

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
27. Oktober 2005 (27.10.2005)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2005/100460 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C08J 11/08**,
B29B 17/02, C08J 3/14

(74) **Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR**;
Mozartstrasse 17, 80336 München (DE).

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2005/003894

(22) Internationales Anmeldedatum:
13. April 2005 (13.04.2005)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2004 018 287.6 15. April 2004 (15.04.2004) DE

(71) **Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastrasse 27c, 80686 München (DE).

(72) **Erfinder; und**

(75) **Erfinder/Anmelder (nur für US): MÄURER, Andreas** [DE/DE]; Giggenhauser Strasse 2c, 85354 Freising (DE). **KNAUF, Udo** [DE/DE]; Ina-Seidel-Bogen 8, 81929 München (DE). **WOLZ, Gerd** [DE/DE]; Starnberger Wiese 10, 82319 Starnberg (DE). **FRANKL, Michael** [DE/DE]; Veldener Strasse 76, 81241 München (DE). **BECK, Otto** [DE/DE]; Mitterweg 7, 85416 Langenbach (DE).

(81) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart):** AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) **Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart):** ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) **Title:** METHOD FOR RECYCLING POLYESTERS OR POLYESTER MIXTURES FROM POLYESTER-CONTAINING WASTE

(54) **Bezeichnung:** VERFAHREN ZUM RECYCLING VON POLYESTERN ODER POLYESTERGEMISCHEN AUS POLYESTERHALTIGEN ABFÄLLEN

(57) **Abstract:** The invention relates to a method for recycling polyesters or polyester mixtures from polyester-containing waste. According to said method, the polyester or polyester mixture is dissolved in a solvent, whereupon free-flowing particles thereof are precipitated with the aid of a precipitating agent. The precipitating agent is selected in such a way that the precipitating agent and the solvent can later be separated in a simple manner.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling von Polyestern oder Polyestergemischen aus polyesterhaltigen Abfällen, bei dem der Polyester oder das Polyestergemisch in einem Solvens gelöst wird und anschließend rieselfähige Partikel hiervon mit einem Fällmittel ausgefällt werden. Dabei wird das Fällmittel so gewählt, dass eine anschließende Separation von Fällmittel und Solvens auf einfache Weise ermöglicht wird.

WO 2005/100460 A1

Verfahren zum Recycling von Polyestern oder Polyester-
tergemischen aus polyesterhaltigen Abfällen

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling
von Polyestern oder Polyestertergemischen aus polyester-
haltigen Abfällen, bei dem der Polyester oder das Po-
lyestertergemisch in einem Solvens gelöst werden und an-
schließend rieselfähige Partikel hiervon mit einem
Fällmittel ausgefällt werden. Dabei wird das Fällmit-
10 tel so gewählt, dass eine anschließende Separation
von Fällmittel und Solvens auf einfache Weise ermög-
licht wird.

15 Mit dem steigenden Verbrauch von Polyethylente-
rephthalat (PET) für Verpackungsanwendungen, insbe-
sondere in Folien- und Flaschenanwendungen fallen im-
mer größere Mengen verschmutzter buntgefärbter PET-
Abfälle an, die entsorgt oder recycelt werden müssen.

20 Während farblose transparente PET-Materialien, z.B.

Mehrweg- und Einweganwendungen für Mineralwässer oder Softdrinks mittels konventioneller werkstofflicher Recyclingverfahren (Zerkleinerung, Wäsche, Vakuum-Trocknung, ggf. Festphasen-Nachkondensation), so auf-
bereitet werden können, das mittlerweile auch ein
Wiedereinsatz in der sensiblen Anwendung als Lebens-
mittelverpackung möglich ist, besteht kein Verfahren
für vermischte bunt und teilweise opak eingefärbte
post-consumer PET-Abfälle (inkl. Blends und Verbun-
de), das den PET-Wiedereinsatz als Lebensmittelverpa-
ckung technisch ermöglicht.

Neben den konventionellen werkstofflichen Recycling-
verfahren wurden für PET neben den bekannten Solvoly-
severfahren (Abbau des Polyesters in Monomerbaustei-
ne) in den letzten Jahren auch Lösemittel-basierte
Verfahren entwickelt J.G. Poulakis, C.D. Papaspyri-
des: Dissolution/Reprecipitation: A Model Process for
PET Bottle Recycling, Journal of Applied Polymer
Science, Vol. 81, 91-95 (2001), EP 0 850 982,
DE 100 177 07, US 5,866,622, wobei zumindest das
letztgenannte Verfahren bedingt durch den dort unver-
meidbaren Molmassenabbau eine Teil-Solvolyse dar-
stellt.

Aus der EP 0 742 251 ist ein Verfahren zur Wiederge-
winnung von Polyesterpolymer aus einem Mischpolymer-
Recyclingstrom bekannt, das ein in Kontakt Bringen
des Polymergemisches mit einem chemischen Waschlö-
sungsmittel und Trennen des daraus resultierenden
kontaminierten chemischen Waschlösungsmittels vom
restlichen Mischpolymer-Recyclingstrom, das Inkon-
taktbringen des restlichen Mischpolymer-Recycling-
stroms mit einem weiteren Polyester-lösenden Solvens,
das Trennen des Polyester-enthaltenden selektiven
Solvens vom nicht gelösten Rückstand und das Trennen

des so gewonnenen Polyesters umfasst. Bei der Verwendung der hier beschriebenen chemischen Waschlösungsmittel tritt hier jedoch das Problem auf, dass die teilweise Lösung des PET nicht verhindert werden kann.

