



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 698 15 559 T2** 2004.05.13

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) **EP 0 856 537 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **698 15 559.9**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **98 300 599.2**

(96) Europäischer Anmeldetag: **28.01.1998**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **05.08.1998**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **18.06.2003**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **13.05.2004**

(51) Int Cl.7: **C08G 63/80**

C08J 11/06

(30) Unionspriorität:

794538 03.02.1997 US

(73) Patentinhaber:

Illinois Tool Works Inc., Glenview, Ill., US

(74) Vertreter:

**Patentanwälte Ostriga, Sonnet, Wirths & Roche,
42275 Wuppertal**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI,
LU, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**Van Erden, Donald, Wildwood, Illinois, US;
Vadnais, Gary L., Grayslake, Illinois, US; Enriquez,
Manuel C., Morton Grove, Illinois, US; Adams, Karl
G., Schaumburg, Illinois, US; Nelson, James P.,
Naperville, Illinois, US**

(54) Bezeichnung: **Festphasenkondensation von PET**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Diese Erfindung betrifft die Festphasenpolymerisation von bereits gebrauchtem ("post-consumer") und nicht bereits gebrauchtem Polyethylenterephthalat (PET).

[0002] Bereits gebrauchtes PET, dessen primäre Quelle Softdrink-Kunststoffflaschen sind, kann von Materialwiederverwertungsanlagen erhalten werden. Es wird zum Beispiel zur Bildung von Faserfüllstoff für Isoliermaterial in Kleidungsstücken und Fasermaterial zur Herstellung von Teppichen verwendet. Es hat eine relativ geringe und heterogene intrinsische Viskosität ("IV"). In der Vergangenheit hat diese Eigenschaft die direkte Verwendung von PET bei der Herstellung von Produkten verhindert, die eine hohe oder homogene IV benötigen. Eine der Entdeckungen dieser Erfindung ist, dass die Heterogenität der IV von PET die Produktion von Umreifungsband nicht nachteilig beeinflusst.

[0003] Nach dem Stand der Technik wurde das erhaltene PET, gleichgültig ob bereits gebraucht oder nicht, zu Schuppen und Klumpen zerkleinert, die dann wieder zu Pellets extrudiert wurden. Das zerkleinerte PET hat einen relativ weiten IV-Bereich, da die verschiedenen Softdrinkflaschen verschiedene IVs aufweisen, die im allgemeinen in der Größenordnung von 0,65 bis 0,80 dl/g liegen. Der Stand der Technik hat beständig gelehrt, dass zur Herstellung eines Hochleistungsproduktes aus diesem bereits gebrauchten PET-Material ein Material mit schmalen IV-Bereich nach einem Festphasenpolymerisationsprozess zur Verfügung stehen muss, der als Anfangsschritt das Pelletieren der Schuppen erforderte. Um die IV der PET-Pellets zu erhöhen und einen schmalen IV-Bereich zu erhalten, lehrt der Stand der Technik, die PET-Pellets einer Festphasenpolymerisation zu unterziehen. Sobald die Pellets festphasenpolymerisiert sind, werden sie bei der Herstellung neuer Produkte höherer Leistung, wie Umreifungsbändern, verwendet.

[0004] Der Stand der Technik beginnt den Festphasenpolymerisationsprozess ("solid Phase polymerization process" = SSP-Prozess) mit Pellets gleichförmiger Geometrie. Der SSP-Prozess nach dem Stand der Technik benötigte bei Verwendung von Pellets für die Bandherstellung etwa 12 bis 19 Stunden bis zur Vollendung. Das nach dem Stand der Technik erhaltene Band hatte eine durchschnittliche IV von nicht mehr als 0,90 dl/g.

[0005] EP-A-0483665 offenbart ein Verfahren zur Umarbeitung wiederaufbereiteten Polyesters in Materialien mit höherer IV, in dem, vor einem Nachkondensationsschritt, der die IV des Materials erhöht, das Altmaterial geschmolzen und gefiltert wird. Der Nachkondensationsschritt kann entweder direkt an dem geschmolzenen Material durchgeführt werden, oder das geschmolzene Material kann zunächst zu Granulat umgeformt werden, das dann der Festphasen-Nachkondensation (oder -Polymerisation) unterzogen wird.

[0006] Gemäß dieser Erfindung umfasst ein Verfahren zur Aufbereitung eines PET-Materials zur Verwendung für die Herstellung eines Hochleistungs-Kunststoffbandes: das Sammeln von PET-Material mit einer breiten Verteilung einer IV ("intrinsic viscosity" – Intrinsischen Viskosität) in einem Bereich von 0,60 dl/g bis 0,95 dl/g; das Vermischen des gesammelten Materials und dessen Umformen in eine heterogene IV-Materialmischung, die im Wesentlichen aus mehreren ungleichförmigen, schuppenartigen und klumpenartigen Stücken besteht; und

unmittelbares Unterziehen der heterogenen Mischung einer Festphasenpolymerisation (SSP), um ein heterogenes Material mit einer durchschnittlichen IV von wenigstens 0,85 dl/g zu bilden.

[0007] Zuvor wurde nicht anerkannt, dass eine heterogene Mischung aus schuppen- und klumpenartigem Material deutlich schneller und in etwa einem Viertel der Zeit für Pellets direkt auf dieselbe durchschnittliche IV wie Pellets festphasenpolymerisiert werden könnte. Zusätzlich wurde angenommen, dass Schuppen mit einem weiten IV-Bereich nicht direkt festphasenpolymerisiert werden können, ohne zuerst in einen Zustand pelletiert zu werden, der für die Herstellung eines Hochleistungsbandes geeignet ist. Geeignet bedeutet nicht nur, dass eine ausreichend hohe durchschnittliche IV, sondern auch ein schmaler IV-Bereich vorhanden ist. Die Festphasenpolymerisation von Pellets sollte einen schmalen IV-Bereich ergeben, und tat dies tatsächlich auch, von dem Fachleute annahmen, dass er notwendig sei, um ein Hochleistungsprodukt herzustellen. Im Gegensatz dazu wurde entdeckt, dass entgegen den Lehren des Standes der Technik ein Hochleistungskunststoffband mit einer durchschnittlichen IV von mehr als 0,90 dl/g kommerziell ökonomisch unter Verwendung eines PET mit einer breiten Verteilung der IV nach einer direkten Festphasenpolymerisation aus einem schuppenförmigen Zustand ohne Pelletierung hergestellt werden kann.

[0008] Es ist wünschenswert, vielseitige Möglichkeiten einer Wiederverwendung von bereits gebrauchtem PET und anderen Formen von PET zu finden. Eine Möglichkeit der Wiederverwendung dieses Materials besteht in der Erhöhung seiner IV, so dass es zur Herstellung von Hochleistungs-Polyester-Umreifungsbändern verwendet werden kann.

[0009] Ein Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass die Festphasenpolymerisation bei Schuppen schneller erfolgt als bei den Pellets nach dem Stand der Technik. Der Polymerisationsprozess dieser Erfindung braucht ungefähr 3,5 Stunden, um die IV der Materialien auf einen durchschnittlichen Wert zu bringen, der zur Herstellung von Hochleistungsbändern geeignet ist.

[0010] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass sobald die Schuppen für eine Festphasenpolymerisation erwärmt sind, keine Notwendigkeit besteht, die Schuppen zu einer entfernten Stelle zu bringen

und somit Wärmeenergie zu verlieren, die notwendig ist und andernfalls wieder zugeführt wird, um das Material vor der Extrusion zu trocknen.

[0011] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung ist, dass PET-Eingangsmaterial und daraus erhaltene Schuppen mit einem weiten IV-Bereich einer SSP unterzogen und zur Herstellung eines Hochleistungsproduktes, wie eines Umreifungsbandes, verwendet werden können.

[0012] Ein weiterer Vorteil der vorliegenden Erfindung besteht darin, dass in einer Ausführungsform die gesamte bereits gebrauchte PET-Flasche verwendet werden kann, einschließlich der gemahlenden, klumpenförmigen Halsabschnitte, indem die Halsabschnitte der Flasche in einen dünnen, eher schuppenartigen Zustand gewalzt werden, wodurch deren Geometrie für eine effektivere Festphasenpolymerisation verbessert wird.

