



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **245 671 A1**
 4(51) **C 08 J 11/06**
C 08 J 3/20
C 08 J 3/12
AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	WP C 08 J / 266 500 7	(22)	22.08.84	(44)	13.05.87
(71)	VEB Chemiekombinat Bitterfeld, 4400 Bitterfeld, Zörbiger Straße, DD				
(72)	Krauß, Dieter, Dipl.-Ing.; Schaaf, Helmut; Schwachula, Gerhard, Doz. Dr. sc. nat. Dipl.-Chem.; Hellmig, Reinhard, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem.; Schäfer, Walter, Dr. rer. nat. Dipl.-Chem., DD				
(54)	Verfahren zur Verwertung von vernetzten Styrencopolymerisaten				

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von vernetzten und damit unlöslichen und unschmelzbaren Styrencopolymerisaten bestimmter Kornfraktionen, die durch die statistische Verteilung der Korngröße bei der Suspensionspolymerisation zwangsläufig anfallen und nicht zu Ionenaustauschern oder thermoplastisch aufgearbeitet werden können. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß man diese Styrencopolymerisate mit Polyethylengranalien vermischt und zur Herstellung von Kunststoffgranulaten für schwimmende Inertschichten auf Ionenaustauscherschüttungen in der Wasseraufbereitung durch Extrusion und Stranggranulierung einsetzt. Mit dem Verfahren ist es möglich, vernetzte Polymere unter Erhalt der makromolekularen Struktur einem ökonomischen Sekundäreinsatz zuzuführen.

Erfindungsanspruch:

Verfahren zur Verwertung von vernetzten, bei der Suspensionspolymerisation durch statistische Verteilung der Korngröße zwangsläufig anfallenden und nicht zu Ionenaustauschern oder auf thermoplastischem Wege verarbeitbaren Styrencopolymerisatfraktionen, **gekennzeichnet dadurch**, daß Polyethylengranalien mit einem Anteil bis zu 20 Ma.-% mit Styrencopolymerisatfraktionen vermischt und durch Extrusion und Stranggranulierung zu Kunststoffgranulaten für schwimmende Inertschichten auf Ionenaustauscherschüttungen verarbeitet werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Verwertung von vernetzten Styrencopolymerisatfraktionen, die bei der Suspensionspolymerisation zwangsläufig durch die natürliche statistische Verteilung der Korngröße anfallen und weder zu Ionenaustauschern technisch üblicher Korngröße noch thermoplastisch aufarbeitbar sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Bei der Herstellung des polymeren Grundgerüsts von Ionenaustauscherkugeln wendet man die Technologie der Suspensionspolymerisation an und synthetisiert hauptsächlich Copolymere aus Styren und Divinylbenzen, die durch polymeranaloge Umsetzungen bekannterweise zu den eigentlichen, funktionelle Gruppen tragenden Ionenaustauschern aufgearbeitet werden. Beim Herstellungsprozeß der Copolymeren fallen in einer gewissen Menge für weitere Syntheseschritte nicht einsetzbare Copolymerisatfraktionen an. Die Korngrößen dieser Kornanteile werden durch die gewünschte Korngröße des fertigen Ionenaustauschers bestimmt, die bei technisch üblicher Körnung zwischen 0,3 und 1,2 mm liegt. Die Anteile der außerhalb dieses Bereiches liegenden Styrencopolymerisatfraktionen sind technologisch bedingt und werden nicht zu Ionenaustauscherkugeln aufgearbeitet, da die weiteren technologischen Stufen durchweg auf technisch übliche Körnungen ausgelegt sind. Diese Copolymerisatfraktionen werden mechanisch abgetrennt, ihre ökonomische Verwendung ist bisher nicht bekannt.

Bekannt sind jedoch vielfältige Bemühungen, besonders aus jüngerer Zeit, die eine Verwertung von Plast- und Elastabfällen zum Ziel haben.

Die effektivste Form der Wiederverwendung ist hierbei der Einsatz der Kunststoffe unter Erhalt der makromolekularen Struktur, wie es beispielsweise bei der thermoplastischen Verarbeitung der Fall ist.

Dieser Rückführung in den Stoffkreislauf sind aber vernetzte Polymere nicht zugänglich, die sie sich nicht thermoplastisch verarbeiten lassen, sondern bei Temperaturen über 220°C im Falle vernetzter Polystyrene der thermischen Destruktion unterliegen.