Die konventionellen werkstofflichen Recycling-Verfahren genauso wie die bestehenden Lösemittelbasierten Verfahren bringen den Nachteil mit sich, dass nur eine unzureichende Abtrennung von Fremdpolymeren und anderen unerwünschten Störstoffen, wie z.B. Degradationsprodukten, Additiven, Füllstoffen oder Füllgutresten möglich ist. Damit wird eine hochwertige werkstoffliche Verwertung von PET-Abfällen aus gemischten Abfällen (sog. Post-Consumer-Sammlungen) verhindert.

Ein weiterer Nachteil beruht darauf, dass die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren eine thermische Aufbereitung der verwendeten Lösungs- und Fällmittel erfordern. Dies ist in Konsequenz mit einem hohen Energiebedarf dieses Verfahren verbunden.

Ausgehend von diesen Nachteilen des Standes der Technik war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren zum Recycling von Polyestern oder Polyester gemischen bereitzustellen, das es ermöglicht, Fremdpolymere abzutrennen und den Anteil von Störstoffen signifikant zu reduzieren. Dabei soll der Energiebedarf des Verfahrens und damit dessen Kosten gering gehalten werden.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren mit den Merkmalen des Anspruchs 1 gelöst. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zum Recycling von Polyestern oder Polyestergemischen aus Polyesterhaltigen Abfällen mit den folgenden Schritten bereitgestellt:

5

- a) Friktionswäsche der Abfälle mit einem Solvens für den Polyester oder das Polyestergemisch,
- b) Auflösen des Polyesters in einem Solvens sowie
- c) Ausfällung von rieselfähigen Partikeln des Polyesters oder des Polyestergemisches mit einem Fällmittel.

10

15

20

25

Das besondere Merkmal des erfindungsgemäßen Verfahrens beruht nun darauf, dass sich bei der Ausfällung das Fällmittel mit der Lösung des Polyesters oder Polyestergemisches einphasig mischt und sich beim anschließenden Abkühlen das Fällmittel und das Solvens in zwei Phasen trennen. Durch die Auftrennung in zwei Phasen wird eine einfache Separation von Fällmittel und Solvens ermöglicht, die anschließend ohne weitere Aufbereitung wieder für das Verfahren eingesetzt werden können. Somit wird auch eine bisher im Stand der Technik eingesetzte thermische Aufbereitung weitgehend reduziert. Hierdurch wird eine besonders energiesparende und kosteneffiziente Verfahrensführung ermöglicht.

30

Bevorzugt erfolgt die Mischung der Lösung des Polyesters oder Polyestergemisches mit dem Fällmittel bei der Ausfällung bei einer Temperatur von 180 bis 220° C. Anschließend wird dann das System auf 50 bis 120° C abgekühlt, wobei es gleichzeitig zur Ausbildung von zwei flüssigen Phasen kommt.

35

Vorzugsweise werden dann die beiden Phasen mechanisch separiert und können so für das Verfahren wieder ein-

gesetzt werden.

Als bevorzugtes Fällmittel werden unpolare Substanzen eingesetzt. Hierunter sind besonders aliphatische Alkane, insbesondere n-Alkane oder iso-Alkane bevorzugt.

Die PET-Lösung wird durch Fällmittelzugabe gefällt, so dass rieselfähige PET-Partikel entstehen. Da die Fällpartikel ein hohes Schüttgewicht bei gleichzeitig hohem Oberflächen-Volumenverhältnis aufweisen, sind sie für eine anschließende diffusionskontrollierte Festphasen-Nachkondensation besonders geeignet.

Die erfindungsgemäße Fällmittelzugabe bringt den Vorteil mit sich, dass auf eine nachfolgende zeitintensive Nachkristallisation innerhalb des Festphasen-Nachkondensationsprozesses verzichtet werden kann. Weiterhin ist der erfindungsgemäße Fällprozess deutlich kostengünstiger. Während das Fällprodukt einer thermischen Fällung, das mechanisch nicht entfeuchtet werden kann und eine Trockensubstanz von ca. 30 % aufweist (70 %, d. h. die 2,33-fache Menge Lösungsmittel muss überdestilliert werden), beträgt die Trockensubstanz des mechanisch abgepressten mit Fällmittel gefällten Recyclats ca. 75 %, d. h. nur noch die 0,3-fache Lösungsmittelmenge muss thermisch aufbereitet werden. Dieser Vorteil wird mit nur 10 Gew.-%, bezogen auf die PET-Lösung, des Fällmittels erreicht.

Ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Fällmittelzugabe beruht darauf, dass sich im bei hoher Temperatur einphasigen Gemisch aus Lösungs- und Fällungsmittel eventuell noch vorhandene Polyolefinreste lösen, die dann bei der Abkühlung ausfallen und sich zwischen den beiden flüssigen Phasen sammeln. Da das

gefällte PET als Sinkfraktion sedimentiert, ist eine weitere Abtrennung zur Qualitätsverbesserung leicht möglich.