[0013] Dem entsprechend stellt die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Umwandlung eines bereits gebrauchten PET in ein Polymer mit einer relativ hohen durchschnittlichen intrinsischen Viskosität direkt aus Schuppen bereit, das in der Herstellung von Produkten, wie Umreifungsbändern, zweckdienlich ist. Durch das Verfahren dieser Erfindung kann ein Hochleistungsband, das heißt, eines mit einer erhöhten durchschnittlichen IV, das eine verbesserte Leistungseigenschaft gegenüber einem Hochleistungsband nach dem Stand der Technik aufweist, mit einer breiten Verteilung der IV hergestellt werden.

[0014] Ein Hochleistungs-Umreifungsband hat eine erhöhte Schweißfestigkeit. Diese Schweißfestigkeit ist häufig das schwache Glied bei einem Bandprodukt. Eine Schweißfestigkeit gleich 50% Zugfestigkeit des Bandes war für ein Hochleistungsband vor dieser Erfindung normal. Bei der vorliegenden Erfindung wurde die Zugfestigkeit des Bandes um bis zu 30% gegenüber Hochleistungsbändern nach dem Stand der Technik erhöht. Wenn die Zugfestigkeit erhöht ist, nimmt im Allgemeinen die prozentuale Festigkeit der Verbindung ab. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erhält nicht nur die Verbindungsfestigkeit, sondern erhöht tatsächlich die prozentuale Verbindungsfestigkeit. Das Verfahren der vorliegenden Erfindung erzeugt nicht nur ein Band mit einer 50% Verbindungsfestigkeit, sondern mit einer darüber hinausgehenden, durchschnittlichen Verbindungsfestigkeit von bis zu 80%. Die oben genannten Verhältnisse tragen zur Klärung dessen bei, was unter einem "Hochleistungsband" bei Umreifungsbändern nach dem Stand der Technik und bei einem Band, das gemäß der vorliegenden Erfindung hergestellt wird, verstanden wird.

[0015] Das Verfahren gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung beginnt mit dem Erhalt von bereits gebrauchtem und nicht bereits gebrauchtem Material, das PET enthält. Dieses Material wird von Band- oder von Materialwiederverwertungsanlagen erhalten und hat einen weiten Bereich einer anfänglichen IV, die von etwa 0,60 bis 0,80 dl/g reicht, aber bis zu 0,95 dl/g betragen kann. Das PET-Material kann eine Reihe von Unreinheiten, wie PVC, enthalten.

[0016] Dann wird das PET- und PVC-Material in eine heterogene Mischung von Schuppen und Klumpen zerkleinert. Die PET- und PVC-Schuppen und Klumpen werden in einem Trockner bei etwa 350°F (132°C) 3,5 Stunden vorgewärmt. Sie werden so erwärmt, dass das PET getrocknet wird und die PVC-Schuppen und Klumpen gebräunt werden. Das PET-Material und das gebräunte PVC-Material wird durch ein Egalisierwalzenpaar ausgegeben, durch welche die Schuppen im Allgemeinen ungehindert hindurchlaufen, die Klumpen aber in einen flacheren Zustand gepresst werden. Die gebräunten PVC-Schuppen werden entfernt. Ihre Entfernung kann durch Verwendung einer farbempfindlichen Kamera bewirkt werden.

[0017] Die PET-Schuppen, von welchen die PVC-Schuppen nun entfernt wurden, treten dann in die erste Stufe der SSP. Sie werden in einen Trichter eingebracht und in Abwesenheit von Sauerstoff und Gegenwart von Stickstoff erhitzt, bis sie eine Temperatur von etwa 420°F bis 430°F (215 bis 221°C) erreichen.

[0018] Die Schuppen sind nun bereit, in die zweite Stufe der Festphasenpolymerisation einzutreten. Die erwärmte Mischung wird dem Trichter entnommen und für die Dauer von etwa 4 Stunden in einen Behälter in Abwesenheit von Sauerstoff und Gegenwart eines Stickstoffzyklus gebracht. An diesem Punkt bewegen sich die Schuppen von der Oberseite zum Boden des Behälters. In dieser zweiten Stufe der Festphasenpolymerisation bleiben die Schuppen bei einer Temperatur von etwa 425°F (218°C).

[0019] Sobald die Schuppen die erste und zweite Stufe der SSP vollendet haben, ist die durchschnittliche IV des erhaltenen Materials auf wenigstens 0,90 dl/g bis zu 1,50 dl/g erhöht und beträgt durchschnittlich etwa 0,95 dl/g. Die Schuppen mit erhöhter IV werden dann zur Erzeugung eines Bandes von einem Extruder extrudiert. Das Band, das durch das Verfahren dieser Erfindung hergestellt wird, welches Schuppen verwendet, die direkt im schuppenförmigen Zustand einer SSP unterzogen wurden, und ein Material mit einer erhöhten durchschnittlichen IV ergibt, das weiterhin eine breite Verteilung der IV von 0,90 dl/g bis 1,50 dl/g aufweist, ist ein Hochleistungsband, das auch eine breite Verteilung der IV aufweist, mit einer durchschnittlichen IV von etwa 0,95 dl/g mit wenigstens gleich guten Schweißseigenschaften und einer höheren Verbindungsfestigkeit als nach dem Stand der Technik. Vorzugsweise wird dies in einer deutlich kürzeren Zeitperiode als bei Prozessen nach dem Stand der Technik erreicht und der Pelletierungsschritt nach dem Stand der Technik entfällt ebenso.

[0020] Nach dem Stand der Technik benötigten Pellets etwa 12 bis 19 Stunden für die SSP. Das bevorzugte Verfahren der vorliegenden Erfindung führt eine Festphasenpolymerisation von PET direkt von Schuppen durch, anstatt die Schuppen zunächst zu pelletieren, wodurch die SSP viel rascher erfolgt als bei Pellets, wie

zuvor erwähnt wurde. Schuppen benötigen nur etwa 4 Stunden für die SSP zu einer durchschnittlichen IV, die zur Herstellung eines Hochleistungs-Umreifungsbandes geeignet ist. Wegen der kürzeren Zeit, die für eine SSP von Schuppen im Vergleich zu Pellets für eine bestimmte IV notwendig ist, ist es möglich, die Verweilzeit der Schuppen während SSP zu verlängern, um ökonomisch ein zunehmend hohes IV-Material direkt aus Schuppen und nicht aus Pellets zu erzeugen, wodurch die Leistungseigenschaften, z. B. die Zug- und Schweißfestigkeit, des erzeugten Umreifungsbandes gegenüber dem Band nach dem Stand der Technik weiter verbessert werden.

[0021] Eine besondere Ausführungsform eines Verfahrens, Materials und Umreifungsbandes gemäß dieser Erfindung wird nun unter Bezugnahme auf die beiliegenden Zeichnungen beschrieben; von welchen:

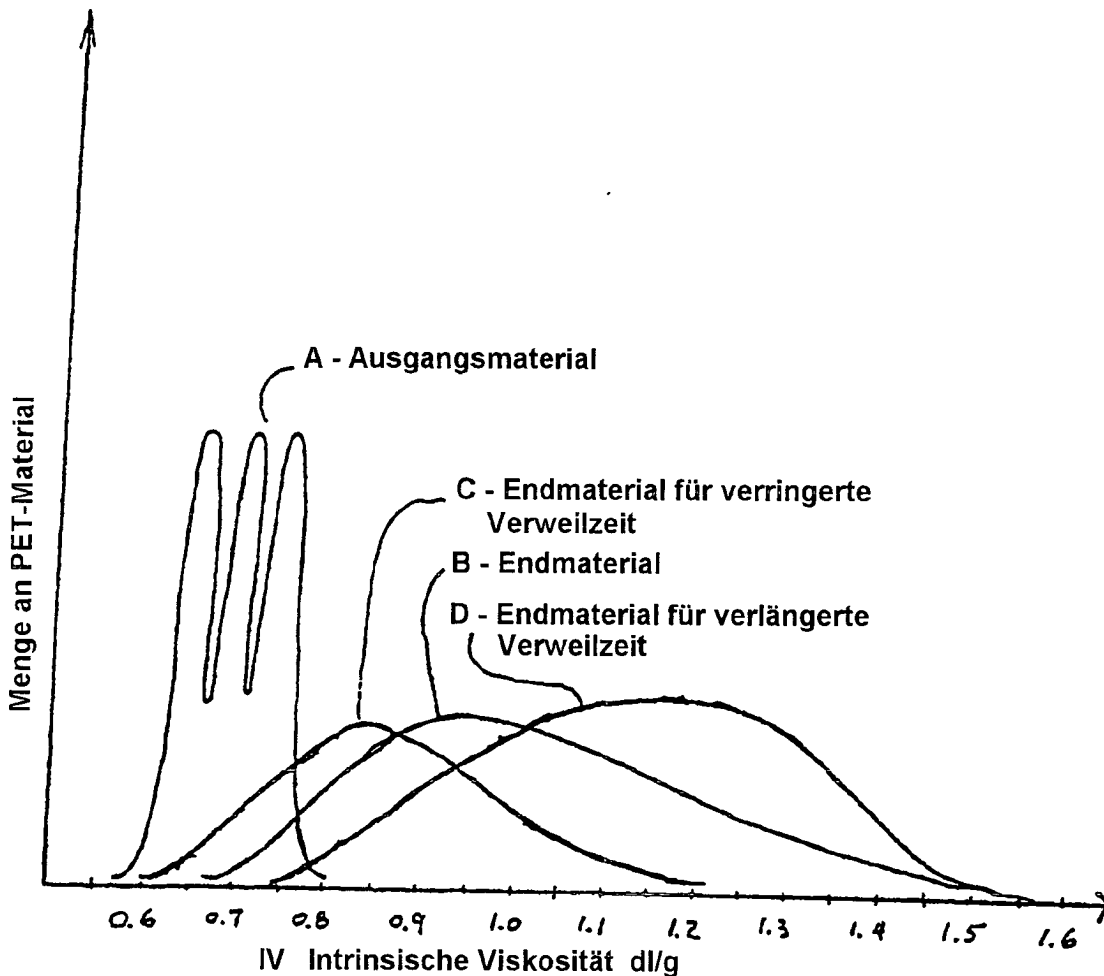
[0022] **Fig. 1** ein Flussdiagramm des Verfahrens dieser Erfindung ist; und

[0023] **Fig. 2** ein Flussdiagramm eines Stickstoffzyklusabschnitts des Festphasenpolymerisationsschrittes der Erfindung ist, der ein Fangbett zur HCl-Entfernung enthält.

[0024] In einer Ausführungsform wird die vorliegende Erfindung durch folgende sequenzielle Schritte ausgeführt:

[0025] Bereits gebrauchtes und ungebrauchtes Polyethylenterephthalat (PET) wird von einer oder mehreren verfügbaren Quellen erhalten, einschließlich Materialwiederverwertungsanlagen, und das gesammelte Material wird zu einer heterogenen Mischung vermischt. In dem erhaltenen PET sind im allgemeinen geringe Mengen an PVC, 5 Polypropylenmaterial und andere unerwünschte Materialien und Unreinheiten enthalten. Die heterogene Mischung, die zum Großteil aus bereits gebrauchtem PET-Material besteht und zu einem geringen Teil aus bereits gebrauchtem PVC-Material, wird dann zu Schuppen und Klumpen zerkleinert, die für das besondere zu verwendende Materialverarbeitungssystem geeignet sind. Die Schuppen werden aus den Flaschenwänden erzeugt und die Klumpen aus den Flaschenhälsen. Die Klumpen sind deutlich dicker als die Wandschuppen. Das PET und die unerwünschten Materialien werden zunächst durch ein Auftriebstrennverfahren (Flotation) getrennt. Polypropylen-Polyethylen- und Papiermaterial treibt an die Oberfläche des Flotationsseparators. PVC- und PET-Material sinkt zum Boden der Flotationstrennvorrichtung. Das erhaltene PET- und PVC-Material hat anfangs eine im Allgemeinen breite IV-Verteilung, die von etwa 0,60 bis 0,80 dl/g reicht, mit einer durchschnittlichen IV von etwa 0,75 dl/g, wie als Kurve A in der folgenden Graphik dargestellt ist (s. nächste Seite).

[0026] Die anfängliche IV der PET-Ausgangsmaterialmischung fällt in einen relativ weiten Bereich von 0,60 bis 0,80 dl/g. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass das PET von verschiedenen Quellen erhalten wird. Einige Quellen können eine relativ geringe IV von 0,60 dl/g aufweisen, während andere eine relativ hohe IV von 0,80 dl/g haben können. Es ist natürlich möglich, zusätzlich zu anderen Materialien mit geringer IV, gebrauchtes Hochleistungs-Umreifungsband wiederzuverwerten, das entweder durch Verfahren nach dem Stand der Technik oder durch das Verfahren dieser Erfindung hergestellt wurde, wobei ein solches Band einen IV-Durchschnitt von bis zu 0,90 dl/g für das gegenwärtige Hochleistungsband haben kann, oder wenn ein Hochleistungsband, das durch dieses neue Verfahren hergestellt wird, wiederverwertet wird, sogar noch höhere IV-Werte haben kann. Ein daraus resultierendes, bevorzugtes Material, das durch diese Erfindung aus dieser heterogenen Mischung aus Materialien mit einer breiten Verteilung relativ niedriger durchschnittlicher anfänglicher IV hergestellt wird, ist ein Material, das auch eine relativ breite IV-Verteilung hat, die aber im Durchschnitt auf 0,95 dl/g erhöht ist, wie in der Kurve B der Graphik dargestellt ist.



[0027] Die obige Graphik zeigt erwartete Ergebnisse gemäß bevorzugter Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung unter einem bestimmten Satz von Verfahrensparametern. Die Form der erhaltenen Kurven hängt von spezifischen Eingabemerkmale und Verfahrensparametern ab. Es ist jedoch das allgemeine Ergebnis dargestellt, um ein Produkt zu erhalten mit einem weiten Bereich einer IV, aber mit einem Durchschnittswert, der zur Herstellung eines Hochleistungsbandes aus Eingangsmaterial mit einem weiten Bereich einer im Allgemeinen geringen IV annehmbar ist. Ebenso ist durch die Kurve D in der Graphik der allgemeine Anstieg in der abschließenden durchschnittlichen IV bei einer längeren Verweilzeit dargestellt, wobei die durchschnittliche IV mit nur einer minimalen Verringerung in der noch immer breiten IV-Verteilung im fertigen Material weiter erhöht wird.

[0028] Es sollte beachtet werden, dass ein SSP-Material mit einer durchschnittlichen IV, die jener (0,85 dl/g) entspricht, die in gegenwärtigen Verfahren vor dieser Erfindung erreicht werden konnte, die zur Herstellung eines Hochleistungs-Umreifungsbandes mit gegenwärtig annehmbarer Qualität und Leistungsmerkmalen geeignet ist, durch das Verfahren gemäß dieser Erfindung hergestellt werden kann, indem einfach die Verweilzeit in dem Verfahren verkürzt wird. Daher und in vorteilhafter Weise kann ein Hochleistungs-Umreifungsband gegenwärtiger Qualität, das heißt, jenes mit einer durchschnittlichen IV, Zugfestigkeit und Schweißfähigkeit, welche die derzeitigen Anforderungen für ein solches Band erfüllen, schneller und ökonomischer hergestellt werden, sollten die verbesserten Hochleistungsbandeigenschaften, die nun mit dem Verfahren gemäß dieser Erfindung ökonomisch möglich sind, für eine besondere Anwendung nicht erforderlich sein. Die Kurve, die in der Graphik mit C bezeichnet ist, zeigt dieses erwartete Ergebnis einer Verringerung der Verweilzeit. Wie dargestellt und dargelegt, ist die erhaltene durchschnittliche IV von etwa 0,80 dl/g (mit einem weiten Bereich der IV-Verteilung) zur Herstellung eines gegenwärtigen Hochleistungsbandes geeignet, erfordert aber nicht den Zwischenpeltierungsschritt des Verfahrens nach dem Stand der Technik, da, wie entdeckt wurde, die breite IV-Verteilung die Leistung des Umreifungsbandes nicht nachteilig beeinträchtigt, wie zuvor angenommen wurde.

