(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 284 477 A5

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

4(51) C 08 L 67/02

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 08 L / 329 127 6	(22)	01.06.89	(44)	14.11.90

(71) siehe (73)
(72) Teichmann, Rainer, Dr. rer. nat.; Lewicki, Catrin; Reif, Joachim, Dipl.-Chem., DD
(73) Forschungsinstitut für Textiltechnologie, Annaberger Straße 240, Karl-Marx-Stadt, 9054, DD

(54) Verfahren zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens von Polyethylenterephthalat für den Einsatz im Spritzgußsektor

(55) Polyethylenterephthalat; verbessertes Kristallisationsverhalten; Spritzguß; Modifizierung; flüssige Phase; Modifikatorkombination; Alkali- oder Erdalkaliverbindung; weichmachende Verbindung; Abfallverwertung

(57) Verfahren zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens von Polyethylenterephthalat für den Einsatz im Spritzgußsektor. Ziel und Aufgabe der Erfindung ist, mittels entsprechender Modifizierung in flüssiger Phase, d. h. während der Gewinnung durch einen Löse- bzw. Extraktionsprozeß, das Kristallisationsverhalten von PETP wesentlich zu verbessern. Realisiert wird die Aufgabe dadurch, daß vorzugsweise PETP-haltige Abfälle in einem Halogenkohlenwasserstoff bei Temperaturen über dessen Siedepunkt und erhöhtem Druck gelöst werden und gleichzeitig die Modifizierung des PETP in der so entstandenen flüssigen Phase erfolgt, wobei als Modifikatorkombination ein synergistisch wirkendes und vollständig lösliches Gemisch aus einer Alkali- oder Erdalkaliverbindung, insbesondere Magnesiumsalen, und einer geläufigen weichmachenden Verbindung eingesetzt wird.

ISSN 0433-6461

4 Seiten

Patentansprüche:

1. Verfahren zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens von Polyethylenterephthalat (PETP) für den Einsatz im Spritzgußsektor durch Zusatz einer Modifikatorkombination, **gekennzeichnet dadurch,** daß PETP-haltige Materialien, vorzugsweise Abfälle, in einem Halogenkohlenwasserstoff bei Temperaturen über dessen Siedepunkt und unter erhöhtem Druck gelöst werden und gleichzeitig in dem so entstandenen flüssigen Medium die Modifizierung des PETP erfolgt, wobei als Modifikatorkombination ein synergistisch wirkendes Gemisch aus einer Alkali- oder Erdalkaliverbindung und einer geläufigen weichmachenden Verbindung eingesetzt wird, welches in den verwendeten Konzentrationen im Lösungsmittel unter den erforderlichen Verarbeitungsbedingungen vollständig löslich ist, und daß schließlich besagte Lösung in an sich bekannter Art und Weise zur PETP-Formmasse aufgearbeitet wird.
2. Verfahren nach Anspruch 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Alkali- oder Erdalkaliverbindung maximal 1%, der Weichmacher maximal 10%, bezogen auf das PETP, beträgt und das günstigste Verhältnis von Alkali- oder Erdalkalikomponente einerseits zu weichmachender Komponente andererseits zwischen 1:5 und 1:8 liegt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Alkali- oder Erdalkaliverbindung vorzugsweise Magnesiumsalen (Formel 1) ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß durch Anwesenheit geeigneter Farbpigmente bzw. Farbpigmentzubereitungen im Kornbereich bis 10 µm in der heißen, unter Druck stehenden PETP-Lösung die homogene, agglomeratfreie Verteilung der Pigmente in der PETP-Formmasse und eine gleichmäßige, tiefe Einfärbung des späteren Formkörpers erfolgt.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verbesserung des Kristallisationsverhaltens von Polyethylenterephthalat – fortan mit PETP abgekürzt – für den Einsatz im Spritzgußsektor, d.h. zur problemlosen Herstellung von teilkristallinen PETP-Formkörpern.