5 Überraschenderweise konnte so gezeigt werden, dass
durch Vorreinigen des Abfallgemisches mittels einer
Lösemittel-Extraktion die Fremdpolymere effektiv ab-
getrennt und die unerwünschten Additive oder ein-
10 migrierten Störstoffe signifikant reduziert werden
können. Durch Auflösen und gegebenenfalls Feinfiltra-
tion sowie anschließende Fällung mit einem geeigneten
Fällmittel können die ungelösten inerten Partikel,
Füllstoffe und gegebenenfalls weitere Störstoffe ab-
15 getrennt und die niedermolekularen löslichen Substan-
zen weiter minimiert werden, so dass ein reines PET-
Recyclat produziert wird, das anschließend wie Neuwa-
re verarbeitet werden kann. Dabei ist das Verfahren
aufgrund geringen Energiebedarfs bei der Lösemit-
telaufbereitung besonders wirtschaftlich.

20 Vorzugsweise wird die Friktionswäsche mit einem Sol-
vens für den Polyester oder das Polyestergemisch bei
niedriger Temperatur als die Lösetemperatur durchge-
führt. Die Temperatur der Friktionswäsche liegt dabei
25 besonders bevorzugt im Bereich zwischen 50 und 150 °C
und besonders bevorzugt zwischen 100 bis 120 °C.

Als Solvens wird bevorzugt ein Dicarbonsäuredi-
alkylester oder ein Dicarbonsäuredialkylestergemisch
30 verwendet. Hierunter sind Dialkylester, insbesondere
Dimethylester oder Diethylester von Oxalsäure, Malon-
säure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipin-
säure bevorzugt. Das Verhältnis von Feststoff zu
Flüssigkeit beträgt dabei vorzugsweise zwischen 1:1
35 bis 1:4, besonders bevorzugt 1:2.

Durch die Friktionswäsche wird die PET-Feuchtigkeit reduziert, was bedeutet, dass die verringerte Hydrolyse einen geringeren Molmassenabbau bei der Aufbereitung bewirkt. Weiterhin werden Fremdpolymere wie Polystyrol (PS) und Polyvinylchlorid (PVC) gelöst. Diese können mittels konventioneller Dichtentrennung meist nur unzureichend aus PET-Fractionen abgetrennt werden. Ebenso ist es möglich, Verbunde, z. B. Trays, Blister oder Multilayer-Flaschen aufzutrennen. Durch Anquellen der PET-Matrix werden außerdem die löslichen Störstoffe, z. B. Farbaditive, wesentlich effektiver extrahiert als bei einer Heiß-Wasser-Wäsche.

Bei der Friktionswäsche handelt es sich um eine intensive Wäsche mit hohem Eintrag von Turbulenz- und Friktionsenergie durch die verwendeten Rührer. Die Friktionswäsche bringt einen erfindungswesentlichen Vorteil mit sich, dass auch die im PET-Mischabfall vielfach enthaltenen Polymer-Verbunde (PET/PE, PET/PE/PA) durch Auflösen des Verbundes einer nachfolgenden Dichtentrennung, z. B. Schwimm-Sink-Trennung, zugänglich werden.

In einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens wird vor der Auflösung des Polyesters oder Polyester-gemisches in einem Solvens eine Friktionswäsche der Abfälle mit dem Solvens für den Polyester oder das Polyester-gemisch durchgeführt. Dies bietet sich besonders bei einem Recycling von Verbundsystemen, z.B. von Trays, siegelbaren tiefgezogenen Verbundfolien oder Flaschen aus PET-Verbundsystemen, an. Hierbei handelt es sich häufig um mehrschichtige Systeme, die aus einer PET-Schicht bestehen, die wiederum mit einer weiteren Polymer-Schicht verklebt ist. Das Verfahren ist nun so ausgerichtet, dass die Friktionswäsche bei einer Temperatur durchgeführt wird, die auf

der einen Seite das Lösen der Polymere nicht zulässt,
auf der anderen Seite aber den Klebstoff löst. Dies
führt dazu, dass das vom PET verschiedene Polymer des
Verbundsystems durch anschließende Dichtentrennung,
5 z.B. Schwimm-Sink-Trennung, separiert werden kann.

Als zweiter Schritt der Vorreinigung kann vorzugswei-
se eine Dichtentrennung im Lösemittel durchgeführt,
wobei zunächst die Abfälle abgespült werden und ein
10 Auffüllen bis zu einem Verhältnis zwischen Feststoff
und Flüssigkeit von 1:4 erfolgt. Die ungelösten und
aus den Verbundmaterialien freigesetzten Polyolefine
werden dann als Schwimmfraktion abgetrennt. Diese Art
der Verbundtrennung ist mit den bislang bekannten
15 Verfahren nicht realisierbar.

Das Auflösen des Polyesters im Solvens erfolgt in
analoger Weise, wie in der DE 100 17 707 beschrieben,
auf deren Offenbarungsgehalt hiermit ausdrücklich
20 verwiesen wird. Erfindungswesentlich hierbei ist es,
dass das gleiche Solvens wie bei der Friktionswäsche
verwendet wird, was erhebliche prozessökonomische
Vorteile mit sich bringt.

25 Eine Weiterentwicklung gegenüber diesem Verfahren be-
steht jedoch darin, dass vorzugsweise Filtrations-
hilfsmittel für die sich anschließende Reinigung der
PET-Lösung zugesetzt werden.

