkulert PET-harpiks. Slik depolymerisering tilveiebringer en måte til separering av PET fra andre polymerer. Det vil imidlertid være foretrukket å unngå bearbeidelsesomkostningene som er forbundet med depolymerisering og deretter gjen-polymerisering av PET-polymeren. Det er nå blitt funnet at PET kan gjenvinnes fra en resirkuleringsstrøm av blandede polymerer ved anvendelse av et løsningsmiddel som selektivt oppløser polyesterpolymeren mens polyesterpolymeren bevares som polymer, og hvor de andre polymerer som finnes i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, er hovedsakelig uløselige.

Den foreliggende oppfinnelse tilveiebringer følgelig en fremgangsmåte for gjenvinning av polyesterpolymer fra en blandet resirkulert polymerstrøm som inneholder minst 35 vekt-% polyesterpolymer, polyvinylklorid, og andre polymerer slik som polyetylen, polypropylen eller polystyren, omfattende

i) polymerblandingen bringes i kontakt med et kjemisk vaskeløsningsmiddel med et kokepunkt fra 50°C til 200°C og valgt fra ester, eter eller keton som inneholder fra 3 til 16 karbonatomer, hvor polyesterpolymerer oppløses til mindre enn 1 pph (del pr. hundre) og polyvinylklorid er minst delvis oppløselig, og de resulterende kontaminerte kjemiske vaskeløsningsmidlene separeres fra restproduktet av den blandede, resirkulerte polymerstrømmen;

ii) det polyesterholdige, selektive løsningsmiddel separeres fra det uløste residuum; og

iii) den derved gjenvunnede polyester skilles fra;

iv) den gjenværende blandede, polymer-resirkuleringsstrømmen bringes, ved forhøyet temperatur, i kontakt med et selektivt løsningsmiddel som selektivt oppløser polyesterpolymeren og i det vesentlige hindrer oppløsning av eventuell annen polymer tilstede i den blandede polymer-resirkuleringsstrømmen, for å danne en residuell spillstrøm, en separat polyolefinfase, og

en selektiv løsemiddel-løsning omfattende polyesterpolymeren oppløst i det selektive løsningsmiddel;

v) separering av den selektive løsemiddel-løsningen fra den separerte polyolefinfasen, og fra den residuelle spillstrømmen,

kjennetegnet ved at den blandede resirkulerte polymerstrømmen, ved en temperatur på mellom 140°C og 285°C, bringes i kontakt med et EC og DMP hvori polyesterpolymerene er løselige.

Ved en foretrukket utførelsesform av oppfinnelsen innføres et kjemisk vasketrinn etter standard-vannvaskingspreparingen, og før resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer bringes i kontakt med det selektive løsningsmiddel for polyester. Ved begge disse utførelsesformer blandes den gjenvunne polyester fortrinnsvis med en "ubrukt" polyester som er blitt fremstilt av standardmonomerer (f.eks. tereftalsyre og etylenglykol), og kombinasjonen bearbeides ytterligere for øking av molekylvekten av den. Den gjenvunne polyester kan alternativt bearbeides videre isolert under dannelse av et produkt med 100% innhold av resirkulert materiale.

Polyesterpolymerer innbefatter forskjellige kondensasjonspolymerer dannet ved kombinering av en dikarboksylsyre eller diester av denne og en toverdig alkohol eller glykol. Polyetylentereftalatet (PET) i resirkuleringsstrømmen består typisk av gjentatte enheter som er avledet fra tereftalsyre eller en diester av denne, og etylenglykol (1,2-etandiol). Det må imidlertid være klart at PET også kan modifiseres med små mengder av andre monomerer. Slikt modifisert PET kan inneholde små mengder gjentatte enheter som er avledet fra andre disyrer enn tereftalsyre og/eller glykoler i tillegg til etylenglykol. Det kan for eksempel anvendes små mengder av isoftalsyre eller en naftalen-dikarboksylsyre i disyrekomponenten som anvendes ved fremstilling av PET. PET som er blitt modifisert med en liten mengde av en diol som inneholder fra 3 til 8 karbonatomer, er også representativ for et slikt modifisert PET. Det kan for eksempel anvendes en liten mengde 1,4-butandiol eller cykloheksandimetanol i glykolkomponenten som anvendes ved fremstilling av det modifiserte PET. Normalt vil ikke mer enn ca. 15 vekt% av de gjentatte enheter i slikt modifisert PET bestå av disyrer (eller diestere) eller andre dioler enn en tereftalsyre og etylenglykol.

Andre polyestere innbefatter polypropylentereftalat (PPT), polybutylentereftalat (PBT), polyetylen-naftalat (PEN) og polybutylen-naftalat (PBN). PPT er avledet fra tereftalsyre eller en diester av denne, og propylenglykol (f.eks. 1,3-propandiol). PBT er avledet fra tereftalsyre eller en diester av denne og 1,4-butandiol. PEN er avledet fra en naftalendikarboksylsyre, så som 2,6-naftalendi-

karboksylsyre, eller en diester av denne, og etylenglykol. PBN er avledet fra en naftalendikarboksylsyre eller en diester av denne, og 1,4-butandiol. PET er den vanligste polyester som for tiden finnes i resirkuleringsstrømmen, og vil bli anvendt i det foreliggende som eksempel. Den foreliggende oppfinnelse er imidlertid anvendelig for, og er påtenkt å omfatte, forskjellige polyestere, alene eller i kombinasjon.

Resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer som oppsamles av kommersielle resirkuleringsfirmaer (ved gate-oppsamlinger o.s.v.), vil vanligvis ha PET-innhold i området fra 25 til 75 vekt%. Av økonomiske grunner er det ønskelig å øke konsentrasjonen av PET i denne strøm. Dette utføres typisk ved fysikalsk separering av ikke-PET-beholderne fra PET-flaskene. Dette kan utføres enten manuelt eller med automatisk utstyr. Eventuelt kan fargede PET-beholdere (f.eks. grønne flasker for karbonsyreholdige alkoholfrie drikker) sorteres ut av resirkuleringsanlegget, idet det blir tilbake en hovedsakelig klar PET-resirkuleringsstrøm. Flaskesortering vil typisk øke PET-innholdet i resirkuleringsstrømmen til mellom 65 og 90 vekt%, og er typisk begrenset av de fremmede materialer som anvendes til merkelapper, lokk og basisbegre i beholderen. PET i resirkulerings-tilførselsstrømmen vil vanligvis stamme fra PET som er formet til flasker, skåler og andre beholdere, men det kan også stamme fra andre artikler så som fibrer, formede folier, blærepakninger ("blister packs"), stropper og film. PET blir typisk knust eller malt til "flak" og fylles i en vannfylt beholder hvor mange fremmede plasttyper (høydensitets-polyetylen, polypropylen, ekspandert polystyren o.s.v.) vil flyte opp og lett kan fjernes. Ved kombinering av flaskeseparasjon og et enkelt synke/flytetrinn kan PET-fraksjonen lett konsentreres til 90 vekt% eller mer.

PET-flasker for drikker males typisk til flak som har et tverrsnittsareal på fra 10 til 150 mm^2, vanligvis fra 40 til 100 mm^2. Tykkelsen av flakene varierer med veggtykkelsen av flaskene som resirkuleres. PET kan inneholde katalysatordeaktivatorer, så som fosfater, og andre additiver, så som støtmodifiserende midler, bearbeidelses-hjelpemidler, fyllstoffer, pigmenter og fargestoffer (organiske og uorganiske), stabilisatorer for ultrafiolett lys samt anti-nedbrytningsmidler.

Gjenvinningsprossesen anvendes fortrinnsvis for en resirkuleringsstrøm av blandede polymerer, som inneholder en høy andel av PET, siden effektiviteten av prosessen øker med økende PET-innhold i resirkuleringsstrømmen. Én av fordelene ved den foreliggende oppfinnelse er imidlertid evnen til bearbeidelse av blandet polymer med PET-innhold som typisk er tilgjengelige fra resirkuleringsanlegg til rimelig pris. Den er derfor anvendbar for resirkuleringsstrømmer som inneholder så lite som 35 vekt% PET, og kan effektivt anvendes for resirkulering av strømmer som inneholder fra 50 vekt% PET, basert på den totale vekt av

resirkuleringsstrømmen. Det er foretrukket at resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer har et PET-innhold på minst 65 vekt%, spesielt fra 80 til 95 vekt% PET, basert på den totale vekt av resirkuleringsstrømmen. Resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer kan ha et PET-innhold så høyt som 100 vekt% PET, basert på den totale vekt av resirkuleringsstrømmen.

Det er foretrukket at resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer er blitt vasket med vann i resirkuleringsanlegget. Fargede PET-artikler kan medtas, men vil ha en virkning på fargen av PET som gjenvinnes ved prosessen. Det er følgelig foretrukket at resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer inneholder hovedsakelig klare polymerer. Skjønt det er ønskelig å få ikke-PET-polymerer fjernet i den utstrekning det er praktisk mulig, er én av fordelene med den foreliggende oppfinnelse at den kan tilpasses tilstedeværelse av andre polymerer (f.eks. etylen-vinylacetat, polyvinylklorid, polyetylen, polypropylen og polystyren) i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer.

Det er foretrukket at resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer vaskes kjemisk før den bringes i kontakt med det selektive løsningsmiddel for PET.

I det kjemiske vasketrinn bringes PET i kontakt med et kjemisk vaske-løsningsmiddel under fjerning av forskjellige forurensninger i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer. Slike forurensninger innbefatter for eksempel lim, sverte, toksiske materialer så som pesticider, og organoleptiske materialer. Det kjemiske vaske-løsningsmiddel kan også fjerne utvalgte ikke-PET-polymerer så som polyvinylklorid og polystyren fra resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer. Det kjemiske vaske-løsningsmiddel tjener dessuten til redusering av vanninnholdet, som også kan betraktes som en forurensning, i en resirkuleringsstrøm av blandede polymerer som er vasket med vann.