Charakteristik des bekannten Standes der Technik

Der verbreiteten Anwendung von PETP als Konstruktionswerkstoff stehen durch den Rohstoff an sich bedingte Schwierigkeiten bei der Verarbeitung entgegen. Mangelhaftes Kristallisationsverhalten, Hydrolyseempfindlichkeit sowie thermischer und thermooxidativer Abbau sind als wesentliche Nachteile zu nennen.
Während Hydrolyse bzw. Abbau durch ein geeignetes technisches und/oder technologisches Regime einigermaßen zufriedenstellend beherrschbar werden, ist eine Veränderung der Kristallisationseigenschaften ausschließlich mittels Modifizierung des PETP möglich. Hierbei interessiert vorrangig auch nur das teilkristalline PETP, da spritzgegossene Erzeugnisse des amorphen Zustandes infolge geringer Steifheit und Härte sowie fehlender thermischer Belastbarkeit eine untergeordnete Rolle spielen und als Konstruktionsplast ausfallen.
Im Zusammenhang mit dem ungünstigen Kristallisationsverhalten des – teilkristallinen – PETP muß insbesondere auf die niedrige Kristallisationsgeschwindigkeit hingewiesen werden, was für ein qualitätsgerechtes Spritzgießen Formtemperaturen über 150 Grad Celsius und lange Zykluszeiten erforderlich machen würde, um das Geschwindigkeitsmaximum bei homogener Keimbildung auszunutzen, spätere Nachkristallisationserscheinungen zu begrenzen und eine gute Entformbarkeit zu gewährleisten. Mögliche Einflußnahmen durch PETP-Modifizierung beinhalten deshalb vor allem die Erhöhung der Anzahl der Kristallisationskeime und eine Beschleunigung des Wachstums der sich aus diesen Keimen entwickelnden Kristallite. Schon daraus ergibt sich die Vorteilhaftigkeit von Modifikatorkombinationen.
Entsprechende Vorschläge zur PETP-Abwandlung sind zahlreich; u.a. werden solche Modifikatorkombinationen in DD-PS 142199, 142200, 226896, DE-OS 3147881 und der JP-PS 59-207963 beschrieben. Hervorzuheben ist dabei die DD-PS 226896, welche einen Keimbildungspromotor neben einem Weichmacher empfiehlt. Gemäß der JP-PS 57-87910 fungiert ein Alkalimetall-Chelatkomplex als Keimbildner. Allen diesen Vorschlägen liegt jedoch eine Modifizierung in der Schmelze zugrunde, die z.B. mit PETP-haltigen Mischabfällen in der sonstigen einfachen und direkten Form nicht möglich ist, häufig Homogenisierprobleme in sich birgt, zumeist eine große thermische Belastung der beteiligten Komponenten bedeutet und im Extremfall sogar ein neues Makromolekül (Copolyester) erzeugt.
Demgegenüber existieren auch Hinweise zu einer PETP-Modifizierung in flüssiger Phase, so in DE-OS 2364884, 2651762, JP-PS 60-118737, wo vorgenannte Mängel und Nachteile weniger auftreten bzw. gegenstandslos sind. Diese Vorschläge beinhalten jedoch nicht eine Veränderung des Kristallisationsverhaltens von PETP zwecks Verbesserung der Verarbeitungseigenschaften beim Spritzguß. Sie basieren außerdem auf unterschiedlichen Lösungsmitteln und sind z.T. wenig wirkungsvoll, weil keine echten Lösungen vorliegen oder ein synergistischer Effekt im Falle der Anwendung von Modifikatormischungen nicht nachgewiesen werden kann. Geht man davon aus, daß eine spürbare Beeinflussung des Kristallisationsverhaltens von PETP in der Regel an die Anwesenheit von Alkali oder Erdalkali gebunden ist, so muß im Zusammenhang mit der Flüssigphasenmodifizierung in PETP-Lösungsmitteln, vorzugsweise Halogenkohlenwasserstoffen, auch daran erinnert werden, daß sich Alkali- und Erdalkaliverbindungen hierin erfahrungsgemäß äußert schwer lösen.