30 In einer vorteilhaften Weiterbildung können nach Auf-
lösen des Polyesters im Solvens die ungelösten iner-
ten Partikel, z. B. Aluminium, Polyamid, Glas, Sand
usw. aus der Lösung filtriert werden. Im Anschluss
erfolgt dann vorzugsweise eine Feinfiltration oder
35 Schwerkraftabscheidung der Füllstoffe und gegebenen-
falls weiterer Störstoffe, mit dem Filtrationshilfs-

mittel.

Anhand der folgenden Figuren und dem folgenden Beispiel soll der anmeldungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen jedoch auf die Breite des Ausführungsbeispiels einzuschränken.

In Fig. 1 sind 6 PET-Proben, die nach unterschiedlichen Aufbereitungsverfahren behandelt wurden, dargestellt. Hierbei bedeuten:

- 1 = Recyclat aus PET-Mischabfall ohne Filtration und DBE-Nachwäsche
- 2 = Recyclat aus PET-Mischabfall ohne Filtration mit DBE-Nachwäsche oder Abpressen
- 3 = Recyclat aus PET-Mischabfall mit Papier-Faltenfilter filtriert
- 4 = Recyclat aus PET-Mischabfall mit Druckfiltration durch CaCO_3 , Wachs
- 5 = Recyclat aus PET-Mischabfall mit Druckfiltration durch CaCO_3 und Alkanfällung
- 6 = Referenz-PET, weißer Mehrweg-Flaschenshredder

Von allen Produkten wurden 10 %-ige TFA-Lösungen angesetzt.

Fig. 2 zeigt den schematischen Verfahrensablauf des erfindungsgemäßen Verfahrens.

Auf Einzelheiten der Verfahrensschritte wird im nachfolgenden Beispiel eingegangen.

Beispiel**Recycling von PET**

5 Die Vorreinigung wird zweistufig in Form einer Friktionswäsche und anschließender Schwimm-Sink-Trennung durchgeführt.

Friktionswäsche:

10

Zur Abtrennung des PVC- und löslichen Fremdpolymer-Restgehaltes sowie zur Entfernung von weiteren Verunreinigungen wie z. B. Staub und Feinstpartikeln werden Extraktionen des PET-Abfalls mit DBE deutlich unterhalb der PET-Lösetemperatur und unter Eintrag von ausreichend Rührenergie durchgeführt. Diese Friktionswäsche erfolgt in einem temperierbarem doppelwandigen Glasgefäß mit einem Bodenauslass und mit einem Nutzvolumen von 1 l bei jeweils konstanter Temperatur (105 °C bei der DBE-Extraktion). Die S/L-Verhältnisse werden auf 1:2 eingestellt (200 g Flakes plus 400 g Lösemittel). Zum Rühren steht ein 2-Blatt-Rührer mit 60 mm Durchmesser zur Verfügung, der in 25 mm Abstand vom Behälterboden positioniert ist und mittels Rührwerksantrieb bei 500 U/min betrieben wird. Nach 60 min. Extraktionsdauer wird der Rührer ausgeschaltet und die Fremdpolymer enthaltende Lösung abgelassen.

25

30

Ergebnis: Bezogen auf die Polymereinwaage ergibt sich für die PET-Mischung ein extrahierbarer Fremdpolymer-Anteil von etwa 7 %. Eine zweite Nachextraktionsstufe lohnt nicht und wird lediglich als Nachspülen ohne längere Verweilzeiten in der anschließenden Schwimm-Sink-Trennung durchgeführt.

35

Schwimm-Sink-Trennung:

Die Schwimm-Sink-Trennung erfolgt im selben 1-l Glas-
behälter wie die Friktionswäsche. Die feuchten PET-
5 flakes werden mit DBE bis zu einem S/L-Verhältnis von
1:4 aufgefüllt (gewaschene Flakes plus 800 g Lösemit-
tel). Aufgrund ihrer geringeren Dichte treiben dabei
bereits die ersten Polyolefin-flakes nach oben und
sammeln sich an der Flüssigkeitsoberfläche. Der 2-
10 Blatt-Rührer wird so betrieben, dass sich eine über-
wiegend laminare Strömung ausbildet und die nach oben
treibenden Polyolefin-flakes nicht wieder nach unten
„eingerührt“ werden. Die Drehzahl beträgt etwa 50
U/min. Die aufschwimmenden Polyolefine werden mittels
15 Sieb von der Oberfläche abgeschöpft.

Ergebnis: Nach Auswiegen der abgetrennten flakes wur-
de der Polyolefinanteil mit 2 % ermittelt.

20 Lösen („Selektive Extraktion“):

In einen 1 Liter Dreihalskolben werden 475 g DBE und
5 g CaCO_3 gegeben. Die Suspension wird, unter ständi-
gem Rühren, über Nacht mit Stickstoff begast. Nach
25 dem Aufheizen auf Siedetemperatur $\vartheta = 207^\circ\text{C}$ (auch
hier permanente Begasung mit Stickstoff) erfolgt, un-
ter ständigem Rühren, die Zugabe von 25 g PET (vorge-
reinigt, gefriergetrocknet). Die Siedetemperatur
steigt nach fünf Minuten auf $\vartheta = 212^\circ\text{C}$. Die gesamte
30 Lösezeit, bis zur Filtration, beträgt 10 min.