Det kjemiske vaske-løsningsmiddel ifølge oppfinnelsen er et løsningsmiddel som selektivt vil oppløse i det minste polyvinylklorid, og fortrinnsvis også polystyren, mens det ikke i noen betydelig grad oppløser, eller depolymeriserer, PET. Foretrukne kjemiske vaske-løsningsmidler oppløser mindre enn 1 del pr. hundre (pph) PET, målt som deler PET pr. hundre deler løsningsmiddel ved romtemperatur. Egnede kjemiske vaske-løsningsmidler kan i store trekk klassifiseres som moderat polare, oksygenerte hydrokarbonmaterialer som ikke vil depolymerisere PET og som generelt har kokepunkter på fra ca. 50 til ca. 200°C, slik at effektiv oppløsing av polyvinylklorid og/eller andre polymerer som finnes i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, muliggjøres. Slike oksygenerte hydrokarboner innbefatter estere, etere og ketoner med totalt fra 3 til 16 karbonatomer. Slike oksygenerte hydrokarboner kan være alifatiske eller sykliske, men er vanligvis

ikke-aromatiske. Når forbindelsene innbefatter alkylgrupper, inneholder slike alkylgrupper vanligvis fra 1 til 4 karbonatomer.

En foretrukket gruppe kjemiske vaske-løsningsmidler innbefatter metyletylketon, tetrahydrofuran, tetrahydropyran, cyklopentanon, alkyl-substituerte cyklopentanoner, heksanoner, heksandioner, heptandioner, oktandioner, alkylmalonater, dioldiacetater (f.eks. etylenglykoldiacetat, propandioldiacetat og butandioldiacetat), alkylsubstituert acetoacetat, 1,3-dioksan, 1,4-dioksan, 1,3-dioksolan, 2-metoksyetyleter, dietoksymetan, cykloheksanon, alkylsubstituerte cykloheksanoner, cykloheptanon, alkylsubstituerte cykloheptanoner, amylacetat, amylpropionat, mesityloksyd, dibutylftalat og dialkylformamid, som alle vil oppløse både polyvinylklorid og polystyren. Hvilke som helst av disse kjemiske løsningsmidler kan anvendes våte, i kombinasjon med vann. Det kan for eksempel anvendes en azeotrop blanding av tetrahydrofuran og vann som det kjemiske vaske-løsningsmiddel. Cykloheksanon, cykloheptanon, alkylsubstituerte cykloheksanoner, alkylsubstituerte cykloheptanoner, amylacetat, amylpropionat, dioldiacetater, dibutylftalat, heptandioner og mesityloksyd er spesielt egnet hvis polyolefiner er tilstede i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, siden disse løsningsmidler oppløser polyolefiner, i tillegg til at de oppløser polyvinylklorid og polystyren.

Det kjemiske vaske-løsningsmiddel bringes i kontakt med resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer i forhold på fra 0,5:1 til 10:1, fortrinnsvis fra 1:1 til 3:1, basert på vekten av kjemisk vaske-løsningsmiddel i forhold til blandet polymer. Det kjemiske vasketrinn kan utføres med én syklus som innbefatter at det kjemiske vaske-løsningsmiddel bringes i kontakt med den blandede polymer, eller det kan anvendes multiple vaskinger. Når det anvendes multiple vaskinger, er forholdet mellom løsningsmiddel og polymer lavere enn for en enkelt vasking og kan gi et renere produkt. Kontinuerlig vasking kan også anvendes, idet det fordres ytterligere reduksjon i mengden av vaske-løsningsmiddel pr. vektenhet polymer. Motstrøms-vasking er en annen egnet metode.

Det kjemiske vaske-løsningsmiddel kan anvendes ved omgivelsestemperaturer og under milde betingelser. For minimalisering av den fordrede kontakt-tid, er det vanligvis foretrukket å anvende det kjemiske vaske-løsningsmiddel ved forhøyede temperaturer, fortrinnsvis fra 50 til 200°C. Det kan fordres lavere temperaturer, avhengig av kokepunktet for det kjemiske vaske-løsningsmiddel. Når det for eksempel anvendes cykloheksanon, er det foretrukne temperaturområde fra 125 til 160°C. Den øvre temperaturgrense bestemmes av kokepunktet for det kjemiske vaske-løsningsmiddel og stabiliteten av polymerene, og bør ikke være så høy at polymerene dekomponeres. Lengden av kontakttiden som fordres for hovedsake-

lig oppløsning av polyvinylklorid og/eller andre polymerer som er tilstede, vil variere avhengig av løsningsmidlet og vasketemperaturen, men vil vanligvis være fra ca. 5 minutter til ca. 60 minutter.

Det kjemiske vasketrinn utføres fortrinnsvis ved eller nær atmosfæretrykk, skjønt høyere trykk kan anvendes. PET kan bringes i kontakt med det kjemiske vaske-løsningsmiddel ved hjelp av hvilken som helst vanlig metode og under anvendelse av vanlig utstyr for de anvendte driftsbetingelser. Det kjemiske vasketrinn utføres for eksempel ved blanding av PET og det kjemiske vaske-løsningsmiddel i en omrørt tankreaktor. Det resulterende forurensede kjemiske vaske-løsningsmiddel kan separeres fra rest-resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer ved tyngdekrafts-separasjon, filtrering, sikting, sentrifugering eller andre ekvivalente metoder.

Det er foretrukket å fjerne så mye av det kjemiske vaske-løsningsmiddel som praktisk mulig fra den kjemisk vaskede rest av blandet polymer, siden eventuelt medført kjemisk vaske-løsningsmiddel vil beholde forurensningene som fjernes fra den blandede polymer. En foretrukket metode for separering av det kjemiske vaske-løsningsmiddel fra resten av den blandede polymer innbefatter fjerning av det kjemiske vaske-løsningsmiddel ved tyngdekrafts-separasjon fulgt av erstatning med et annet løsningsmiddel, som kan være det selektive løsningsmiddel for PET.

I PET-oppløsningstrinnet bringes PET ved forhøyet temperatur i kontakt med det selektive løsningsmiddel, under dannelse av en løsningsmiddel-løsning inneholdende PET. Løsningsmidlet oppløser PET selektivt mens PET holdes i polymer-form, og eliminerer i det vesentlige oppløsning av de andre polymerer som er tilstede i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer. Størrelsen av PET-partiklene påvirker hastigheten for oppløsning av PET i det selektive løsningsmiddel (små partikler oppløses hurtigere enn større partikler på grunn av at større overflateareal eksponeres for løsningsmidlet). Agitering av PET-partiklene i det selektive løsningsmiddel vil øke hastigheten av oppløsningen av PET, og likeså øking av temperaturen i det selektive løsningsmiddel, så lenge temperaturen ikke er så høy at det bevirkes dekomponering i de tilstedeværende polymerer.

Det selektive løsningsmiddel er et løsningsmiddel som selektivt oppløser PET uten at andre polymerer som kan være tilstede, så som polyetylen, polypropylen, polystyren og polyvinylklorid, oppløses i noen betydelig grad. En viss molekylvektreduksjon i PET kan finne sted, men PET holdes i polymerform. Molekylvektreduksjonen som finner sted i PET, tilpasses ved etterfølgende bearbeidelse under gjenoppbygging av molekylvekten.

Egnede selektive løsningsmidler kan i store trekk klassifiseres som moderat polare, aprotiske materialer som ikke depolymeriserer PET og har kokepunkter høyere enn 180°C, for å muliggjøre effektiv oppløsning av PET ved forhøyet temperatur. Foretrukne løsningsmidler oppløser mindre enn 1 pph (del pr. hundre) av andre polymerer som kan være tilstede i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, målt som deler av polymer som individuelt er oppløst i et gitt løsningsmiddel ved forhøyet temperatur (typisk 170-250°C). Slike løsningsmidler innbefatter dietylglutarat, dimetylsuksinat, dimetylsulfoksyd, difenylsulfon, fenol og sulfolan.

En foretrukket gruppe løsningsmidler innbefatter slike midler som anses som "naturlige" for polyesterpolymeren som gjenvinnes, noe som betyr at løsningsmidlet er, eller kan dekomponeres til å danne, råmaterialer som er egnet til fremstilling av PET og liknende polyesterpolymerer. Dikarboksylsyrer, så som tereftalsyre, og glykoler, så som etylenglykol, omfattes ikke av denne gruppe av løsningsmidler, siden disse materialer vil depolymerisere PET. Imidlertid omfattes diestere av dikarboksylsyrene, så som dimetyltereftalat, og etylenkarbonat, som vil dekomponeres under dannelse av etylenglykol og karbondioksyd ved utsettelse for vann, i denne gruppe av løsningsmidler. Spesifikt innbefatter en spesielt foretrukket gruppe av selektive løsningsmidler dialkyltereftalater, dialkylftalater, dialkylisoftalater, dialkylnaftalater og blandinger av disse, og alkylenkarbonater og blandinger av disse. Spesifikke eksempler på spesielt foretrukne selektive løsningsmidler innbefatter dimetyltereftalat, dimetylftalat, dietyltereftalat, dimetylisoftalat, dimetyl-2,6-naftalendikarboksylat og blandinger av disse, og etylenkarbonat, propylenkarbonat og blandinger av disse.