Bei Zerstörung der makromolekularen Struktur sind als Möglichkeiten für den Sekundäreinsatz von Hochpolymeren die Hydrolyse oder Pyrolyse zur Gewinnung chemischer Grundstoffe, wie in DE-OS 2442387 beispielsweise beschrieben, oder eine Verbrennung mit dem Ziel der Energiegewinnung ebenfalls Stand der Technik. Der entscheidende Nachteil ist hier der Verlust der makromolekularen Struktur und damit der zu ihrer Ausbildung aufgewendeten Energie. Der Energiebedarf zur Polymerisation von Styren beträgt zum Beispiel 10500 kWh/t (Kunststoffe 68 [1978] 5, S. 277).

Weitere Möglichkeiten zur Wiederverwertung von bestimmten Polymeren sind für Polyamide durch Lösen unter Wärmezufuhr (DE-OS 2158608) oder für PVC-Abfälle durch Zusammenkleben mit Hilfe eines Lösungsmittels unter Verwendung von Druck und gegebenenfalls erhöhter Temperatur miteinander zu einem kompakten Formkörper beschrieben (DD-PS 115607).

Alle diese Verfahren zur Wiederverwertung von Polymerabfällen haben eines gemeinsam, sie eignen sich nicht für Kunststoffe mit räumlich vernetzter Polymerstruktur.

Lediglich für vernetzte Polyolefinschaumstoffabfälle ist ein Verfahren zu ihrem Sekundäreinsatz beschrieben (DD-PS 132940).

Sie werden vermahlen und in feinteiliger Form wieder dem verschäumt werdenden Grundmaterial zugesetzt. Nachteilig ist hier die Notwendigkeit einer zusätzlichen Vermahlungsstufe zur Erzielung von Körnungen kleiner 400 µm sowie die beim Mahlvorgang notwendige Kühlung, um ein Schmieren und Verkleben des Mahlgutes zu verhindern.

Die Nichtnutzung von Hochpolymeren und ihre Deponie als Abfallstoff als letzte Möglichkeit ihrer Beseitigung bedeutet eine zunehmende Umweltbelastung, denn Substanzen, wie zum Beispiel vernetztes Polystyren, sind ökologisch praktisch nicht abbaubar.

Außerdem sind hochpolymere Verbindungen Rohstoffreserven von beachtlicher Größenordnung.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, die bei der Synthese von vernetzten Styrencopolymeren nach der Suspensionstechnologie zwangsweise anfallenden und weder zu Ionenaustauschern noch thermoplastisch aufarbeitbaren Styrencopolymerisatfraktionen einer ökonomisch sinnvollen Verwertung zuzuführen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Aufgabe der Erfindung war es, ein einfaches und billiges Verfahren zur ökonomisch sinnvollen Verwertung der bei der Synthese von vernetzten Styrencopolymeren nach der Suspensionstechnologie zwangsweise anfallenden und weder zu Ionenaustauschern noch thermoplastisch aufarbeitbaren Styrencopolymerisatfraktionen unter Erhalt der makromolekularen Struktur und ihrer wertvollen Eigenschaften zu finden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, daß man diese Styrencopolymerisate mit Polyethylengranalien vermischen und dieses Gemisch zur Herstellung schwimmender Inertschichten für Ionenaustauscherschüttungen durch Extrusion und Stranggranulierung einsetzen kann. Schwimmende Inertschichten werden in der Wasseraufbereitung zur Fixierung des Harzbettes eingesetzt, wenn nach der Technologie der Gegenstromregenerierung gearbeitet wird. Diese Schichten bestehen aus Kunststoffgranulat bestimmter Körnung, sind austauschinaktiv und resistent gegen die Beladungs- und Regeneriermedien, die in der Wasseraufbereitung zum Einsatz kommen, passen sich der jeweiligen Höhe der Harzschicht an und stellen keine hydraulischen Begrenzungen dar.

Überraschend ist die Tatsache der Verwendung der Styrencopolymerisate zur Herstellung schwimmender Inertschichten für Ionenaustauscherschüttungen besonders deshalb, da das bekannte Problem der Unverträglichkeit von Polymeren unterschiedlicher Natur, das sich bereits bei thermoplastischen Polymermischungen in schlechten mechanischen Eigenschaften äußert und nur in wenigen Fällen durch die bekannten Methoden zum Verträglichmachen, wie Zusatz von Vermittlern oder Inertstoffen, gemindert werden kann, natürlich bei den erfindungsgemäß entstehenden Polymermischungen besonders stark auftritt, da jede Polymerkomponente in der anderen absolut unlöslich ist. Entgegen diesen zu erwartenden Nachteilen zeigte es sich, daß die erfindungsgemäßen Produkte sich für den vorgesehenen Einsatzzweck sehr gut eignen und ausreichend mechanisch stabil sind.