Filtration („Reinigung“):

Die zur Filtration verwendete, beheizbare, Druckfilt-
35 rationskartusche wird mit einem „Schwarzband“-
Papierfilter bestückt auf den eine ca. 6 mm dicke

Schicht aus CaCO_3 aufgebracht ist. Anschließend wird der Filter auf $\vartheta = 205^\circ\text{C}$ (Öltemperatur $\vartheta = 215^\circ\text{C}$) aufgeheizt. Anschließend erfolgt die Filtration der PET/DBE Lösung bei einem Differenzdruck von 2 bar.

5

Zu Vergleichszwecken wird sowohl eine thermische Fällung als auch eine Fällung mit Fällmittel durchgeführt.

10

Thermische Fällung:

Etwa die Hälfte des Filtrats wurde in eine Aluminiumschale abgelassen. Beim anschließenden Abkühlen bis auf Raumtemperatur erstarrt die Lösung zu einem PET-Gel mit wachsartiger Konsistenz.

15

Fällung mit Fällmittel:

Die andere Hälfte der filtrierten Lösung (ca. 250 ml) wird in einen vorgeheizten Dreihalskolben filtriert. Der Kolben wird anschließend wieder auf Siedetemperatur aufgeheizt. Die Fällung erfolgt durch Zugabe von 25 g eines technischen Alkangemisches ($\vartheta = 205^\circ\text{C}$). Während des Abkühlens bildet sich bei einer Temperatur von $\vartheta = 165^\circ\text{C}$ voluminöse Flocken, die sich bis zum Ende der Fällung ($\vartheta = 148^\circ\text{C}$) zu einem feinen, griesartigen Niederschlag verfestigen.

20

25

30

Die nach dem Verfahren erhaltenen Filtrate waren glasklar und leicht grün gefärbt. Durch ein nochmaliges Aufheizen vor der Fällung verfärbte sich die klare Lösung leicht hellbraun.

35

Für die Nachbehandlung der Produkte, also der PET-Recyclate wurden zwei Alternativen gewählt. Nach dem ersten Weg erfolgte ein dreimaliges Waschen des Fäll-

produkts mit der doppelten Menge an Aceton. Hierbei konnte die Braunfärbung praktisch vollständig entfernt werden. Als weiterer Weg wurde das PET-Recyclat auf einer Schneckenpresse bis auf ein Trockengewicht (TS) von 20 % auf 70 % abgepresst. Die abgepresste Flüssigkeit trennt sich in zwei separierbare Phasen. Die Braunfärbung ist vollständig in der Solvens verblieben.

Im Folgenden ist in Tabelle 1 der zeitliche Verfahrensablauf dargestellt.

Tabelle 1:

Zeit in Minuten	Bemerkung	Temperatur
0:00	Zugabe von PET	207 °C
5:00		212 °C
10:00	Anfang der Filtration	
20:00	Ende der Filtration	
28:00	Fällung mit Alkan	
33:00	Ausbildung der ersten Flocken	165 °C
36:00	Ende der Fällung	148 °C

Ergebnis-Bewertung durch TFA Lösungen:

Von allen Produkten wurden 10%-ige TFA-Lösungen angesetzt (siehe Figur 1)

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Recycling von Polyestern oder Polyester-
gemischen aus polyesterhaltigen Abfällen
mit den folgenden Schritten:

10

- Auflösen des Polyesters oder Polyester-
gemisches in einem Solvens sowie
- Ausfällung von rieselfähigen Partikeln des
Polyesters oder des Polyester-
gemisches mit
einem Fällmittel,

15

d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t ,

20

dass sich bei der Ausfällung das Fällmittel mit
der Lösung des Polyesters oder Polyester-
gemisches einphasig mischt und beim Abkühlen das
Fällmittel und das Solvens sich in zwei Phasen
trennen.

25

2. Verfahren nach Anspruch 1,

30

dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung der
Lösung mit dem Fällmittel bei der Ausfällung bei
einer Temperatur von 180 bis 220°C, insbesondere
190 bis 212 °C erfolgt und anschließend auf 50
bis 120°C, insbesondere 60 bis 100 °C abgekühlt
wird.

3. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, dass die zwei Phasen mechanisch separiert werden und für das Verfahren
5 wiedereinsatzbar sind.
4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Fällmittel unpolare Substanzen wie aliphatische Kohlenwasserstoffe oder Gemische wie Petrolether und Benzine
10 verwendet werden.
5. Verfahren nach Anspruch 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Fällmittel n-Alkane und/oder iso-Alkane verwendet werden.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass vor der Auflösung eine Friktionswäsche der Abfälle mit dem Solvens
20 für den Polyester oder das Polyestergemisch durchgeführt wird.
7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die Friktionswäsche bei einer geringeren Temperatur als der Lösetemperatur des Polyesters, insbesondere zwischen 50
30

und 120 °C erfolgt.

8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5

dadurch gekennzeichnet, dass nach der Friktionswäsche in einem weiteren Schritt eine Abtrennung von Polyolefinen als Schwimmfraktion mittels Dichtentrennung erfolgt.