Skjønt disse foretrukne selektive løsningsmidler er karakterisert som ikke depolymeriserende, kan det finne sted en viss molekylvektreduksjon i PET samtidig med oppløsning i løsningsmidlet. Omfanget av molekylvektreduksjon som forekommer, kan reguleres ved omhyggelig utvelging av det selektive løsningsmiddel og ved minimalisering av mengden av forurensninger som finnes i det selektive løsningsmiddel. En del vann ventes å være tilstede i det selektive løsningsmiddel og/eller å bæres med avfallsstrømmen av de blandede polymerer, noe som vil resultere i en del hydrolyse og molekylvektreduksjon av PET-polymeren. Dessuten vil noen av de foretrukne selektive løsningsmidler, så som etylenkarbonat, kunne danne nedbrytnings-biprodukter, spesielt ved forhøyede temperaturer. Tilstedeværelse av etylenglykol (et nedbrytnings-biprodukt) i etylenkarbonat-løsningsmidlet vil også forårsake en molekylvektreduksjon i PET-polymeren. Dessuten kan andre glykoler være tilstede i etylenkarbonat eller de andre alkylenkarbonat-løsningsmidler. Diesterne ser ut til å være mindre utsatt for

dannelse av slike forurensninger, og disse gir høyere molekylvekt-opprettholdelse i det gjenvunne PET-produkt.

Tilstedeværelse av forurensninger i det selektive løsningsmiddel kan anvendes til regulering av molekylvekten eller grenseviskositeten for det gjenvunne PET-produkt. Hvis det for eksempel anvendes et alkylenkarbonat, så som etylenkarbonat, som det selektive løsningsmiddel, vil det inneholde en del forurensninger, så som vann og etylenglykol, som vil hydrolyseres og redusere molekylvekten av det gjenvunne PET-produkt. En del forurensninger, så som etylenglykol, kan dannes ved anvendelse av etylenkarbonatet under normale driftsbetingelser. Nivået av slike forurensninger kan reguleres eller opprettholdes (ved tilsetting eller fjerning av forurensningene fra det selektive løsningsmiddel) på nivåer som vil gi et gjenvunnet PET-produkt med en gitt molekylvekt eller grenseviskositet. Andre variabler så som PET-kontakttid med det selektive løsningsmiddel, og temperaturen i det selektive løsningsmiddel, vil også innvirke på det gjenvunne PET-produkt. Fagfolk på området vil være i stand til å justere digereringstiden, temperaturen og nivåene av forurensninger for oppnåelse av den ønskede molekylvekt eller grenseviskotitet for det gjenvunne PET-produkt, for muliggjøring av optimal anvendelse av PET-produktet ved senere bearbeidelse.

Minimalisering av tilstedeværelse av vann, etylenglykol og andre materialer som vil forårsake molekylvektreduksjon i PET-polymeren, er et alternativ, og kan oppnås ved anvendelse av forholdsvis rene løsningsmidler og ved maksimalisering av fjerning av vann fra PET etter vasking med vann. Når for eksempel etylenkarbonat anvendes som det selektive løsningsmiddel, er det foretrukket at etylenkarbonatet inneholder mindre enn 35 deler pr. million (ppm) vann og mindre enn 25 ppm etylenglykol. En foretrukket metode for redusering av forurensningene, så som vann, fra etylenkarbonat er ved anvendelse av zeolitt- eller molekylsikt-adsorpsjonsmidler. Skjønt det er ventet at det vil skje en viss molekylvektreduksjon i PET, opprettholdes polyesterpolymeren i polymerform. Polyesterpolymeren bør for eksempel inneholde minst 16 gjentatte enheter i polymerkjeden. Ett av de unike aspekter ved den foreliggende oppfinnelse er den fordelaktige anvendelse av det gjenvunne PET ved etterfølgende bearbeidelse for gjenoppbygging av molekylvekten av det.

Det er blitt funnet at de selektive løsningsmidler av aromatiske estere, så som dimetylftalat, gir en PET-polymer med høyere molekylvekt gjenvunnet etter oppløsning, på grunn av større molekylvekt-retensjon ved oppløsningstrinnet. Denne molekylvekt-retensjon er fordelaktig på den måte at det fordres mindre bearbeidelse for gjenoppbygging av molekylvekten i det resirkulerte PET-polymerprodukt.

Alkylenkarbonatene gir også en overraskende fordel. Skjønt molekylvekten for PET-polymeren som gjenvinnes etter oppløsning i det selektive løsningsmiddel, kan være lavere på grunn av tilstedeværelse av forurensninger som finnes i alkylenkarbonatene, angir molekylvektfordelingen for den gjenvunne PET-polymer en polydispersitet på ca. 2, hovedsakelig det samme som polydispersiteten for en ubrukt, smeltepolymerisert PET-polymer, selv når resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer har en polydispersitet som er større enn 2. Dette angir at PET-polymerene som finnes i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, er hovedsakelig ekvilibrert, med fraksjonene med høy og lav molekylvekt justert under tilveiebringelse av en polydispersitet på ca. 2. Hvis det er ønskelig å oppnå en gjenvunnet PET-polymer med en polydispersitet som er sammenliknbar med ubrukt polymer, er anvendelse av de selektive alkylenkarbonat-løsningsmidler foretrukket. Hvis det er foretrukket å opprettholde polydispersiteten av resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, er anvendelse av de selektive løsningsmidler av aromatiske estere foretrukket.

Mengden av selektivt løsningsmiddel som anvendes, bør være tilstrekkelig til oppløsing av PET innenfor et rimelig tidsrom. Det er hensiktsmessig at det selektive løsningsmiddel bringes i kontakt med resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer i forhold på fra 1:1 til 19:1, fortrinnsvis fra 1,5:1 til 9:1, spesielt fra 2:1 til 5:1, basert på den totale vekt av selektivt løsningsmiddel i forhold til PET som finnes i den blandede polymer.

Det selektive løsningsmiddel bringes i kontakt med resirkuleringsstrømmen av blandet polymer i tilstrekkelige mengder til dannelse av en selektiv løsningsmiddel-løsning som inneholder fra 5 til 50, fortrinnsvis fra 10 til 40 og spesielt mellom 15 og 35 vekt% PET.

Det selektive løsningsmiddel anvendes ved forhøyet temperatur, for sikring av effektiv oppløsning av PET. Det er hensiktsmessig at det selektive løsningsmiddel og PET bringes i kontakt med hverandre ved temperaturer på fra 140 til 285°C, fortrinnsvis fra 170 til 250°C, og mest foretrukket fra 200 til 230°C.

PET-oppløsningstrinnet utføres fortrinnsvis ved eller nær atmosfæretrykk, skjønt høyere trykk kan anvendes. PET kan bringes i kontakt med det selektive løsningsmiddel ved hjelp av hvilken som helst vanlig metode og under anvendelse av vanlig utstyr for de anvendte driftsbetingelser. PET-oppløsningstrinnet utføres for eksempel ved blanding av PET og det selektive løsningsmiddel i en omrørt tankreaktor. Det resulterende løsningsmiddel som inneholder PET, kan separeres fra residual-avfallsstrømmen ved filtrering, tyngdekraftsseparasjon eller på annen likeverdig måte og under anvendelse av vanlig utstyr.

Hvis ikke polyolefinene som finnes i resirkuleringsstrømmen av blandede polymerer, fjernes før oppløsing av PET, vil eventuelle tilstedeværende polyolefiner smelte og danne en væskefase atskilt fra det selektive løsningsmiddel for PET. Hvis PET inneholder innkapslede polyolefiner (f.eks. PET-skåler inneholdende en liten porsjon av et polyolefin), kan dessuten oppløsning av PET i det selektive løsningsmiddel frigjøre de innkapslede polyolefiner, noe som er et bidrag til polyolefinlaget. Dette polyolefinlag, som typisk flyter på toppen av løsningsmidlet, fjernes fra løsningsmidlet ved fase-separasjon, avskumming eller på annen likeverdig måte. Residual-avfallsstrømmen som det selektive løsningsmiddel separeres fra, inneholder aluminium, glass, steiner, cellulose, tremateriale, gummi o.s.v.

Det selektive løsningsmiddel som inneholder oppløst PET kan, etter separasjon fra rest-avfallsstrømmen og eventuelle tilstedeværende polyolefiner, separeres fra PET ved utfelling av PET som et fint pulver. Det selektive løsningsmiddel fjernes så fra PET, noe som resulterer i et gjenvunnet PET-produkt som kan bearbeides videre for øking av molekylvekten.

Som kjent for fagfolk på området, kan utfelling av PET bevirkes enten ved avkjøling av det selektive løsningsmiddel under redusering av løseligheten av PET i det selektive løsningsmiddel, eller ved tilsetting av et andre løsningsmiddel, omtalt som et ikke-løsningsmiddel, til det selektive løsningsmiddel, noe som resulterer i hurtig utfelling av PET som et fint pulver. US-patent 4 064 079 beskriver gjenvinning av PET ved temperatursvingnings-krystallisering, og G.B.-patent 1 201 523 beskriver gjenvinning av PET ved tilsetting av ikke-løsningsmiddel til et løsningsmiddel.

Ikke-løsningsmidler for PET kan velges ut fra en bred klasse av materialer. De er vanaligvis mindre polare enn de selektive løsningsmidler. Et annet kriterium for utvelgingen er at de bør ha lavere kokepunkt enn det selektive løsningsmiddel for å gjøre gjenvinning og resikulering lett. De bør også være løselige i det selektive løsningsmiddel i det ønskede område av driftsbetingelser. Et hensiktsmessig valg er å anvende det kjemiske vaske-løsningsmiddel for redusering av utstyret som er nødvendig for resirkulering av løsningsmiddel.