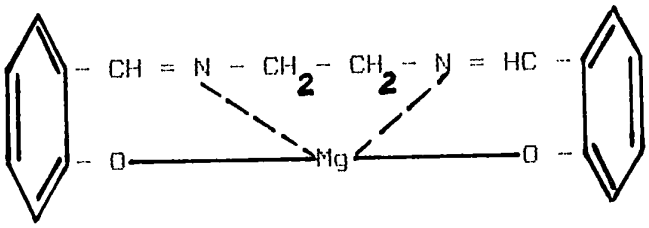
Bekannte Methoden der Einbeziehung von PETP-Abfällen in die Spritzgußproblematik bedienen sich andersartiger, uneffektiverer Wirkprinzipien. So wird beispielsweise häufig lediglich der Erhöhung der Molekularmasse und damit vornehmlich der Verbesserung der späteren Gebrauchseigenschaften der Formkörper Augenmerk geschenkt (DD-PS 207549, 227925) oder verwendet man aus Abfällen gewonnene Produkte als – z. T. kristallisationsfördernde – Verschnittmittel (DD-PS 209469). Auf die Problematik der direkten Aufarbeitung von PETP-Abfällen in Mischung mit anderen Komponenten war bereits hingewiesen worden.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein in seinem Kristallisationsverhalten markant verbessertes PETP herzustellen, mit dessen Hilfe günstige Verarbeitungseigenschaften beim Spritzguß ohne Beeinträchtigung der späteren Gebrauchseigenschaften der PETP-Formkörper gewährleistet werden. Die volkswirtschaftliche Bedeutung dieser Zielstellung ergibt sich aus der möglichen PETP-Abfallverwertung einerseits sowie der Erschließung des Spritzgußsektors für den neuen Konstruktionswerkstoff PETP andererseits.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung von Spritzguß-PETP zu schaffen, bei dem PETP-Bereitung und für verbesserte Kristallisationseigenschaften notwendige Modifizierung in einem Schritt ablaufen und technologisch vorteilhaft durchführbar sind. Dies bedingt geeignete Modifizierungsmittel und -methoden.
Realisiert wird die Aufgabe dadurch, daß PETP-haltige Materialien, vorzugsweise Abfälle, in einem Halogenkohlenwasserstoff bei Temperaturen über dessen Siedepunkt und unter erhöhtem Druck gelöst werden und gleichzeitig in dem so entstandenen flüssigen Medium die Modifizierung des PETP erfolgt, wobei als Modifikatorkombination ein synergistisch wirkendes Gemisch aus einer Alkali- oder Erdalkaliverbindung und einer geläufigen weichmachenden Verbindung eingesetzt wird, welches in den verwendeten Konzentrationen im Lösungsmittel unter den erforderlichen Verarbeitungsbedingungen vollständig löslich ist, und daß schließlich besagte Lösung in an sich bekannter Art und Weise zur PETP-Formmasse aufgearbeitet wird.
Wesentliche Merkmale der vorgeschlagenen Verfahrensweise sind dabei die Integration des die Kristallisationseigenschaften verbessernden Modifizierungsschrittes in die Sekundär-PETP-Gewinnung, die Verwendung eines Halogenkohlenwasserstoffes, der bekanntlich selbst ein Kristallisationsbeschleuniger für PETP ist, als Modifizierungsmedium dafür, die vollständige Löslichkeit der verwendeten Modifizierungsmittel im Lösungsmittel unter den erforderlichen Lösebedingungen, das synergistische Wirken der Modifikatorkombination und nicht zuletzt die streng einzuhaltenden oberen Konzentrationsgrenzen der Modifikatoren sowie deren Mengenverhältnis untereinander.
So darf die Alkali- oder Erdalkaliverbindung maximal 1 %, der Weichmacher maximal 10 %, bezogen auf das PETP, betragen. Das Verhältnis von ersterer zu letzterer Komponente soll günstigerweise zwischen 1:5 und 1:8 liegen. Die vorteilhaftesten Mengen müssen in Abhängigkeit von PETP-Rohstoff und den konkreten Arbeitsbedingungen sowie Modifizierungsmitteln jeweils erst ermittelt werden; allgemein gilt jedoch, je geringer um so besser, da mit den Modifikatoren eingetragene –OH- und –COOH-Gruppierungen zu statischem Kettenabbau des PETP führen und somit gebrauchseigenschaftsverschlechternd wirken. Als Alkali- bzw. Erdalkaliverbindung bietet sich insbesondere Magnesiumsalen (Formel 1) an,