10

9. Verfahren nach Anspruch 6,

15

dadurch gekennzeichnet, dass die polyesterhaltigen Abfälle Verbundsysteme aus Polyester und Polyolefinen enthalten und die Friktionswäsche bei einer Temperatur durchgeführt wird, die die Abtrennung der Polyolefine vom Polyester oder Polyestergemisch ermöglicht.

20

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

25

dadurch gekennzeichnet, dass als Solvens ein Dicarbonsäuredialkylester oder ein Dicarbonsäuredialkylestergemisch verwendet wird.

11. Verfahren nach Anspruch 8,

30

dadurch gekennzeichnet, dass als Solvens Dimethylester oder Diethylester von Oxalsäure, Malonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure und/oder Adipinsäure verwendet werden.

12. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet, dass beim Auflösen des Polyesters oder des Polyestergemisches ein Filtrationshilfsmittel zugesetzt wird.

13. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

10

dadurch gekennzeichnet, dass nach Auflösen des Polyesters im Solvens in einem zusätzlichen Schritt eine Abtrennung ungelöster inerter Partikel, Füllstoffe und gegebenenfalls weiterer
15 Störstoffe aus der Lösung mittels Fest-Flüssig-Trennung erfolgt.

14. Verfahren nach Anspruch 13,

20

dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der ungelösten inerten Partikel durch Filtration erfolgt.

15. Verfahren nach Anspruch 13 oder 14,

25

dadurch gekennzeichnet, dass die Abtrennung der Füllstoffe und der gegebenenfalls weiteren Störstoffe durch Feinfiltration und/oder Schwerkraftabscheidung erfolgt.

30

16. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

5 dadurch gekennzeichnet, dass die rieselfähigen Partikel aus dem Polyester oder dem Polyestergermisch anschließend abgepresst und getrocknet werden.

10 17. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche,

15 dadurch gekennzeichnet, dass Polyethylenterephthalat (PET) und/oder Polybutylenterephthalat (PBT) enthaltende Abfälle verwendet werden.