Utfelling av PET fra det selektive løsnsingsmiddel skjer nesten umiddelbart etter tilsetting av ikke-løsningsmidlet til det selektive løsningsmiddel og PET-blandingen. I tillegg til anvendelse av en bakblandingsbeholder ("back mixed vessel"), kan tallrike innretninger, så som fluidblandere, statiske blandere og høyskjærkrafts-pumper tjene til hurtig blanding av de to strømmer. Slike innretninger kan utføre fullstendig utfelling av PET fra det selektive løsningsmiddel som et fint pulver på under 30 sekunder. Denne utfelling kan skje i en ledning, noe som

minimaliserer behovet for beholdere med lang oppholdstid nedstrøms for blanderen.

Med hvilken som helst utfellingsmetode er det nødvendig at det fjernes betydelige mengder varme fra løsningsmiddel-løsningen. Dette kan utføres ved hjelp av en rekke metoder, hvorav to er beskrevet i det foreliggende. Ved den første metode sirkuleres oppslemningen av PET-pulveret og det selektive løsningsmiddel over eksternt avkjølte varmeoverføringsoverflater under fjerning av varme fra beholderen. Varmeoverføringsoverflatene avkjøles vanligvis med vann, skjønt andre medier, så som olje eller andre prosessstrømmer som fordrer varme, kan anvendes. Med denne driftsmåte blir det noen ganger betydelig groing på de avkjølte varmeoverføringsoverflater ved utfelling av PET-produktet, eller en blanding av PET-produkt og løsningsmiddel. Groingen kan i betydelig grad nedsette varmeoverføringshastigheter, noe som er uheldig for driften av utfelningsbeholderen.

Et annet valg når det gjelder fjerning av varme fra løsningsmiddel-løsningen, er anvendelse av tilbakeløpskjøling. Ved denne driftsmåte kan det anvendes en utfelningsbeholder, som kan drives ved manipulering av den indre temperatur og trykk i den, slik at den selektive løsningsmiddelblanding eller blandingen av ikke-løsningsmiddel pluss selektivt løsningsmiddel, koker under fjerning av varmen som er nødvendig for utfellingen av PET. Fordelen med tilbakeløpskjøling er at varmeoverføringsoverflatene ikke tilgros hurtig. Dette er fordi avkjølingen av PET-pulveroppslemningen utføres ved koking av den selektive løsningsmiddelblanding, eller blandingen av ikke-løsningsmiddel pluss selektivt løsningsmiddel, i utfelningsbeholderen. De eksternt avkjølte varmeoverføringsoverflater blir aldri eksponert for PET-oppslemningen, som har tendens til tilgroing av kjølige overflater.

Når det gjelder en tilbakeløps-avkjølt utfelningsanordning, kan det tilsettes et andre løsningsmiddel, kalt et tilbakeløps-løsningsmiddel, i beholderen for justering av kokepunktet for oppslemningen av PET-pulveret og det selektive løsningsmiddel på en gunstig måte. Dette kan utføres slik at vakuumdrift av utfelningsbeholderen ikke fordres for koking av den selektive løsningsmiddelblanding ved den ønskede utfelningstemperatur. Tilbakeløps-løsningsmidlet kan også virke som ikke-løsningsmiddel under understøtting av utfellingen av PET-pulveret fra det selektive løsningsmiddel. Bemerk at det vanligvis ikke er påkrevd at tilbakeløps-løsningsmidlet er løselig i det selektive løsningsmiddel, men det er påkrevd at tilbakeløps-løsningsmidlet ikke reagerer med det selektive løsningsmiddel. Det er hensiktsmessig å anvende det kjemiske vaske-løsningsmiddel som tilbakeløps-løsningsmiddel. For nedsettelse av viskositeten av PET-oppslem-

ningen kan det selektive løsningsmiddel, eller blandingen av ikke-løsningsmiddel og selektivt løsningsmiddel, eller blandingen av tilbakeløps-løsningsmiddel og selektivt løsningsmiddel, resirkuleres til utfelningsbeholderen for nedsettelse av faststoffkonsentrasjonen i utfelningsbeholderen. For anvendelse som viskositetsreduserende løsningsmiddel bør det resirkulerte tilbakeløps-løsningsmiddel- eller -ikke-løsningsmiddel-materiale være løselig i det selektive løsningsmiddel for tilveiebringelse av maksimal viskositetsreduksjon.

De ønskede områder av faststoffkonsentrasjoner i utfelningsbeholderen eller annen innretning som anvendes for utfelling av PET er vanligvis mindre enn områdene i PET-digereringsbeholderen. PET kan være tilstede i konsentrasjoner på fra 1 til 50, fortrinnsvis fra 5 til 30, særlig fra 5 til 15 vekt%.

For utfelling av PET fra det selektive løsningsmiddel, må løsningen som inneholder PET, avkjøles til en temperatur i området fra 60 til 170°C, fortrinnsvis mellom 60 og 140°C. Denne avkjøling utføres fortrinnsvis ved eller nær atmosfæretrykk, skjønt lavere eller høyere trykk kan anvendes.

Når dannelsen og utfellingen av PET-krystaller skjer innenfor et kort tidsrom, vil en atskilt utfelningsbeholder kunne være unødvendig, og mellomliggende rørledninger kan være tilstrekkelig til at utfelling av PET blir mulig. Det spesifikke utstyr som anvendes, vil for eksempel avhenge av den valgte metode for varmefjerning og tiden som er nødvendig for utfelling av PET.

Tidslengden som er nødvendig for utfelling av PET, vil variere, avhengig av hvor hurtig den selektive løsningsmiddel-løsning avkjøles, temperaturen som løsningen avkjøles til og den anvendte avkjølingsmetode. Et tidsrom på fra 1 minutt eller mindre til 1 time er typisk tilstrekkelig, og et tidsrom på fra 15 til 30 minutter er foretrukket. Det er selvfølgelig foretrukket å gjenvinne så mye PET som praktisk gjørlig ved anvendelse av de anvendte metoder.

Etter utfelling av PET-pulveret, kan PET separeres fra det selektive løsningsmiddel (eller blandingen av det selektive løsningsmiddel og ikke-løsningsmidlet eller blandingen av det selektive løsningsmiddel og tilbakeløps-løsningsmidlet) enten ved filtrering eller densitetsbaserte separasjonsmetoder. Hvis ikke PET-krystallene er agglomerert, er de vanligvis ganske små, med en diameter på ca. 20 μm eller mindre. På grunn av vanskeligheten ved effektiv gjenvinning av partikler med liten diameter ved sentrifugering, skjer gjenvinningen av PET fortrinnsvis ved filtrering. Et stort antall kontinuerlig- eller sats-filter-utformninger er tilgjengelig og kjent for fagfolk på området. Den mest foretrukne utformning er et roterende trommelfilter, så som slike som fremstilles av Bird Machine Co. Det roterende trommelfilter fjerner en tynn, selvfiltrerende kake fra løsningsmiddelblandingen som kan vaskes på trommelen i en kontinuerlig vaskesone.

Det er ønskelig å fjerne så mye av det høytkokende selektive løsningsmiddel som mulig for å gjøre de-volatilisering av PET-pulveret lettere. Det er også foretrukket å fjerne så mye som praktisk mulig av det selektive løsningsmiddel fra det gjenvunne PET-produkt, siden eventuelt iblandet eller innesluttet løsningsmiddel kan inneholde uønskede forurensninger eller forårsake problemer ved etterfølgende bearbeidelse. Det kan velges et egnet vaske-løsningsmiddel ved de samme generelle kriterier som anvendes til utvelging av et ikke-løsningsmiddel eller tilbakeløps-løsningsmiddel for utfelningsbeholderen. Det bør oppløse det selektive løsningsmiddel i det ønskede driftsområde, og det bør være mer flyktig for å gjøre resirkuleringen og gjenvinningen lett. De foretrukne løsningsmidler er slike som velges for de kjemiske vaske- og (eventuelt) tilbakeløpsavkjølings-løsningsmidler. Det selektive løsningsmiddel kan for eksempel fjernes fra PET ved tyngdekraftsseparasjon, fulgt av erstatning med et annet løsningsmiddel, som kan være det kjemiske vaske-løsningsmiddel.

Skjønt det er foretrukket å gjenvinne PET med en molekylvekt som er sammenliknbar med molekylvekten for PET i resirkulerings-polymerstrømmen, vil fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen vanligvis forårsake en viss molekylvektreduksjon i det gjenvunne PET-produkt. Det gjenvunne PET ifølge oppfinnelsen anvendes med fordel ved ytterligere bearbeidelse under økning av molekylvekten.

Ved en typisk PET-polymeriseringsprosess blir tereftalsyren (eller dimetyltereftalatet) og etylenglykol blandet og polymerisert i væske- eller smeltefase. Smeltefase-polymeriseringsprosessen innbefatter typisk en serie reaktorer hvor polymerens molekylvekt økes sekvensielt inntil PET når en grenseviskositet (GV) på fra ca. 0,4 til ca. 0,6 dl/g, ekvivalent med en antallsmidlere molekylvedkt på fra ca. 10 200 til ca. 18 600. På dette punkt blir smeltepolymeren for viskøs til ytterligere polymerisering i væsketilstand. Smeltepolymeren ekstruderes, avkjøles og dannes til pellet under dannelse av et amorft prepolymerprodukt. Denne prepolymer oppvarmes deretter under økning av krystalliniteten, og polymeriseres så ytterligere i fast tilstand til en GV på ca. 0,7 dl/g eller høyere, fortrinnsvis til en GV på ca. 0,8 dl/g eller høyere.