[0029] Sobald die Schuppen und Klumpen dem Verfahren dieser Erfindung unterzogen wurden, wie in der Graphik erkennbar ist und wie es dargelegt wurde, hat das erhaltene Material eine IV-Verteilung die einen weiten Bereich von nur 0,70 dl/g bis zu 1,5 dl/g abdeckt. Im Durchschnitt beträgt die IV des erhaltenen Materials 0,95 dl/g. Dies ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass Klumpen, die zu Beginn des Verfahrens eine geringe IV von 0,60 dl/g haben, nur einen geringfügigen Anstieg in der IV auf etwa 0,70 dl/g erfahren, der auf die Form und die geringe Ausgangs-IV zurückzuführen ist, während andere Schuppen und Partikel einen Anstieg in der

IV auf ein deutlich höheres Maß von bis zu 1,5 dl/g erfahren. Es ist eine der Erfindungen dieser Anmeldung, dass gute Leistungsqualitäten, z. B. Zugfestigkeit, auf der durchschnittlichen endgültigen IV beruhen und nicht auf der Bildung eines Produktes mit einem schmalen Bereich einer hohen IV beruhen, wie zuvor angenommen wurde.

[0030] An diesem Punkt wird das Ausgangsmaterial in einen Trockner für die Vorwärmstufe eingebracht. In dem Trockner wird das PET- und PVC-Material für etwa 3,5 Stunden bei etwa 270°F bis 352°F (132 bis 178°C) erwärmt. Während sich das Material im Trockner befindet, wird das PVC-Material bei Temperaturbereichen von 270°F bis 352°F (132 bis 178°C) braun. Dann wird das vorgewärmte Material, einschließlich des gebräunten PVCs, aus dem Vorwärmbehälter entfernt und durch ein Paar von erhalten wird ("flattening rolls") ausgegeben.

[0031] Die erhaltenen werden leiten die Schuppen im Allgemeinen unbehindert durch den Walzenspalt, pressen aber die Halsklumpen zusammen. Durch das Zusammenpressen der dicken Halsklumpen wird ihre Geometrie jener von Wandschuppen ähnlicher. Wenn jedoch diese gewalzten Halsstücke auf eine Festphasenpolymerisationstemperatur von etwa 420°F (216°C) erhitzt werden, hat sich gezeigt, dass sie dazu neigen, sich in ihre ursprüngliche Form zurückzuformen. Wenn aber die Halsstücke in einem Trockner vor dem Flachwalzen kristallisiert werden, neigen sie zwar bei einer Erwärmung bei 420°F (216°C) weiterhin zu einer Rückformung, aber als unerwarteter Nutzen dieser Erfindung hat sich gezeigt, dass sich dabei viele Risse oder Spalten bilden. Diese Risse und Spalten verringern den Abstand von jedem Punkt in dem Stück zur Oberfläche. Daher werden diese zurückgeformten, gespaltenen Stücke eher wie Schuppen festphasenpolymerisiert. Das heißt, in einer kürzeren Zeit als Klumpen oder Pellets zu einer bestimmten IV.

[0032] Die Schuppen werden dann auf einem Förderband gefördert und von einer hochempfindlichen Kamera auf Farbe untersucht. Die Kamera kann die gebräunten PVC-Schuppen isolieren. Die Positionen der gebräunten PVC-Schuppen werden identifiziert und ein Luftstrom oder ein anderes Mittel befördert die gebräunten PVC-Schuppen vom Förderband in einen Abfallbehälter. An diesem Punkt ist das Material von den unerwünschten PVC-Schuppen gereinigt und besteht nun überwiegend ausschließlich aus PET-Schuppen. Die gebräunten, entfernten PVC-Schuppen werden gewogen und mit dem Gewicht der gesamten Probe von PET- und PVC-Schuppen verglichen, die durch den Vorwärmer gelaufen ist. Das Gewicht der gebräunten PVC-Schuppen in Kombination mit dem Gewicht der vorgewärmten PET-Schuppen sollte gleich dem Gewicht des Ausgangsmaterials sein, das sowohl aus PET- als auch PVC-Schuppen bestand, wodurch ein Hinweis erhalten wird, dass alle PVC-Unreinheiten entfernt wurden.

[0033] Ein Nutzen, der durch die Verwendung eines Trockners erhalten wird, besteht darin, dass die gebräunten Schuppen nach der Farbe aus den übrigen PET-Schuppen aussortiert werden können. Ein Nutzen der Entfernung der PVC-Schuppen während der Festphasenpolymerisation ist, dass die Bildung von Salzsäure vermieden wird, die leicht die Gerätschaft beschädigt, die in der zweiten Stufe der Festphasenpolymerisation verwendet wird. Wenn sich ferner PVC in den Schuppen befindet, sobald diese dem Festphasenpolymerisationsverfahren unterzogen wurden, zeigen sich braune Streifen auf dem extrudierten Film. Wenn die PVC-Schuppen nicht entfernt werden, können sie die Schmelzfiltration im Extruder auch verstopfen. Wenn sich PVC in hohen Konzentrationen in den Schuppen befindet, kann die intrinsische Viskosität (IV) des Materials verringert sein. Zusätzlich entfernt die Trocknerstufe molekulares Wasser aus den Schuppen, erhöht die intrinsische Viskosität der Schuppen marginal und erhöht die Energiespeicherung in den Schuppen.

[0034] Vom Trockner werden die vorgewärmten Schuppen der ersten Stufe der Festphasenpolymerisation zugeführt. Die Dicke des Produkts beeinflusst die Zeit, die zur Festphasenpolymerisation zu einer bestimmten IV notwendig ist. Die dickeren Halsklumpen sind bei der Festphasenpolymerisation zu einer erhöhten IV langsamer als die dünnen Wandschuppen. Im Allgemeinen ist das Verhältnis 12 Stunden für Halsstücke zur Erhöhung der IV durch SSP im Vergleich zu 3 Stunden für dieselbe Erhöhung für Wandstücke. Die erste Stufe besteht in der Temperaturerhöhung des Großteils der PET-Schuppen, in dem sie in einen Trichter eingebracht werden. Der Trichter besteht aus einer sauerstofffreien Umgebung, in die Stickstoff abgegeben wird. Die Temperatur des Materials im Trichter wird auf 420°F (216°C) erhöht. Die Schuppen werden dem Trichter kontinuierlich zugegeben und bewegen sich durch den Trichter. Bei der Bewegung von der Oberseite des Trichters zum Boden des Trichters, werden die Schuppen den erhöhten Temperaturen von etwa 420°F bis 430°F (216 bis 221°C) ausgesetzt und erfahren eine zusätzliche leichte Erhöhung der intrinsischen Viskosität. Bei einer Ausführung dauert diese erste Stufe etwa eine Stunde.

[0035] Die erwärmten Schuppen sind dann von dem Trichter bereit für den Eintritt in die zweite Stufe der Festphasenpolymerisation. Die Schuppen werden kontinuierlich in einen Behälter geleitet. Die erwärmten PET-Schuppen werden in dem Behälter etwa 4 Stunden gehalten und in dieser Zeit bewegen sie sich von der Oberseite des Behälters zum Behälterboden. Die Temperatur in dem Behälter wird von 380°F auf 425°F (193 auf 218°C) unter einem Stickstoffzyklus erhöht. In dieser Stufe erhöht sich die intrinsische Viskosität der PET-Schuppen, die anfangs im Bereich von etwa 0,60 bis 0,80 dl/g lag, deutlich und die PET-Schuppe verlassen den Prozess mit einer durchschnittlichen IV von etwa 0,95 dl/g und mit einer breiten IV-Verteilung, die von etwa 0,70 dl/g bis 1,5 dl/g reicht. Diese erwärmten Schuppen mit hoher intrinsischer Viskosität können dann direkt in einen Extruder geleitet werden und es kann ein Hochleistungs-Umreifungsband erzeugt werden. Mit

diesem neuen Verfahren kann ein Hochleistungsband mit einer IV von wenigstens 0,90 dl/g hergestellt werden. Vor dieser Erfindung war nicht bekannt, dass ein Umreifungsband mit einer IV von wenigstens 0,90 dl/g hergestellt worden wäre, und ein solches Band stellt einen wesentlichen Fortschritt auf diesem Gebiet dar.