1/2

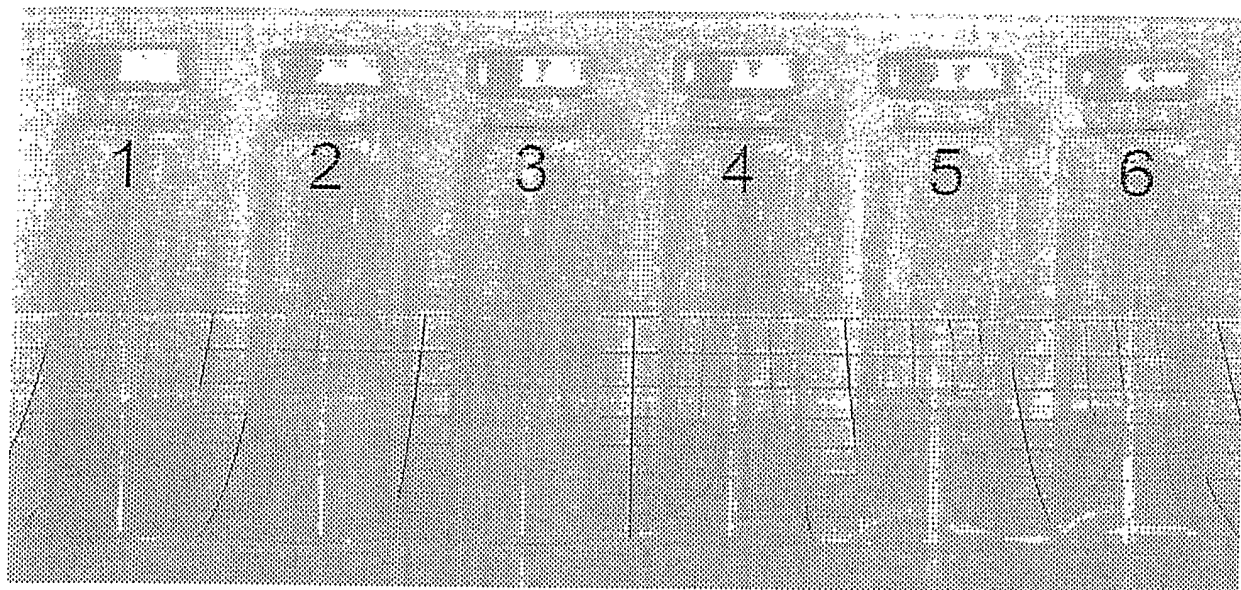


Fig. 1

2/2

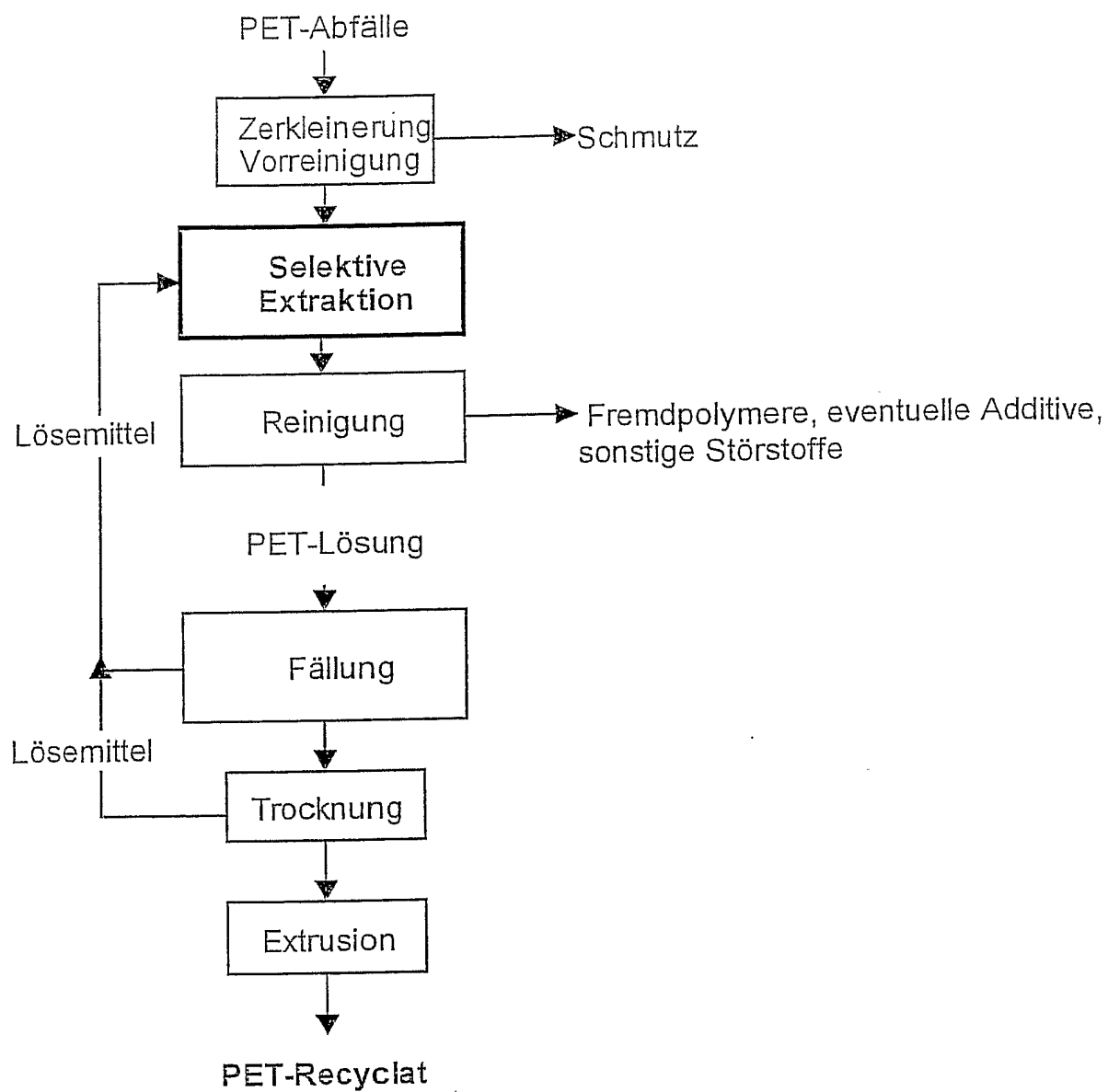


Fig. 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003894

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08J11/08 B29B17/02 C08J3/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08J B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 01/36523 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.;) 25 May 2001 (2001-05-25) cited in the application page 5, paragraph 2 -----	1-17
A	EP 0 742 251 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; M&G POLIMERI ITALIA SP) 13 November 1996 (1996-11-13) page 6, lines 8-12 page 7, lines 6-13 -----	1-17
A	US 3 696 058 A (JOHN TETI) 3 October 1972 (1972-10-03) column 6, line 62 ----- -/--	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

° Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *Z* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

4 August 2005

Date of mailing of the international search report

29/08/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Kofoed, J

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2005/003894

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 3 701 741 A (MAX F. MEYER JR ET AL) 31 October 1972 (1972-10-31) abstract -----	1-17
A	WO 02/059189 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1 August 2002 (2002-08-01) page 6 -----	1-17
A	US 2003/119925 A1 (VANDENHENDE BERNARD ET AL) 26 June 2003 (2003-06-26) claims 6-8 -----	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 377 (C-0870), 24 September 1991 (1991-09-24) & JP 03 152137 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 28 June 1991 (1991-06-28) abstract -----	1-17
A	US 4 003 880 A (SIDEBOTHAM ET AL) 18 January 1977 (1977-01-18) column 8, lines 21-39 -----	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern Application No
PCT, No. 2005/003894