Det gjenvunne PET-produkt kan blandes med PET fremstilt ut fra typiske råmaterialer, for videre bearbeidelse. Det gjenvunne PET kan for eksempel tilsettes i en smeltefasepolymeriseringsreaktor som inneholder polymer med omtrent samme GV-område som for det gjenvunne PET. PET kan polymeriseres videre, eller ikke, i smeltefase. Hvis det gjenvunne PET har en GV som er sammenliknbar med smeltepolymeren som ekstruderes, kan det gjenvunne PET alternativt blandes med ubrukt PET før det kommer inn i ekstruderen, eller i ekstruderen. Det gjenvunne PET kan også blandes med ubrukt PET ved andre

smeltebearbeidelsesoperasjoner, så som en pelletiseringsinnretning eller en spinneinnretning ("spinarette") ved en fiberfremstillingsoperasjon.

Én av fordelene med blanding av det gjenvunne PET med ubrukt PET som ikke er tilveibrakt fra resirkulert PET, er at det letter fremstillingen av et PET-produkt som inneholder mindre enn 100% resirkulert PET. Kommersielt tilgjengelige PET-harpikser som inneholder resirkulert PET, inneholder for tiden mindre enn 50 vekt% resirkulert PET. Et innhold av resirkulert PET på fra ca. 15 til ca. 35 vekt% er typisk, og et innhold av resirkulert PET på ca. 25 vekt% er vanlig. Fremstilling av en PET-harpiks som inneholder 100% resirkulert PET, er teknisk mulig med den foreliggende oppfinnelse, og kan være egnet for en del anvendelser.

Molekylvekten for det resirkulerte, gjenvunne PET vil variere, avhengig av de anvendte løsningsmidler og driftsbetingelsene som anvendes ved fremgangsmåten ifølge oppfinnelsen. Det er ønskelig å oppnå et gjenvunnet PET-produkt som har en GV på fra ca. 0,2 til ca. 0,8 dl/g. Når det gjenvunne PET blandes med ubrukt polyester for etterfølgende bearbeidelse, har det gjenvunne PET fortrinnsvis en GV på fra ca. 0,2 til ca. 0,6 dl/g. Hvis det gjenvunne PET anvendes direkte uten etterfølgende bearbeidelse for øking av molekylvekten, er det vanligvis foretrukket at det gjenvunne PET har høyere GV, så som fra ca. 0,4 til ca. 0,8 dl/g. GV anvendes typisk som indikator for molekylvekten av polyesterpolymerer, men slike polymerer kan også karakteriseres ved antallsmidlere molekylvekt. Det er ønskelig å oppnå et resirkulert PET-produkt som har en antallsmidlere molekylvekt på fra ca. 3700 til ca. 30 000. Når det gjenvunne PET blandes med ubrukt polyester for etterfølgende bearbeidelse, har det gjenvunne PET fortrinnsvis en antallsmidlere molekylvekt på fra ca. 3700 til ca. 18 600. Når det gjenvunne PET anvendes ufortynnet, har det fortrinnsvis en antallsmidlere molekylvekt på fra ca. 10 200 til ca. 30 000.

GV er definert som grensen for fraksjonen (ln v)/C etter hvert som C, konsentrasjonen av polymeren i løsning, nærmer seg null, hvor v er den relative viskositet som måles for flere forskjellige polymerkonsentrasjoner i et gitt løsningsmiddel. Når det gjelder PET, anvendes det et blandet løsningsmiddelsystem på 60:40 fenol:tetrakloretan ved 30°C. Det kan anvendes forskjellige løsningsmiddelsystemer for andre polyesterpolymerer, avhengig av polyesterens molekylvekt.

Molekylvektfordelinger for PET-polymerene ble bestemt under anvendelse av gelgjennomtrengningskromatografi (GPC). PET-prøver for GPC-analyse ble tillaget ved oppløsing av PET i heksafluorisopropanol ved en konsentrasjon på 0,5-1,0 milligram PET pr. milliliter løsningsmiddel. I GPC-systemet ble det anvendt kolonner fylt med enten silika- eller styrendivinylbenzen-perler. GPC-systemet var

utstyrt med detektorer som ble kalibrert til kjente PET-standarder. Disse verdier ble så kalibrert igjen mot kjente PET-GV-standarder under beregning av verdiene angitt som antallsmidlere molekylvekt.

Fargen på det gjenvunne PET-produkt kan måles ved hjelp av forskjellige vanlige metoder, som forklart nedenfor. Forurensninger som finnes i selve PET-polymeren er, i tillegg til forurensninger som finnes i etterforbruks-PET-resirkuleringsstrømmen, en kilde til farge i det gjenvunne PET-produkt. Det er meget ønskelig at det gjenvunne PET-produkt er så hvitt som mulig, siden en eventuell tilstedeværende farge vil bli overført til slutt-PET-produktet. For fremstilling av for eksempel klare flasker, må PET være en fargeløs hvit polymer.

Hvitt lys, d.v.s. sollys, kan spaltes til sine komponentfarger ved at det ledes gjennom en prisme, eller ved anvendelse av et diffraksjonsgitter. Dette fargespektrum kan så kombineres på nytt under frembringelse av hvitt lys. I praksis er det mulig å gjenskape hvitt lys ved kombinering av bare tre utvalgte fargelys så som de tre hoved-fargelys - grønt, blått og rødt. Substanser som ser farget ut i transmittert lys (for eksempel et glass eller en flaske), ser slik ut på grunn av at det er absorberende lys i en komplementær del av spektret. En gjenstand som for eksempel ser gul ut, absorberer fiolett/blått lys. Additivblandings-fremgangsmåten kan også anvendes til frembringelse av de sekundære farger: grønt og rødt lys gir gult, rødt og blått gir magentarødt, og blått og grønt gir cyanfarge.

Den Internasjonale Belysningskommisjon (Commission Internationale de l'Eclairage, CIE) utviklet i 1931 standardisert metodologi for kvantifisering av farge ved anvendelse av trefargesyns-teorien. CIE definerte en standardmåler basert på data fra visuelle forsøk hvor observatør-personer avstemmet farge i spektret ved blandinger av de 3 primære lys. Innfallsvinkelen til netthinnen ble fastsatt til 2. Verdier med hensyn til spektral intensitet fra et definert standard-belysningsmiddel ble også fastsatt. Ut fra disse data opprettet CIE - X-, Y-, Z-Tristimulus-skalaen, som kan definere hvilken som helst farge med tre tall. X-, Y-, Z- Tristimulusskalaen ifølge CIE er nyttig ved bestemmelse dersom to farger svarer til hverandre under et gitt sett av betingelser, og kan vise hvorfor de ikke svarer til hverandre under forskjellige betingelser. Den er imidlertid ikke egnet ved kvantitative bestemmelser av fargeforskjeller på grunn av at den er ikke-lineær.

Forsøk på å modifisere CIE - X-, Y-, Z - fargesystemet for frembringelse av et mer ensartet fargeområde ("color space") begynte kort tid etter at det var publisert. En rekke fargesystemer er blitt foreslått og alminnelig anvendt, innbefattende CIE - L^*-, u^*-, v^*-skalaen, CIE L^*-, a^*-, b^*-skalaen, Hunter - L-, a-, b-skalaen og Gardner - R_d-, a-, b-skalaen. Alle er ikke-lineære transformasjoner av CIE - X-, Y-, Z - dataene til et fargeområde, og som sådanne kan hvert av dem omgjøres til de

andre. Hver skala er lik på den måte at den har en lyshetsskala (fra svart til hvitt) og to motsatte fargekoordinater, d.v.s. a eller a^*, som angir rødhet (negative verdier: grønnhet) og b eller b^*, som angir gulhet (negative verdier: blåhet). Total fargeforskjell (ΔE) og kromatisitetsforskjeller (ΔC) kan da beregnes som:

$$\Delta E = [\Delta(L)^2 + (\Delta a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

$$\Delta C = [\Delta(a)^2 + (\Delta b)^2]^{1/2}$$

Andre forhold for sammenlikning av farge er kjent for fagfolk på området. På grunn av behandlingen av data, variasjon når det gjelder utstyr, feil ved målinger o.s.v., viser det seg at undersøkelser med store eller meget små forskjeller ikke er konsekvente.

I tillegg til begrensningene nevnt ovenfor, kan prøvemålinger, særlig ved reflektans, påvirkes av form og størrelse av analytten. Dette gjelder særlig i polymerindustrien hvor prøver kan fås som pellet, terninger, målte resirkuleringsflak av forskjellige størrelser og former, pulver og forskjellig formede ferdige artikler. En ytterligere komplikasjon innenfor polyesterindustrien består i det faktum at prøven kan være amorf og klar, krystallinsk og opak, eller deformasjonskrystallisert ("strain crystallized") og klar. Det vil observeres betydelige variasjoner prøveformer imellom, særlig klare og opake.

Typiske råproduktbeskrivelser når det gjelder krystalliserte PET-pellet i polyesterindustrien fordrer lyshet målt som en minimums-R_d på 40 eller L^* på 69,5, og gulhet begrenset til en maksimal b på 2,0 eller b^* på 2,2.

Når det gjaldt dette arbeid, ble det gjort fargemålinger under anvendelse av enten HunterLab ColorQUEST Spectrocolorimeter Sphere eller Hunter Labscan 6000. Etter at den anbefalte standardiserings-fremgangsmåte er fulgt, plasseres det i begge tilfeller en prøve av flak eller pulver i prøveskålen og anbringes over prøveåpningen. Lysskjermen settes på plass for forhindring av at strålys i rommet kommer inn i detektoren, og målingen utføres. Prøveskålen tømmes og fylles på nytt, idet det tas minst 2 målinger til, og gjennomsnittet av verdiene beregnes ved hjelp av det tilknyttede datautstyr. Resultatene er utbytte enten som L^*, a^*, b^* eller R_d, a, b ved anvendelse av internt for-programmerte matematiske beregninger.