[0036] Der Stickstoffzyklus, der in der zweiten Stufe der Festphasenpolymerisation verwendet wird, ist in dem schematischen Flussdiagramm der **Fig. 2** dargestellt und besteht aus der Zuführung von reinem Stickstoff zum Boden des Behälters und dem Absaugen von Verunreinigungen von der Oberseite des Behälters. Stickstoff bewegt sich im Behälter nach oben und durch die Schuppen. Dabei reagiert der Stickstoff mit den Schuppen, um Acelhyd, Ethylenglycol und Salzsäure (HCl) zu extrahieren. Eine Option besteht darin, den Stickstoff von den Verunreinigungen zu reinigen, anstatt immer wieder reinen Stickstoff in den Stickstoffzyklus einzuleiten. Auf diese Weise kann der Stickstoff wiederverwendet werden.

[0037] Die Verunreinigungen werden auf vielfache Weise aus dem Stickstoff entfernt. Eine Möglichkeit ist durch das Trockenmittelverfahren, das von Bepex formuliert ist. Eine andere Möglichkeit ist das Entfernen von Abfallprodukten durch den katalytischen Sauerstoffprozess, der von Suhler entwickelt wurde. Eine weitere Möglichkeit zur Entfernung von HCl aus dem Stickstoffzyklus ist durch eine Kalkbeutelfiltervorrichtung, die HCl aus dem Gasstrom entfernt. Eine andere Möglichkeit zur Entfernung von HCl aus dem Stickstoffzyklus besteht darin, das Gas durch Sprühwasser zu leiten, wodurch die HCl in der wässrigen Suspension absorbiert wird.

[0038] In der zweiten Stufe der Festphasenpolymerisation ist die abgegebene HCl-Menge gering. Dennoch kann HCl in zwei Bereichen dieser Vorrichtung und dieses Verfahrens Probleme verursachen. Diese zwei Bereiche sind die Katalysatoraktivität und die Korrosion, insbesondere, wo flüssiges Wasser vorhanden sein kann. Es ist bekannt, dass HCl einen Platinkatalysator deaktiviert, aber das Ausmaß dieser Deaktivierung ist in der vorliegenden Erfindung nicht vollständig quantifiziert. Eine erhöhte Temperatur kann eine gewisse Deaktivierung des Katalysators ausgleichen, aber bei einem erhöhten Risiko eines Sinterns (einer permanenten Deaktivierung) des Katalysators. Eine erhöhte Katalysatorbettgröße kann auch eine geringere Aktivität ausgleichen. Dies erhöht jedoch die Kosten des Katalysators, senkt den Druck und kann eine zusätzliche Gebläseaktivität verlangen.

[0039] HCl kann auch Korrosionsprobleme bereiten, insbesondere bei der vorliegenden Erfindung, bei der flüssiges Wasser vorhanden ist. Flüssiges Wasser neigt dazu, HCl aus dem vorbeiströmenden Gas zu absorbieren und dieses auf Werte zu konzentrieren, bei welchen Korrosionsraten problematisch sind. Diese Bedingung scheint nach dem Kondensator vorzuherrschen, der den Prozessstrom vor dem Absorptionsbett kühlt.

[0040] In einer Ausführungsform, und wie in **Fig. 2** dargestellt, können die Probleme der Katalysatoraktivität und Korrosion durch Entfernen der HCl aus der vorliegenden Erfindung so rasch wie möglich unter Verwendung eines Fangbettes aus basischem Material korrigiert werden. Dieses Fangbett kann der Bühler-Leitung unmittelbar vor dem Katalysatorbett hinzugefügt werden oder vielleicht am besten in der Beutelgehäuseanordnung unmittelbar nach dem Festphasenbett eingefügt werden. In einer anderen Ausführungsform kann das Fangbett nach dem Beutelgehäuse angeordnet sein, um dessen Verstopfung mit PET-Partikeln zu verhindern. In einer anderen Ausführungsform fehlt in der einfacheren Repex-Konstruktion das Katalysatorbett, so dass das Fangbett unmittelbar nach dem Festphasenbett oder in dem Filter angeordnet wird. In einer anderen Ausführungsform wäre das Beutelgehäusefilter mit einem basischen Feststoff, wie Calciumoxid, Kalk, Alkali oder Bicarbonat beschichtet, um die Säure zu neutralisieren. Auf diese Weise würde der Filterbeutel ersetzt werden.

[0041] In einer anderen Ausführungsform könnte das Fangbett auch die Form einer Sprühkammer von Wasser oder Bicarbonat annehmen.

[0042] In einer weiteren Ausführungsform könnte die Erfindung auch einen Monitor enthalten, um die HCl-Werte zu erfassen. Die HCl-Werte könnten gelegentlich Spitzen erreichen, wenn PVC-Material in das Festphasenfluidbett gelangt. Ein einfacher HCl-Monitor könnte aus einem kleinen Fluidstrom bekannter Strömungsrate in einen Scrubber-Bubbler bestehen, der an einer automatisierten Titrierungseinheit angebracht ist. Der Verbrauch einer Base, um einen konstanten pH-Wert aufrechtzuerhalten, wäre eine einfache, aber dennoch direkte Methode einer HCl-Messung.

[0043] In einer anderen Ausführungsform der Erfindung, kann die Vorrichtung der vorliegenden Erfindung, aufgrund der Tatsache, dass Stahl oder sogar rostfreier Stahl leicht bei übermäßigen Raten korrodiert, wenn flüssiges Wasser mit HCl oder C12 vorhanden ist, mit anderen Konstruktionsmaterialien, wie CPPC, PP oder einem Stahl mit korrosionsbeständiger Beschichtung konstruiert sein.

[0044] Die 13X Molekularsiebe, die in dem Bühler-Trockenmittelprozess verwendet werden, sind für einen Qualitätsverlust bei Säuren bekannt. In einer anderen Ausführungsform kann ein großes Bett verwendet werden, um verlorene Trocknungskapazität auszugleichen. Die Verschlechterung des Siebes kann zu einem pulverförmigen Sieb führen. Wenn dies geschieht, könnte das Pulver in die PET-Produktion geleitet werden und/oder sich in dem unteren Ende des Trockenmittelgefäßes ansammeln und den Gasstrom behindern. Um dies zu verhindern, könnte ein Abschnitt der Anlage mit Filtern versehen sein, um eine PET-Verunreinigung zu verhindern, sowie mit leicht zugänglichen Öffnungen in der Nähe des Bodens der Vorrichtung, die leicht zu reinigen sind. In einer anderen Ausführungsform könnte dies auch durch Hindurchleiten von Stickstoff mit hoher Geschwindigkeit durch das Bett während des Regenerationsvorganges verhindert werden, wobei ein By-

pass-Trockenmittel aus dem Prozess ausströmt.

[0045] Nachdem die Verunreinigungen durch einen dieser Prozesse entfernt wurden, wird dann der gereinigte Stickstoff wieder dem Boden des Behälters zugeführt, um den Kreislauf erneut zu durchlaufen.

[0046] Dieser Prozess kann als chargenweiser oder kontinuierlicher Prozess durchgeführt werden. Das Stickstoffgas entfernt flüchtige Polymerisationsreaktionsprodukte, einschließlich Ethylenglycol, gemeinsam mit anderen Unreinheiten, die unerwünschte sekundäre Reaktionen verursachen können. Wenn zum Beispiel noch mehr als 20 ppm PVC in den Schuppen nach der Vorwärmstufe enthalten sind, erzeugen diese Schuppen HCl und verschlechtern das Trockenmittel, das zur Reinigung des Stickstoffs verwendet wird, der in der zweiten Stufe der SSP verwendet wird. Als solches müsste das Trockenmittel aufgrund der Reaktion zwischen HCl und dem Trockenmittel mehr als einmal pro Jahr ausgetauscht werden.