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 0136523	A	25-05-2001	DE 10017707 A1 AT 270690 T DE 50007024 D1 WO 0136523 A1 EP 1237998 A1 ES 2222928 T3	13-06-2001 15-07-2004 12-08-2004 25-05-2001 11-09-2002 16-02-2005
EP 0742251	A	13-11-1996	US 5554657 A AT 231895 T AU 704462 B2 AU 5209296 A BR 9602163 A CA 2175876 A1 CN 1143090 A DE 69625951 D1 DE 69625951 T2 DK 742251 T3 EP 0742251 A1 ES 2190463 T3 HU 9601211 A2 JP 8325407 A NO 961827 A PL 314078 A1 PT 742251 T SG 48395 A1 TW 397851 B	10-09-1996 15-02-2003 22-04-1999 21-11-1996 13-01-1998 09-11-1996 19-02-1997 06-03-2003 03-07-2003 26-05-2003 13-11-1996 01-08-2003 28-04-1997 10-12-1996 11-11-1996 12-11-1996 30-04-2003 17-04-1998 11-07-2000
US 3696058	A	03-10-1972	NL 7210060 A	22-01-1974
US 3701741	A	31-10-1972	NONE	
WO 02059189	A	01-08-2002	TW 558562 B WO 02059189 A2	21-10-2003 01-08-2002
US 2003119925	A1	26-06-2003	FR 2806731 A1 AU 6209901 A BR 0109449 A CA 2403811 A1 CN 1430640 A WO 0170865 A1 EP 1268628 A1 HU 0300538 A2 JP 2003528191 T PL 358254 A1	28-09-2001 03-10-2001 24-06-2003 27-09-2001 16-07-2003 27-09-2001 02-01-2003 29-09-2003 24-09-2003 09-08-2004
JP 03152137	A	28-06-1991	NONE	
US 4003880	A	18-01-1977	CA 1040345 A1 DE 2607268 A1 FR 2311794 A1 GB 1500856 A IT 1055439 B JP 946206 C JP 51140972 A JP 53027309 B US 4118187 A	10-10-1978 02-12-1976 17-12-1976 15-02-1978 21-12-1981 30-03-1979 04-12-1976 08-08-1978 03-10-1978

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2005/003894

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C08J11/08 B29B17/02 C08J3/14

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C08J B29B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	WO 01/36523 A (FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FOERDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.;) 25. Mai 2001 (2001-05-25) in der Anmeldung erwähnt Seite 5, Absatz 2	1-17
A	EP 0 742 251 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.; M&G POLIMERI ITALIA SP) 13. November 1996 (1996-11-13) Seite 6, Zeilen 8-12 Seite 7, Zeilen 6-13	1-17
A	US 3 696 058 A (JOHN TETI) 3. Oktober 1972 (1972-10-03) Spalte 6, Zeile 62	1-17
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

& Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

4. August 2005

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2005

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Kofoed, J

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 3 701 741 A (MAX F. MEYER JR ET AL) 31. Oktober 1972 (1972-10-31) Zusammenfassung -----	1-17
A	WO 02/059189 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY) 1. August 2002 (2002-08-01) Seite 6 -----	1-17
A	US 2003/119925 A1 (VANDENHENDE BERNARD ET AL) 26. Juni 2003 (2003-06-26) Ansprüche 6-8 -----	1-17
A	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN Bd. 015, Nr. 377 (C-0870), 24. September 1991 (1991-09-24) & JP 03 152137 A (ASAHI CHEM IND CO LTD), 28. Juni 1991 (1991-06-28) Zusammenfassung -----	1-17
A	US 4 003 880 A (SIDEBOTHAM ET AL) 18. Januar 1977 (1977-01-18) Spalte 8, Zeilen 21-39 -----	1-17

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inte as Aktenzeichen
PCT/EP2005/003894

Im Recherchenbericht angeführtes Patendokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 0136523	A	25-05-2001	DE 10017707 A1 AT 270690 T DE 50007024 D1 WO 0136523 A1 EP 1237998 A1 ES 2222928 T3	13-06-2001 15-07-2004 12-08-2004 25-05-2001 11-09-2002 16-02-2005
EP 0742251	A	13-11-1996	US 5554657 A AT 231895 T AU 704462 B2 AU 5209296 A BR 9602163 A CA 2175876 A1 CN 1143090 A DE 69625951 D1 DE 69625951 T2 DK 742251 T3 EP 0742251 A1 ES 2190463 T3 HU 9601211 A2 JP 8325407 A NO 961827 A PL 314078 A1 PT 742251 T SG 48395 A1 TW 397851 B	10-09-1996 15-02-2003 22-04-1999 21-11-1996 13-01-1998 09-11-1996 19-02-1997 06-03-2003 03-07-2003 26-05-2003 13-11-1996 01-08-2003 28-04-1997 10-12-1996 11-11-1996 12-11-1996 30-04-2003 17-04-1998 11-07-2000
US 3696058	A	03-10-1972	NL 7210060 A	22-01-1974
US 3701741	A	31-10-1972	KEINE	
WO 02059189	A	01-08-2002	TW 558562 B WO 02059189 A2	21-10-2003 01-08-2002
US 2003119925	A1	26-06-2003	FR 2806731 A1 AU 6209901 A BR 0109449 A CA 2403811 A1 CN 1430640 A WO 0170865 A1 EP 1268628 A1 HU 0300538 A2 JP 2003528191 T PL 358254 A1	28-09-2001 03-10-2001 24-06-2003 27-09-2001 16-07-2003 27-09-2001 02-01-2003 29-09-2003 24-09-2003 09-08-2004
JP 03152137	A	28-06-1991	KEINE	
US 4003880	A	18-01-1977	CA 1040345 A1 DE 2607268 A1 FR 2311794 A1 GB 1500856 A IT 1055439 B JP 946206 C JP 51140972 A JP 53027309 B US 4118187 A	10-10-1978 02-12-1976 17-12-1976 15-02-1978 21-12-1981 30-03-1979 04-12-1976 08-08-1978 03-10-1978