ColorQUEST Spectrocolorimeter Sphere kan også måle uklarhet i flasker, film eller plate. Uklarhet er et mål for den relative mengde lysspredning ved transmisjon gjennom et materiale. Det beregnes ut fra forholdet mellom diffust lys transmittert gjennom materialet og det totale lys transmittert i luft. En verdi på 0% uklarhet angir et fullstendig klart, transparent materiale, og en verdi på 100% uklarhet angir et opakt materiale. Etter standardisering av instrumentet, anbringes flasken eller annen prøve i holderen i uklarhetsmålingskammeret, og det utføres målinger som beskrevet av fabrikanten. Når det gjelder flasker, utføres det fire målinger,

idet flasken roteres mellom målingene for oppnåelse av et gjennomsnitt rundt hele omkretsen. Det utføres også multiple avlesninger for andre prøver, og gjennomsnittet beregnes for disse.

Avlesninger oppnådd etter R_d-, b - skalaen kan omdannes til L^*-, b^* - avlesninger under anvendelse av følgende likninger:

$$L^* = (24{,}99\ R_d)^{1/3}-16$$

$$b^* = 43{,}09 \left[R_d^{1/3} - \left(R_d - 1{,}4284 - \frac{b}{f} \right)^{1/3} \right], \text{ hvor}$$

$$f = \frac{0{,}51(105 + R_d}{5 + R_d}$$

Oppfinnelsen er ytterligere illustrert ved følgende eksempler, som ikke må oppfattes som begrensende for oppfinnelsen.

Eksempel 1

Malte klare etterforbruks-resirkulerings-(PCR)-flasker, som mottatt fra et resirkuleringsanlegg, ble vasket med et vektforhold mellom vann og flak på 3:1 og hånd-agitert i 10 minutter i en beholder med åpen topp ved ca. 80°C. En typisk prøve av det klare PCR-flak inneholder, skjønt det er meget variabelt, ca. 78 vekt% PET, 15 vekt% polyolefiner, 5 vekt% papir og ca. 2 vekt% av andre materialer. GV for PET som var tilstede i PET-granulatet, var ca. 0,76. Klornivået i PCR-flaket, bestemt ved røntgenfluorescens, var typisk 45-65 ppm. En liten mengde (ca. 1 vekt%) Oakite RC-23, en blanding av ioniske og ikke-ioniske overflateaktive midler, ble tilsatt til det avioniserte vaskevann for å hjelpe på vaskeprosessen. Ved slutten av vasketrinnet ble vaskevannet dekantert. Under dekanteringstrinnet ble en betydelig mengde flytende materiale uttømt med det dekanterte vaskevann. Det flytende materiale besto hovedsakelig av polyolefiner (flaskekorker og basisbegre) og papir (fra merkelapper o.s.v.). En liten mengde PET ble medført i det flytende materiale og gikk tapt. Den første vannvasking var lett misfarget av oppløst og suspendert organisk materiale fra PET-flaket. Den andre vannvasking ble utført uten noe overflateaktivt middel og fjernet ingen påvisbar farge fra PET-flaket. Den tjente hovedsakelig til erstatning av medført vaskevann fra den første vasking. De to vannvaskinger fjernet omtrent 90-95% av papiret og polyolefiner fra rå-PCR-flaket.

En 2 liters harpikskjel ble ifylt 250 g av det vaskede PCR-flak. For fjerning av eventuelt restvann, ble den vaskede flakprøve tørket over natten i en vakuumovn ved 150°C og et trykk på 98 kPa. Kjelen var utstyrt med varmekappe, toppkondensator, agitator og nitrogengjennomblåsningssystem. Kjelen ble så ifylt 1440 g etylenkarbonat (EC) som var blitt tørket til et vanninnhold på under 35 ppm ved nitrogenavdrivning ved 125°C. Vanninnholdet ble bestemt ved hjelp av Karl Fischer-titrering. Etylenglykol-innholdet i EC ble bestemt ved hjelp av gasskromatografi og var under 25 ppm. Etter ca. 30 minutters oppvarming nådde innholdet i beholderen en temperatur på 200°C. I løpet av oppvarmingstidsrommet ble rommet oventil i beholderen gjennomblåst med 0,05 m^3 tørr nitrogengass pr. time. Temperaturen ble så holdt i området 190-200°C i ytterligere 15 minutter for å sikre at alt PET-flak var blitt oppløst. I løpet av digereringsdelen av kjøringen ble beholderen agitert ved ca. 500 omdr. pr. min.

Etter at digereringen var fullstendig, fikk kjelen stå i 5 minutter slik at eventuelle medførte polyolefiner kunne flyte opp til toppen og danne en andre fase. EC/PET-løsningen ble så filtrert gjennom en filterpakning som inneholdt en rustfri stålsikt på 74 μm under fjerning av eventuelle store uløselige partikler så som papir og aluminium samt det agglomererte polyolefinlag.

Etter filtrering ble EC/PET-løsningen tilsatt i en 4 liters kjele som inneholdt en sluttmengde av EC ved 60°C for forhindring av termisk sjokk i glassbeholderen. Kjelen var utstyrt med agitator, termoelement, varmekappe og nitrogengjennomblåsningssystem. Denne kjele tjente til gjenvinning av PET som en fin oppslemning ved utfelling av PET ved lavere temperatur. Etter tilsetting av EC/PET-løsningen i løpet av et tidsrom på 2 minutter, fikk beholderen avkjøles til 70°C i løpet av et tidsrom på ca. 1 time. PET-oppslemningen ble så uttømt i en Buchnertrakt med filtrerpapir av typen Whatman nummer 540. Smeltet EC ble bortledet fra filterkaken. Etter at mesteparten av EC var blitt bortledet fra filterkaken, ble den oppslemmet på nytt tre ganger med porsjoner på 750 ml aceton av teknisk kvalitet under fjerning av vedhengende og medført EC.

PET-produktet ble tørket over natten i en vakuumovn ved 150°C og et trykk på 98 kPa under fjerning av rest-løsningsmiddel. Det gjenvunne PET veide etter tørking 191 g, med en gjenvinning på 76%. Det gjenvunne PET ble analysert for bestemmelse av GV samt klorinnholdet i det. PET-produktet hadde en GV på 0,587 dl/g og et klorinnhold (bestemt ved røntgenfluorescens) på under 25 ppm. For det gjenvunne pulver er fargeparameterne: R_d = 70,7, a = -1,00, b = 3,24.

Eksempel 2

En 500 g prøve av det vannvaskede PET (tillaget som i eksempel 1) ble overført til en 5 liters trehalset rundbunnet kolbe. Kolben var utstyrt med varmekappe, termokammer og termoelement, rører drevet ovenfra, tilbakeløpskondensator og nitrogengjennomstrømning. Flaket ble vasket kjemisk ved tilsetting av 2600 g tetrahydrofuran (THF) i kolben under oppvarming til 60°C og agitering av blandingen med en rører drevet ovenfra. Etter at det var oppnådd en temperatur på 60°C, ble den kjemiske vasking utført i ytterligere 20 minutter. Ved slutten av vaskingen, ble det brukte THF fjernet ved vakuumavsugning. Det brukte THF var stygt misfarget med fargelegemer fra PET-flakene. Det var ventet at organiske materialer, fargestoffer, klebestoffer, polyvinylklorid o.s.v. ble fjernet ved hjelp av det kjemiske vaske-løsningsmiddel. Det ble utført et andre kjemisk vasketrinn på samme måte som det første. THF ble igjen fjernet ved vakuumavsugning. Det rensede PET-flak ble så overført til en Buchner-trakt. Trakten tjente til fjerning av THF som ble holdt i mellom-hulrom ved at luft ble trukket gjennom flakene. Etter et tidsrom på minst 1 time i Buchner-trakten, ble flakene overført til en vakuumovn, hvor de ble holdt ved 70°C og et trykk på 98 kPa over natten for fjerning av rest-THF.

Det kjemisk vaskede PET-flak ble så fylt i en 2 liters autoklav utstyrt med oljekappe, agitator og nitrogengjennomstrømningssystem. Autoklaven ble så ifylt 1420 g EC (det selektive løsningsmiddel) som var blitt tørket til et vanninnhold på under 35 ppm ved nitrogenavdrivning ved 125°C. Vanninnholdet ble bestemt ved hjelp av Karl Fischer-titrering. EC inneholdt også 500-700 ppm etylenglykol, ifølge bestemmelse ved gasskromatografi. Etter ca. 90 minutters oppvarming, nådde oljen en temperatur på 225°C i oppløsningsinnretningen, og innholdet i beholderen nådde en temperatur på 190-200°C. I løpet av oppvarmingstidsrommet ble rommet oventil i beholderen gjennomstrømmet med tørr nitrogengass med 0,05 m^3 pr. time. Temperaturen ble så holdt i området 190-200°C i ytterligere 15 minutter for å sikre at alt PET-flak var blitt oppløst. Under oppløsingen ble beholderen agitert ved hjelp av en anker-rører på en agitator-aksel drevet ved 250 omdr. pr. min. Etter at oppløsingen var fullstendig, ble agitatoren stoppet. Medførte polyolefiner fra svarte basisbegre o.s.v. fikk fraskilles ved fase-separasjon og danne et øvre lag. Etter hvert som EC/PET-laget ble uttømt gjennom en bunndreneringsventil, fuktet polyolefinlaget fortrinnsvis beholderveggene, hvorved det forble i beholderen og ble separert fra EC/PET-løsningen. Etter kjøringen, ble de vedhengende polyolefiner fjernet ved vasking av beholderen med varme blandede xylener.