Die Menge der Zudosierung des Styrencopolymerisates muß sich nach zwei Merkmalen richten. Zum einen darf die Technologie der Extrusion und Stranggranulierung nicht nachteilig beeinflusst werden (ausreichende Durchmischung im Extruder, kein Reißen der Stränge beim Reckprozeß) und zum anderen muß das Material der Inertschicht abriebfest bleiben und eine Dichte kleiner 1 g/cm^3 aufweisen. Danach kann der Anteil des dem Polyethylen zugegebenen Styrencopolymerisates bis zu 20 Ma.-%, vorzugsweise bis zu 15 Ma.-%, betragen.

Als Extruder kommen die üblicherweise für Polyethylen verwendeten Einschncken- oder Doppelschnckenmaschinen zum Einsatz, die Temperaturfahrweise entspricht ebenfalls der der Verarbeitung von Polyethylen.

Die Zudosierung des Styrencopolymerisates erfolgt mittels bekannter Dosiervorrichtung für Feststoffe direkt am Eingangsstutzen zum Extruder.

Die erfindungsgemäße Arbeitsweise zur Wiederverwendung von bei der Synthese von vernetzten Styrencopolymeren nach der Suspensionstechnologie zwangsweise anfallenden und weder zu Ionenaustauschern noch thermoplastisch verarbeitbaren Styrencopolymerisatfraktionen weist zusammenfassend die folgenden Vorteile auf:

Das Verfahren dient dazu, das bisher eine erhebliche Umweltbelastung darstellende, weil biologisch nicht abbaubare vernetzte Polystyren, welches nach dem derzeitigen Stand der Technik nicht genutzt werden kann, einer ökonomisch sinnvollen Verwendung zuzuführen.

Das erfindungsgemäße Verfahren zeichnet sich weiterhin dadurch aus, daß es einfach und billig ist, keinerlei zusätzliche energetische Aufwendungen, wie die meisten der bekannten Abfallverwertungsverfahren, benötigt und in den gängigen Polymerverarbeitungslinien ohne zusätzliche Investitionen realisierbar ist. Außerdem entfallen alle bei einem Sekundäreinsatz von anderen Kunststoffabfällen fast immer nötigen Vorbereitungsoperationen wie Waschen, Zerkleinern, Sortieren und Aufbereiten.

Durch das erfindungsgemäße Verfahren wird weiterhin möglich, bis zu 20 Ma.-% des vielseitig verwendbaren Rohstoffes Polyethylen durch das bisher verworfene Styrencopolymerisat zu ersetzen und damit einzusparen. Es ergibt sich zwangsläufig eine ökonomisch günstigere Gestaltung des Polymerisationsverfahrens nach der Suspensionstechnologie, da bei erfindungsgemäßer Arbeitsweise fast das gesamte Kornspektrum einer Verwendung zugeführt wird.

Weiterhin ist mit der erfindungsgemäßen Arbeitsweise eine generelle Möglichkeit gegeben, vernetzte Polymere direkt einer Wiederverwendung zuzuführen, da sich alle bisherigen Verfahren auf Polymere mit thermoplastischen Eigenschaften beschränken. Die ökonomische Verwertung vernetzter und damit unlöslicher und unschmelzbarer Polymere ist bisher nicht möglich gewesen.

Die Erfindung wird durch das nachfolgende Beispiel erläutert.

Ausführungsbeispiel

Ein Einschnckenextruder wird mit Polyethylengranulat niederer Dichte beschickt. Oberhalb des Bunkers für dieses Polyethylen-Ausgangsgranulat wird in einen weiteren Vorratsbehälter Unterkornpolymerisat vorgelegt und über eine Dosiervorrichtung, deren Auslauf direkt bis zur Extrudierschncke reicht, in einer Menge von 15 Ma.-%, bezogen auf die Gesamtmasse, kontinuierlich zudosiert.

Die Extrusion wird bei einer Temperatur von 160°C und einem Durchsatz von 20 kg/h durchgeführt. Die austretenden Stränge werden gereckt, im Wasserbad gekühlt und auf die erforderliche Körnung granuliert. Das Endprodukt besteht aus weißen opaken zylindrischen Granalien, ist abriebfest und weist eine Dichte kleiner 1 g/cm^3 auf. Es verhält sich analog wie ein Produkt, welches nicht nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellt wurde. Dies betrifft sowohl die Dichte als auch das Rückhaltevermögen gegenüber Ionenaustauscherschüttungen in der Wasseraufbereitung.