(Formel 1)

doch können z. B. gleichfalls Calciumsalen, Magnesiumbenzoat, Magnesiumacetylacetonat, Natriumacetylacetonat u. a. eingesetzt werden. Chelatkomplexe weisen häufig ausreichende Löslichkeit im Halogenkohlenwasserstoff auf. Gemäß NIELD et al. (Nature 304 [1983] 432) ist davon auszugehen, daß Alkali- oder Erdalkaliverbindungen mit der PETP-Kette – bei durch Lösungsmittel und PETP-Ausgangsmaterial immer anwesenden Wasserspuren – unter Bildung ionischer Endgruppen reagieren die Ausgangspunkte für Assoziate sind, welche ihrerseits die eigentlichen nukleierenden Spezies der Kristallisation darstellen, so daß die Bedeutung der Löslichkeit solcher Modifikatoren erklärlich wird. Gleiches trifft für die andere Modifizierungskomponente zu, die weichmacheranaloge Wirksamkeit besitzen muß. Mit ihr läßt sich vornehmlich die Glastemperatur des PETP wunschgemäß senken; eine damit einhergehende höhere Kettenbeweglichkeit gestattet ein rascheres Kristallitwachstum. Die synergistische Wirksamkeit, d. h. der nicht bloß additive Effekt beider Modifizierungspartner, beruht folglich auf einer Erhöhung der Anzahl der Kristallisationskeime einerseits und schnellerem Wachstum der Kristallite andererseits bei optimaler Homogenisierung. Vorteilhafte weichmacherwirksame Produkte sind u. a. Dialkylphthalate, Alkylsulfonsäureester mit Phenolen, Polyesteralkohole bzw. Polyalkylenglykoladipate, wobei polymere Verbindungen wegen des geringeren prozentualen Anteils an kettenspaltenden funktionellen Gruppen bevorzugt werden.
Überraschenderweise zeigen die beschriebenen Modifikatorkombinationen mit Magnesiumsalen ähnlich gute Wirkung auch bei Durchführung der Modifizierung in der PETP-Schmelze.
Unabhängig davon kommt es zu modifizierendes PETP grundsätzlich Primär- und Sekundärmaterial in Frage, doch kann Abfall-PETP, vor allem als Textilmaterial, Folie oder Syntheserückstand, bevorzugt verwendet werden, wenn sein LV-Wert (Lösungsviskosität, gemessen in 1:1-Phenol-Tetrachlorethan-Mischung) ≥ 1,35 beträgt. Ebenso einsatzfähig sind Mischungen mit PETP, wenn der Fremdanteil unlöslich bleibt und abgetrennt werden kann.