EC/PET-løsningen ble så filtrert gjennom en filtrerpakning som inneholdt en rustfri stålsikt med 74 μm porer og bærerplate under fjerning av eventuelle store uløselige partikler. Ytterligere filtrering ble utført ved at løsningen ble ledet gjennom et sandsjikt. Sandsjiktet besto av et rør med lengde 0,3 m og diameter 19 mm, med oljekappe. Varm olje ved 225°C ble sirkulert gjennom kappen. Sanden var en skarp sand av filtrertypen, 500 x 212 μm, og ble holdt på en sikt med 250 μm porer ved bunnen av sjiktet. Sandsjiktet tjente til effektiv fjerning av meget små partikler fra løsningen via dybdefiltrering. Fine faste partikler som ikke ble oppfanget av filtrerpakningen, samt kolloidale partikler så som uløselig transforestringskatalysator fra PET, ble fjernet av sandsjiktet. Et lite polerende filter (40 μm) ble anvendt etter sandsjiktet for oppfanging av eventuelle sandpartikler som unnslapp fra sjiktet.

Etter bearbeiding gjennom filterrekken, ble EC/PET-løsningen tilsatt i en 3,78 l glass-autoklav som inneholdt en 900 g siste del av EC ved 140°C. Autoklaven var utstyrt med agitator-aksel, termoelement, nitrogengjennomstrømning og indre skvalpeplater. Denne autoklav tjente som utfelningsinnretning for gjenvinning av PET. Temperaturregulering ble utført ved hjelp av varmebånd på utsiden av beholderen. Etter tilsetting av EC/PET-løsningen i løpet av et tidsrom på 15-30 minutter, fikk utfelningsinnretningen avkjøles til 70°C i løpet av et tidsrom på ca. 1 time. Temperaturen i utfelningsinnretningen steg i begynnelsen etter hvert som det varme PET/EC kom inn i beholderen. Etter hvert som løsningen ble avkjølt, begynte imidlertid PET-utfelling å skje ved ca. 140°C. PET-oppslemningen ble så tømt i en Buchner-trakt med filtrerpapir av typen Whatman nr. 540. Smeltet EC ble tappet fra filterkaken. Etter at hovedmengden av EC var blitt tappet fra filterkaken, ble den skyllet tre ganger med 250 ml aceton av teknisk kvalitet under fjerning av EC som klebet til PET.

PET-produktet ble tørket over natten i en vakuumovn ved 70°C og et trykk på 98 kPa under fjerning av rest-løsningsmiddel. Det gjenvunne PET (145 g) ble så analysert med hensyn til GV- og klorinnhold ved hjelp av røntgenfluorescens. Det gjenvunne PET-produkt hadde en GV på 0,181 dl/g og inneholdt 43 ppm klor. Ca. 58 vekt% PET ble gjenvunnet ved prosessen. PET-produktet viste dessuten følgende fargeverdier: R_d = 84,7, a = -1,54 og b = 2,45.

Eksempel 3

En 250 g prøve av klare, vannvaskede PCR-PET-flak ble tilsatt 1 vekt% polyvinylklorid-harpiks av flaskekvalitet samt 2 vekt% vasket grønt PCR-PET, basert på beregnet PET-innhold i PCR PET-flaket. En 1 vekt% tilsetning av polyvinylklorid svarer til ca. 5600 ppm klor i PCR-PET. Dette materiale ble ikke vasket

med THF og ble oppløst direkte i EC, som beskrevet i eksempel 2. Medførte polyolefiner ble fjernet, som beskrevet i eksempel 2. Gjenvinning av tørket PET var 188 g for et totalt utbytte på 75%. GV for det gjenvunne PET var 0,240 dl/g. Klorinnholdet i det gjenvunne PET var 2900 ppm, noe som viste at omtrent halvparten av kloret (som kan tjene som indikator for polyvinylkloridet) ble eliminert ved oppløsingstrinnet. Det gjenvunne PET-produkt viste følgende fargeverdier: R_d = 83,2, a = -3,45, b = 6,59.

Eksempel 4

En 250 g prøve av klare, vannvaskede PCR-PET-flak ble tilsatt 1 vekt% polyvinylklorid-harpiks av flaskekvalitet samt 2 vekt% vasket grønt PCR-PET, basert på beregnet PET-innhold i PCR-PET-flaket. Videre bearbeidelse, innbefattende et kjemisk THF-vasketrinn, ble så utført som i eksempel 2. Gjenvinning av tørket PET var 145 g med et totalt utbytte på 58%. GV for det gjenvunne PET var 0,240 dl/g. Klorinnholdet i det gjenvunne PET var 57 ppm. Skjønt det er et visst tilstedeværende basislinjenivå av klor, ble minst 99 vekt% av kloret fjernet fra PET ved prosessen. Det gjenvunne PET-produkt viste følgende fargeverdier: R_d = 81,4, a = -2,88, b = 4,28.

Eksempel 5

I dette eksempel ble metyletylketon (MEK) anvendt som det kjemiske vaskeløsningsmiddel i stedet for THF, og alle andre parametere var de samme som i eksempel 4. Gjenvinning av tørket PET var 132 g med et totalt utbytte på 66%. GV for det gjenvunne PET var 0,295 dl/g. Klorinnholdet i det gjenvunne PET var 91 ppm, noe som viste at minst 98 vekt% av kloret var fjernet fra PET ved prosessen.

Eksempel 6

I dette eksempel ble cykloheksanon anvendt som det kjemiske vaskeløsningsmiddel, og alle andre parametere var de samme som i eksempel 4. Med cykloheksanon oppløste det kjemiske vaskeløsningsmiddel hovedsakelig alle gjenværende polyolefiner fra PET-flaket nær det atmosfæriske kokepunkt for cykloheksanon. Anvendelse av cykloheksanon som det kjemiske vaskeløsningsmiddel eliminerte behovet for fjerning av størknet polyolefin fra oppløsings/-digererings-beholderen og gjorde separasjonen av polyolefiner fra PET lettere. Omtrent 0,4 vekt% PET var løselig i cykloheksanon ved 155°C, slik at en del PET-utbytte ble tapt til cykloheksanon-løsningsmidlet. Gjenvinning av tørket PET var 150 g for et totalt utbytte på 60%. GV for det gjenvunne PET var 0,207.

Klorinnholdet i det gjenvunne PET var 66 ppm, noe som viste en klor-fjerning på minst 99 vekt%. Det gjenvunne PET-produkt viste følgende fargeverdier: R_d = 83,6, a = 2,41, b = 4,05.

Eksempel 7

Effekten av vann og etylenglykol på digereringstrinnet ble undersøkt ved tilsetting av 1000 ppm vann og 1000 ppm etylenglykol (EG) til EC før tilsetting av det i digereringsbeholderen. Det økte hydroksylinnhold i løsningsmidlet ville ventes å reagere med polyesteren og redusere polymerens molekylvekt. Vann-nivåene ble bestemt ved hjelp av Karl Fischer-titrering og etylenglykol-innholdet ved gasskromatografi. Andre parametere ved kjøringen var de samme som i eksempel 4. Utbyttet av den tørkede polymer etter bearbeidelse var 77%, med en GV på 0,212 dl/g, og klorinnholdet var 38 ppm.

Eksempel 8

Virkningen av lavt vann- og etylenglykol-innhold ble undersøkt ved behandling av etylenkarbonatet til et innhold på mindre enn henholdsvis 35 og 25 ppm vann og etylenglykol. PET-prøven på 250 g, tørket som beskrevet tidligere, ble så bearbeidet som i eksempel 4. Virkningen av det nedsatte hydroksylinnhold var tydelig, idet GV for det gjenvunne produkt var 0,274 dl/g og det ble oppnådd et totalt utbytte på 94%. Klorinnholdet i polymeren var typisk (48 ppm), og det gjenvunne PET-produkt viste følgende fargeverdier: R_d = 82,2, a = -3,49, b = 5,29.

Eksempel 9

Et forsøk i likhet med i eksemplene 7 og 8 ble kjørt, bortsett fra at bare vann ble tilsatt igjen til et nivå på 1000 ppm. Etylenglykol-innholdet var 25 ppm eller lavere. Det resulterende pulver hadde en GV på 0,204 dl/g og et utbytte på 81%. Det gjenvunne PET viste følgende fargeverdier: R_d = 78,4, a = -1,54, b = 5,47.

Eksempel 10

Effektiviteten av etylenglykol når det gjaldt nedsettelse av molekylvekten ble bestemt ved tilsetting av omtrent 1000 ppm etylenglykol til etylenkarbonat og ved at det ble utført en annen kjøring lik den i eksempel 4. Vann ble holdt på et nivå på 35 ppm eller lavere, ifølge bestemmelse ved Karl Fischer-titrering. Den gjenvunne polymer hadde en GV på 0,310 dl/g og en total gjenvinning på 82%. Det gjenvunne PET viste følgende fargeverdier: R_d = 81,7, a = -2,2, b = 6,33.

Eksempel 11

Dimetylftalat (DMP) ble også undersøkt som et selektivt løsningsmiddel. Den eneste preparering av løsningsmidlet var at det ble tørket over molekylsikter av typen 4A. Den klare PCR-prøve ble tillaget ved tilsetting av bare 1% PVC før THF-vasking. De vaskede flak ble overført til en vakuumovn hvor de ble holdt ved 70°C og et trykk på 98 kPa over natten for fjerning av rest-THF. En 200 g prøve av den rensede polymer ble så fylt i autoklaven på 2 liter og bearbeidet med 1420 g av det tørkede dimetylftalat. Oppløsingen ble utført ved 205°C i ca. 90 minutter. Etter at oppløsingen var fullstendig, ble agitatoren stoppet. Medførte polyolefiner (fra svarte basisbegre o.s.v.) fikk fraskilles ved faseseparering og danne et øvre lag. DMP/PET-laget ble så uttømt gjennom beholderens bunn.