[0047] Unter Rückkehr nun zu der Haupterfindung wird, nachdem die Schuppen durch den Trichter und den Behälter gelaufen sind, das Produkt entfernt oder heiß dem Zuführtrichter des Extruders zugeleitet, von dem das Umreifungsband erzeugt wird. Die Zuleitung von heißem Material zu einem Extruder konserviert wesentliche Wärme in dem Polymer und verringert den Leistungsbedarf pro Pfund Polymer bei der Extrusion. Das Ausmaß der Gleichförmigkeit des Produktes, das in diesem Verfahren erhalten wird, ist angesichts der Unterschiedlichkeit und des relativ weiten Bereichs der intrinsischen Viskosität der Ausgangsmaterialien überraschend. Einer der am überraschendsten Aspekte dieser Erfindung ist die Tatsache, dass die Erwärmung und Festphasenpolymerisation von gebrauchten PET-Schuppen einfach und rasch und ohne Probleme, wie einer Agglomeration von Polymer, einem Anhaften von Polymer an der Verarbeitungsgerätschaft, oder einem Qualitätsverlust von Polymer erfolgt, wie dies bei Pellets häufig der Fall ist. Ein weiteres unerwartetes Ergebnis ist die hohe durchschnittliche IV, die mit einem Material mit einem weiten Bereich anfänglicher IV erhalten wird. Ein weiteres unerwartetes Ergebnis besteht darin, dass kein schmaler Bereich der IV notwendig ist, weder in dem Material, das einer Festphasenpolymerisation unterzogen wird und zur Herstellung des Hochleistungs-Umreifungsbandes verwendet wird, noch in dem fertigen Band selbst, um ein qualitativ hochwertiges Hochleistungskunststoffband zu erhalten.

[0048] Die folgenden Verhältnisse können verwendet werden, um die gewünschten Endergebnisse einer erhöhten intrinsischen Viskosität besser zu erreichen.

[0049] Die intrinsische Viskosität erhöht sich mit erhöhten Mengen an Stickstoffgas, erhöhter Temperatur in der Festphasenpolymerisation und längerer Verweilzeit in der Festphasenpolymerisation. Es hat sich auch gezeigt, dass eine Vorwärmung der Schuppen auf Reaktionstemperatur die Größe des Behälters verringert, der zur Ausführung der Polymerisation notwendig ist. Zusätzlich hat sich auch gezeigt, dass die dünnen Schuppen viel schneller als Pellets eine höhere IV erlangen und dies bei einem höheren Wert.

[0050] Schuppen sind auch wünschenswert, da sie im Gegensatz zu Pellets in der zweiten Stufe der Festphasenpolymerisation nicht klebrig werden.

[0051] Weder während der Vorwärmung noch während der Festphasenpolymerisationsstufen wird Sauerstoff zugegeben, da die Gegenwart von Sauerstoff einen Qualitätsverlust und eine Färbung bei den Polymeren herbeiführt. Stickstoff ist das bevorzugte Gas zur Verwendung bei der Festphasenpolymerisation, da es ökonomisch und jederzeit verfügbar ist.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Aufbereitung eines PET-Materials zur Verwendung für die Herstellung eines Hochleistungs-Kunststoffbandes, umfassend die folgenden Schritte:

Sammeln von PET-Material mit einer breiten Verteilung einer IV ("Intrinsic Viscosity" – Intrinsische Viskosität) in einem Bereich von 0,60 dl/g bis 0,95 dl/g;

Vermischen des gesammelten Materials und dessen Umformen in eine heterogene IV-Materialmischung, die im Wesentlichen aus mehreren ungleichförmigen, schuppenartigen und klumpenartigen Stücken besteht; und unmittelbares Unterziehen der heterogenen Mischung einer Festphasenpolymerisation ("solid state polymerization" – SSP), um ein heterogenes Material mit einer durchschnittlichen IV von wenigstens 0,85 dl/g zu bilden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die heterogene Mischung aus schuppenartigen und klumpenartigen Stücken durch Verfeinern der klumpenartigen Stücke zu schuppenartigen Stücken weiter umgeformt wird.

3. Verfahren nach Anspruch 2, wobei der Schritt des weiteren Umformens umfasst:
Walzen der heterogenen Mischung unter Druck, um die klumpenartigen Stücke zu schuppenartigen Stücken flach zu pressen.

4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, des Weiteren umfassend den Schritt des Identifizierens und Entfernens jeglicher PVC-Partikel, die sich aus den Sammel- und Vermischungsschritten in der heterogenen Mischung befinden, vor dem Festphasenpolymerisationsschritt.

5. Verfahren nach Anspruch 4, wobei der Schritt des Identifizierens und Entfernens der PVC-Partikel des Weiteren umfasst:

Erwärmen der umgeformten heterogenen Mischung bei einer Temperatur, bei welcher die PVC-Partikel eine braune Farbe annehmen, und Entfernen im Wesentlichen aller braun gefärbten Partikel aus der umgeformten heterogenen Mischung.

6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei der Festphasenpolymerisationsschritt das Entfernen eines Großteils von HCl-Verunreinigungen umfasst, die in einem Abschnitt seines Stickstoffzyklus gebildet werden, indem der im Stickstoffzyklus verwendete Stickstoff und jegliche HCl-Verunreinigungen durch ein Fangbett ("guard bed") aus basischem Material geleitet werden.

7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei das PET-Festphasenmaterial eine IV im Bereich von 0,90 dl/g bis 1,5 dl/g hat.