Ein bevorzugtes Lösungsmittel ist Dichlormethan. Es können auch Lösungsmittelgemische verwendet werden. Als maximale Lösetemperatur gilt 200 Grad Celsius; ein entsprechend erhöhter Dampfdruck stellt sich in geschlossenen Gefäßen von selbst ein. Lösungsmittel und/oder zu lösende Substanzen sind während des Lösevorganges zu bewegen. Das Verhältnis PETP zu Lösungsmittel ist breit variierbar und abhängig von der weiteren Verfahrensweise. Soll außerdem angefärbt werden, gewährleistet das Zugegensein geeigneter feinkörniger Farbpigmente, gegebenenfalls als Masterbatch oder Farbpaste in vordispergierter Form, in der entstandenen PETP-Lösung – unterstützt durch inniges Rühren – deren homogene, agglomeratfreie Verteilung und damit eine gleichmäßige, tiefe Farbgebung für die späteren Spritzgußartikel.
Die Abscheidung des PETP aus der zunächst noch heißen und unter Druck stehenden Lösung erfolgt nach dafür bekannten Methoden, vorzugsweise jedoch mittels Entspannungsverdampfung bzw. Verdüsen. Es schließt sich ein normales Trocknen des Produkts an.
Zur weiteren Verarbeitung wird wie üblich verfahren. Hierfür erfolgt im Bedarfsfall vor dem eigentlichen Spritzguß die Konfektionierung des bereits kristallisationsfördernd-modifizierten PETP. Das vorliegende Pulver ist im Hinblick auf zufriedenstellende Homogenisierung für diese Endkonfektionierung besonders prädestiniert. Unter Konfektionierung seien beispielsweise der Zusatz von Füllstoffen und/oder Verstärkungsmitteln, insbesondere auf Basis Glas, und/oder von Schlagzähigkeitsmodifikatoren und/oder Flammschutzmitteln verstanden. Dieser Schritt findet in der Regel in der Schmelzephase statt, führt also zu Granulat. Gleichzeitig können dabei außerdem molmasse-aufbauende Maßnahmen ergriffen werden, so durch Zugabe geeigneter Diepoxide. Das alles ist jedoch gegebenenfalls auch bereits in flüssiger Phase möglich. Eine nochmalige Erhöhung der Kettenlänge wird im übrigen ebenso durch Festphasenpolykondensation des PETP bei Temperaturen knapp unter dem Schmelzpunkt erreicht. Die Notwendigkeit letzterer eventuellen Maßnahme leitet sich immer vom augenblicklichen LV-Wert des PETP ab, der vor dem Spritzgut > 1,30 betragen sollte. Vollständiger Feuchtigkeitsausschluß ist bei allen diesen Arbeitsgängen Vorbedingung. Das gilt insbesondere auch für das abschließende Spritzgießen, bei dem bei Formtemperaturen unter 115 Grad Celsius und Zykluszeiten um 15s sowie mit einwandfreier Entformbarkeit teilkristalline Formkörper mit guten Gebrauchseigenschaften entstehen.
Das Kristallisationsverhalten des PETP bzw. aus ihm hergestellter Produkte kann durch thermoanalytische Untersuchungen im Zusammenhang mit LV-Wert-Bestimmungen nach jeder Verarbeitungsstufe charakterisiert werden. Die Gebrauchseigenschaften der resultierenden Formkörper lassen sich an entsprechenden ISO-Prüfstäbchen bestimmen.

Ausführungsbeispiel

1 kg PETP-Faserwirre (LV = 1,37) wird in einem Autoklaven in 7 l Dichlormethan unter Zusatz von 5g Mg-salen und 30g Effomoll AP 30 (Polyethylenglykoladipat des VEB Deutsche Hydrierwerke Rodleben, DDR) bei 170 Grad Celsius und 20 kp/cm^2 gelöst. Ständiges Rühren begleitet den Löse- und nachfolgenden Abkühlvorgang. Das ausgefallene und unter 0,02% Restfeuchte getrocknete Produkt (LV = 1,35), das eine Glastemperatur von 63 Grad Celsius und eine Kristallisationstemperatur von 110 Grad Celsius bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 4 Grad/min aufweist, unterwirft man nun einer Festphasenpolykondensation bei 230 Grad Celsius während 8h unter Stickstoff und führt anschließend die Konfektionierung bei 280 Grad Celsius während 4 min in einem Extruder durch. Es resultiert hiernach ein PETP-Regranulat (LV = 1,32), das in dieser Form nach nochmaliger strenger Trocknung dem Spritzguß zugeführt werden kann. Dabei erzeugte Prüfstäbchen zeigen in den wesentlichen Eigenschaften (Schlagbiegefestigkeit, Kerbschlagbiegefestigkeit, Biege-E-Modul, Zugfestigkeit, Dehnung, Schwindung) gute bis sehr gute Werte.