PET/DMP-løsningen ble bearbeidet gjennom filtrerpakningen og kolonnene som beskrevet i eksempel 2. Utfelningsinnretningen hadde en restmengde som inneholdt 900 g DMP ved 150°C. Etter tilføring av den varme DMP/PET-blanding, ble krystalliseringsinnretningen tømt når blandingen var blitt avkjølt til 150°C. Etter tørking ble 196 g PET gjenvunnet med et totalt utbytte på 98%. Det gjenvunne PET-produkt hadde en GV på 0,752 og viste følgende fargeverdier: R_d = 83,6, a = -2,41, b = 4,05.

Eksempel 12

Et forsøk i likhet med eksempel 8 ble kjørt på klart PCR-flak med PVC-tilsetning, men uten noe grønt flak. Det gjenvunne PET-produkt hadde en GV på 0,585 dl/g og viste følgende fargeverdier: R_d = 80,4, a = -0,95, b = 4,92.

Oppsummering av resultatene ifølge eksempler 1-12

Resultatene av eksemplene ovenfor er oppsummert i tabell 1. Eksempel 1 anses som sammenlikningseksempel, og de resterende eksempler anses som eksempler ifølge oppfinnelsen

TABELL 1

Eks.	PET-TILFØRSEL			LØSNINGSMIDLER			PET-PRODUKT					
	TYPE	GV (dl/g)	Cl (ppm)	KJEMISK VASKING	SELEKTIVT LØSNINGS-MIDDEL	FORURENSNINGER I SELEKTIVT LØSNINGS-MIDDEL	PET-GJENVINNING (vekt%)	GV (dl/g)	Cl (ppm)	Farge		
										R_d	a	b
1	PCR klart	0,765	45-65	Ingen	EC	<35 ppm H_2O <25 ppm EG	76	0,587	<25	70,7	-1,00	3,24
2	PCR klart	0.768	45-65	THF	EC	500-700 ppm EG <35 ppm H_2O	58	0,181	43	84,7	-1,54	2,45
3	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,768	~5600	Ingen	EC	500-700 ppm EG <35 ppm H_2O	75	0,156	2900	83,2	-3,45	6,59
4	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,768	~5600	THF	EC	500-700 ppm EG <35 ppm H_2O	58	0,240	57	81,4	-2,88	4,28
5	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,768	~5600	MEK	EC	500-700 ppm EG <35 ppm H_2O	53	0.295	91	--	--	--
6	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,768	~5600	Cyklo-heksanon	EC	500-700 ppm EG <35 ppm H_2O	60	0,207	66	83,6	-2,41	4,05

TABELL 1 (fortsatt)

PET-TILFØRSEL				LØSNINGSMIDLER			PET-PRODUKT					
Eks.	TYPE	GV (dl/g)	Cl (ppm)	KJEMISK VASKING	SELEKTIVT LØSNINGS-MIDDEL	FORURENSNINGER I SELEKTIVT LØSNINGS-MIDDEL	PET-GJENVINNING (vekt%)	GV (dl/g)	Cl (ppm)	Farge		
										R_d	a	b
7	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,765	~5600	THF	EC	1000 ppm H_2O 1000 ppm EG	77	0,212	38			
8	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0.765	~5600	THF	EC	<35 ppm H_2O <25 ppm EG	94	0,274	48	82,2	-3,49	5,29
9	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,765	~5600	THF	EC	1000 ppm H_2O <25 ppm EG	81	0,204	I/A	78,4	-1,54	5,47
10	PCR klart + 1 vekt% PVC + 2 vekt% grønt	0,765	~5600	THF	EC	<35 ppm H_2O 1000 ppm EG	82	0,310	I/A	81,7	-2,20	6,33
11	PCR klart	0,765	45-65	THF	DMP	I/A	98	0.752	<25	83,6	-2,41	4,05
12	PCR klart + 1 vekt% PVC	0,765	~5600	THF	EC	<35 ppm H_2O <25 ppm EG	97	0,585	<25	80,4	-0,95	4,92

Eksempel 13

For bestemmelse av om hvorvidt oppløsing i det selektive løsningsmiddel har innvirkning på polydispersiteten av resirkulerings-PET-polymerproduktet, ble prøver av PET med vid molekylvektfordeling underkastet PET-digereringstrinnet under anvendelse av forskjellige selektive løsningsmidler, og deretter gjenvunnet.

PET-prøven med vid (bimodal) molekylvektfordeling ble tillaget ved blanding av én PET-polymer med antallsmidlere molekylvekt (M_n) ca. 24 000, med en annen PET-polymer med lav molekylvekt, med en M_n på ca. 1600, under tilveiebringelse av en blandet PET-prøve med teoretisk vektmidlere M_n på ca. 6000, og et forhold mellom vektmidlere molekylvekt (M_w) og M_n, eller polydispersitet (M_w/M_n), på ca. 3,3, ifølge bestemmelse ved hjelp av GPC.

Små mengder (ca. 45 g) av det blandede PET ble blandet med små mengder (ca. 145 g) av hvert av fem selektive løsningsmidler: etylenkarbonat (EC), propylenkarbonat (PC), dimetylftalat (DMP), dimetylisoftalat (DMI), og en blanding av dimetyltereftalat og dietyltereftalat (DMT/DET) kombinert i et vektforhold på 50:50. Hver prøve ble digerert i det selektive løsningsmiddel i et spesifisert tidsrom ved 220°C og deretter avkjølt til litt over romtemperatur for å gjøre mulig utfelling og gjenvinning av PET. Prøvene som var oppløst i EC eller PC, ble digerert i 30 minutter. Prøvene som var oppløst i de gjenværende løsningsmidler, ble digerert i 2 timer. Det gjenvunne PET ble vasket tre ganger med aceton, filtrert under sug for lufttørking i ca. 20 minutter, og deretter tørket i 1 time ved 80°C i en vakuumovn under et trykk på 98 kPa for fjerning av acetonet. Prøvene ble så analysert med hensyn til molekylvekt. Resultatene er vist i tabell 2.

Som det vil kunne sees av tabell 2, viste de selektive løsningsmidler av aromatiske estere god retensjon av den teoretiske M_n for PET-prøven som ble tilført til digereringstrinnet. De selektive alkylenkarbonat-løsningsmidler reduserte den teoretiske M_n for PET-prøven som ble tilført til digereringstrinnet, på grunn av reaksjon mellom polymeren og hydrolytiske forurensninger som var medført i alkylenkarbonatene. Imidlertid sammenstyrtet alkylenkarbonatene også den bimodale molekylvektfordeling av den tilførte blandede PET-polymer, noe som resulterte i PET med en polydispersitet på ca. 2, som typisk er polydispersiteten for ubrukte smeltepolymeriserte PET-polymerer. Løsningsmidlene av aromatiske estere var mindre effektive når det gjaldt ekvilibrering av komponentene med høy molekylvekt, selv om digereringstrinnet ble utført over et lengre tidsrom.

TABELL 2

Selektivt løsnings-middel	M_n	M_w	M_p	M_z	M_w/M_n	Digere-rings-tid (timer)
EC	4577	8558	8579	13176	1,9	0,5
PC	4654	9795	10641	15897	2,1	0,5
DMP	6996	17930	23547	29094	2,6	2
DMT/DET	6402	17127	22772	29174	2,7	2
DMI	6950	19486	27116	32267	2,8	2

Patentkrav:

1. Fremgangsmåte for gjenvinning av polyesterpolymer fra en blandet resirkulert polymerstrøm som inneholder minst 35 vekt-% polyesterpolymer, polyvinylklorid, og andre polymerer slik som polyetylen, polypropylen eller polystyren, omfattende

i) polymerblandingen bringes i kontakt med et kjemisk vaskeløsningsmiddel med et kokepunkt fra 50°C til 200°C og valgt fra ester, eter eller keton som inneholder fra 3 til 16 karbonatomer, hvor polyesterpolymerer oppløses til mindre enn 1 pph (del pr. hundre) og polyvinylklorid er minst delvis oppløselig, og de resulterende kontaminerte kjemiske vaskeløsnings-midlene separeres fra restproduktet av den blandede, resirkulerte polymerstrømmen;

ii) det polyesterholdige, selektive løsningsmiddel separeres fra det uløste residuum; og

iii) den derved gjenvunnede polyester skilles fra;

iv) den gjenværende blandede, polymer-resirkuleringsstrømmen bringes, ved forhøyet temperatur, i kontakt med et selektivt løsningsmiddel som selektivt oppløser polyesterpolymeren og i det vesentlige hindrer oppløsning av eventuell annen polymer tilstede i den blandede polymer-resirkulerings-strømmen, for å danne en residuell spillstrøm, en separat polyolefinfase, og en selektiv løsemiddel-løsning omfattende polyesterpolymeren oppløst i det selektive løsningsmiddel;

v) separering av den selektive løsemiddel-løsningen fra den separerte polyolefinfasen, og fra den residuelle spillstrømmen,

karakterisert ved at den blandede resirkulerte polymerstrømmen, ved en temperatur på mellom 140°C og 285°C, bringes i kontakt med et EC og DMP hvori polyesterpolymerene er løselige.

2. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det kjemiske vaske-løsningsmiddel er valgt fra tetrahydrofuran, metyletylketon og cykloheksanon.

3. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at det selektive løsningsmidlet er valgt fra dimetylftalat og etylenkarbonat.

4. Fremgangsmåte ifølge krav 1,
karakterisert ved at den gjenvunnede polyesteren ved en smelte-bearbeidelsesoperasjon blandes med ubrukt polyester med sammenliknbar molekylvekt.

5. Fremgangsmåte ifølge krav 4,
karakterisert ved at blandingen av gjenvunnet og ubrukt polyester polymeriseres videre under økning av molekylvekten.