Es folgen 5 Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen

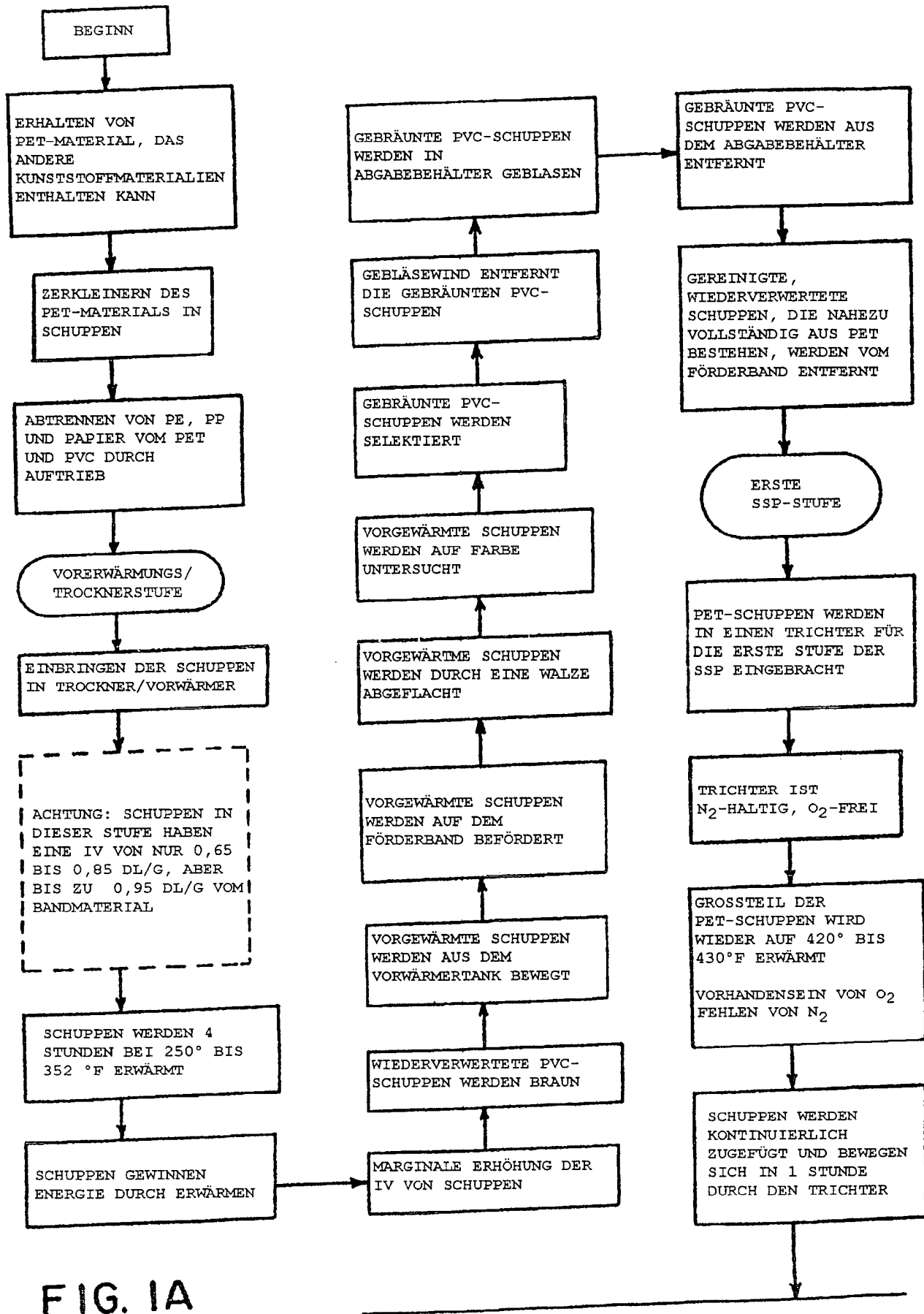


FIG. 1A

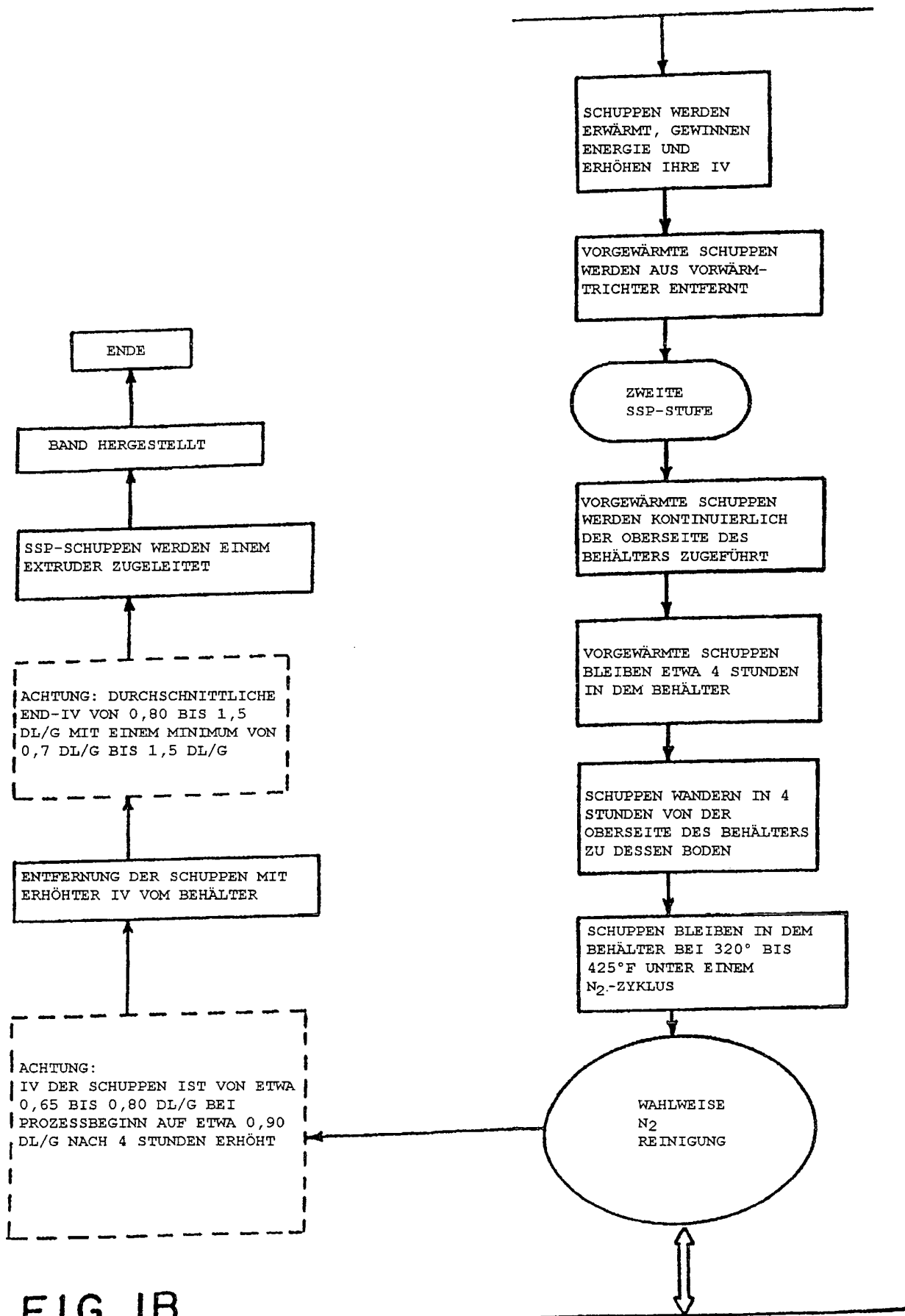
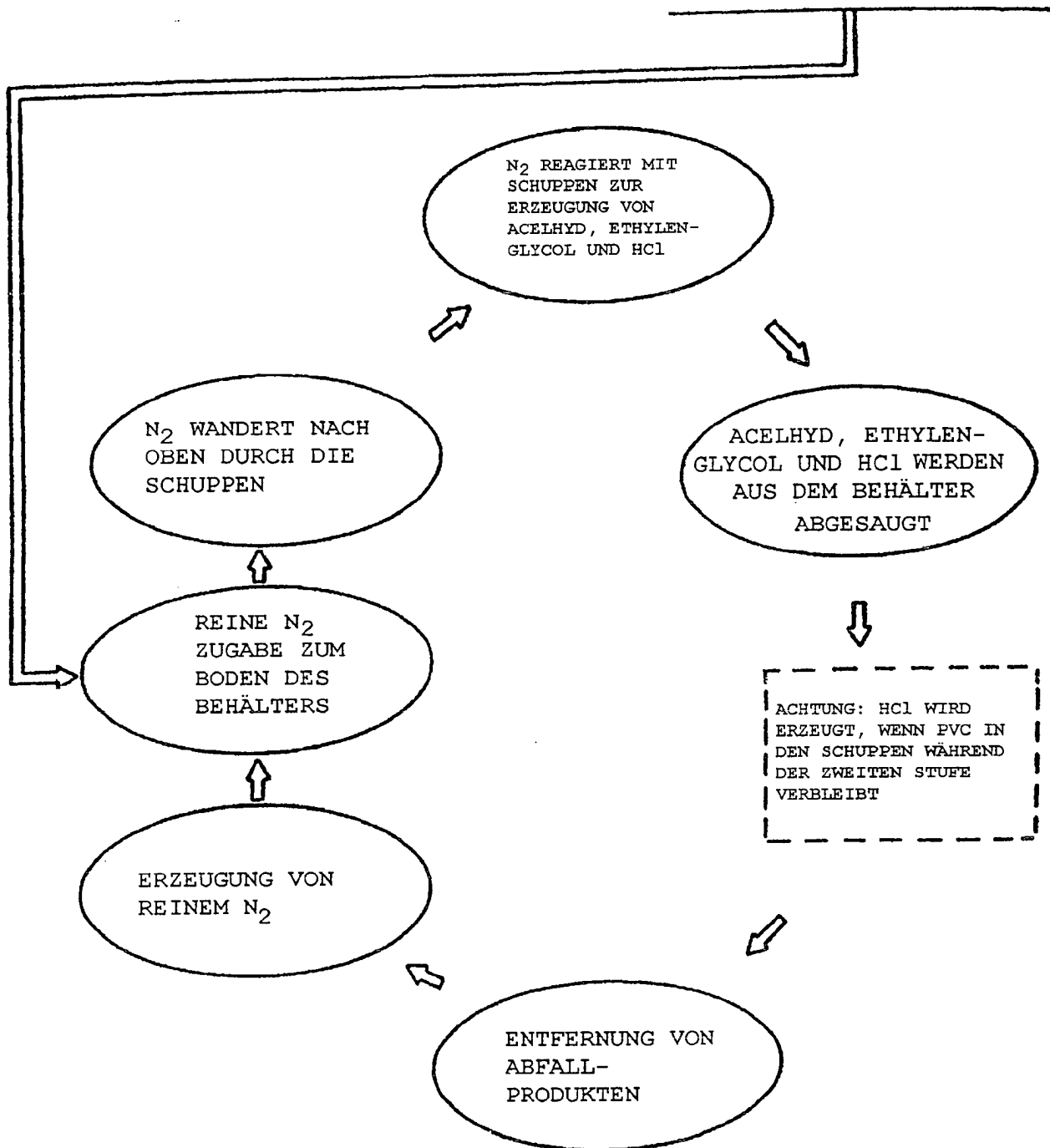
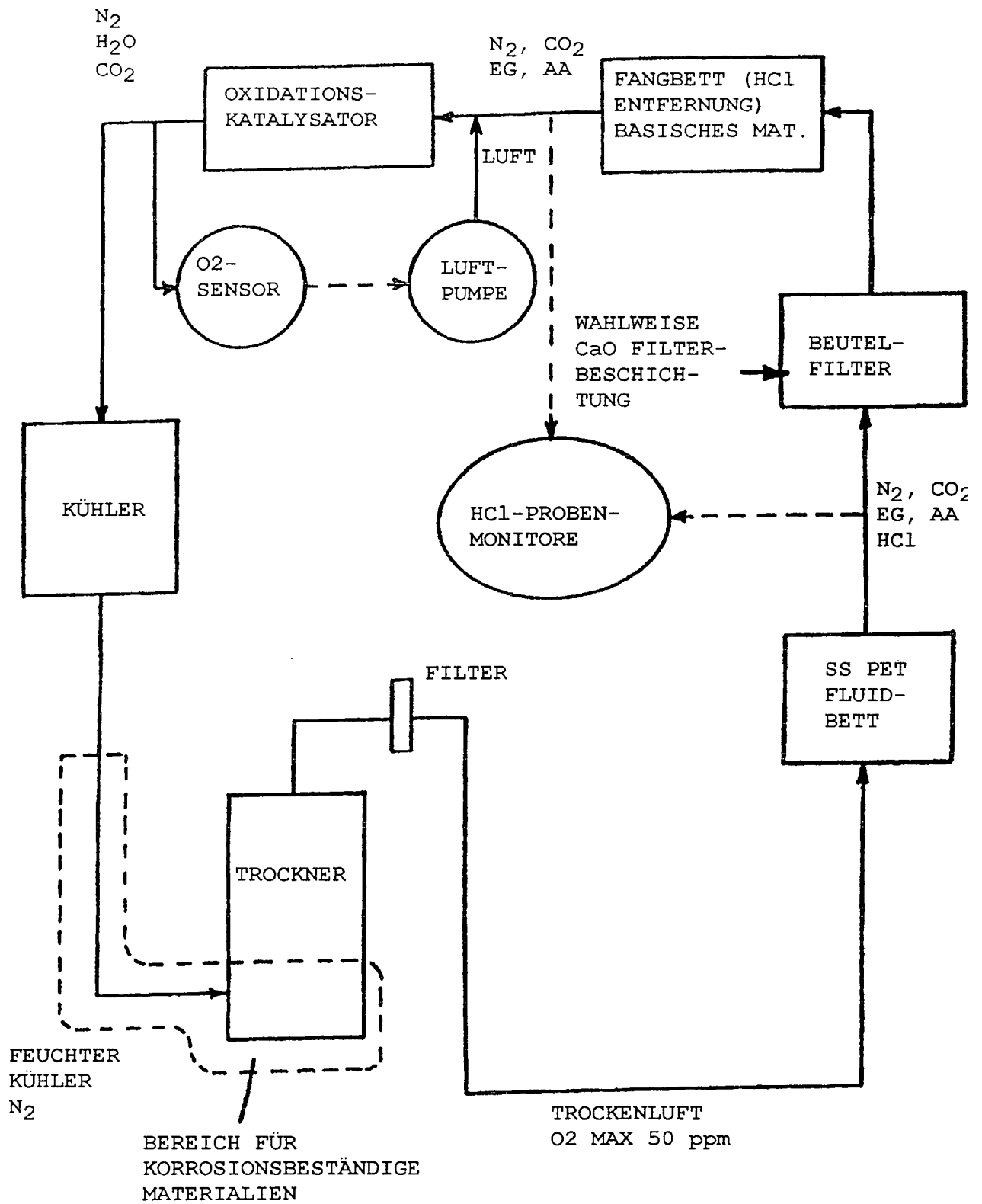


FIG. 1B



- * ENTFERNUNG MITTELS TROCKENMITTELVERFAHREN VON BEPEX
- * ENTFERNUNG DURCH KATALYTISCHES O₂-VERFAHREN VON BÜHLEI
- * ENTFERNUNG DURCH KALKBEUTEL
- * ENTFERNUNG DURCH SPRÜHWASSER
- * WAHLWEISES FANGBETT ZUR HCl ENTFERNUNG

FIG. IC



HCl = SALZSÄURE
EG = ETHYLENGLYCOL
AA = ACETALDEHYD

FIG. 2

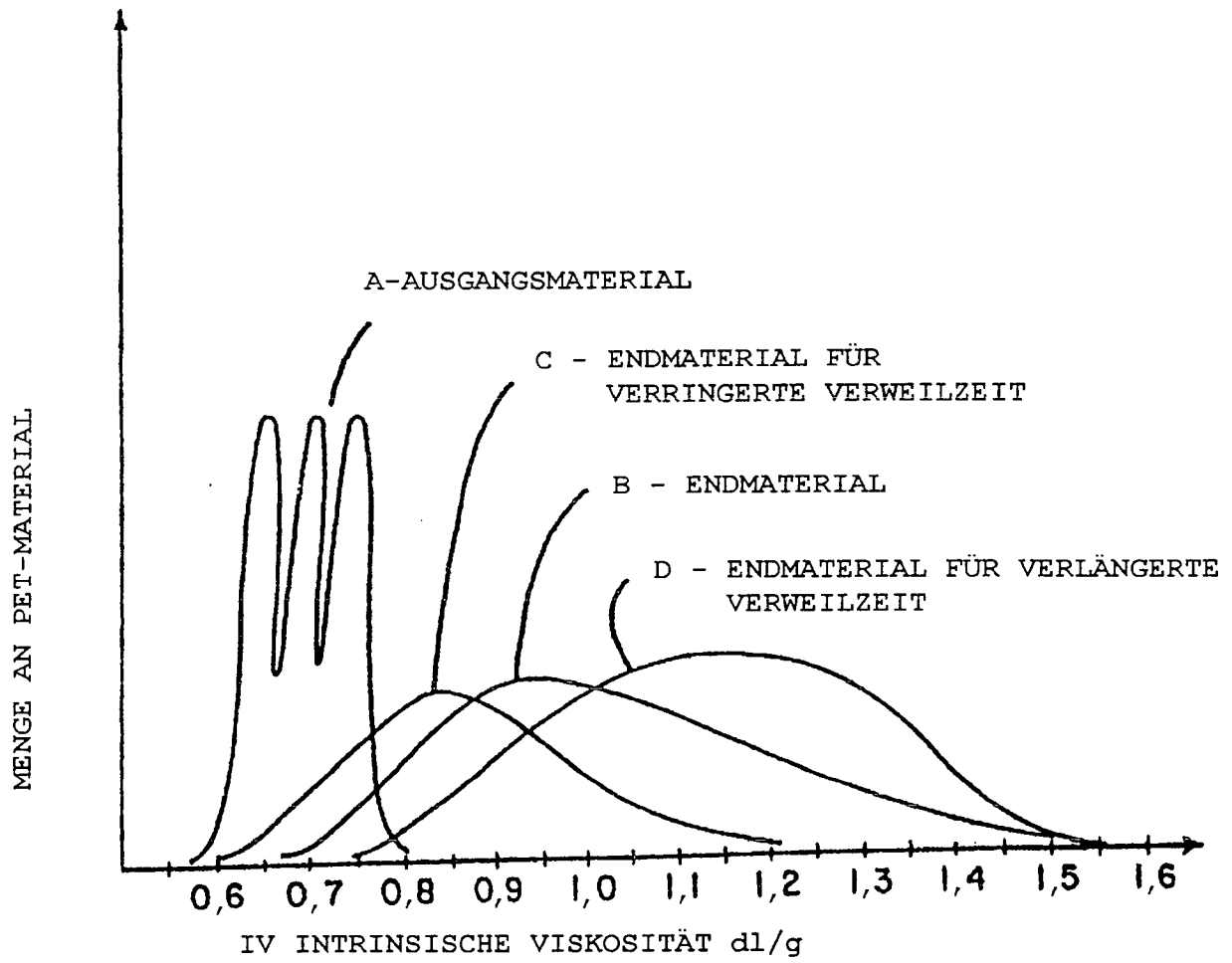


FIG. 3