



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 253 036 A1

4(51) C 08 J 11/04
C 08 G 63/76

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 J / 294 921 0

(22) 02.10.86

(44) 06.01.88

(71) VEB Chemiefaserwerk „Herbert Warnke“, Straße der Chemiearbeiter, Wilhelm-Pieck-Stadt Guben, 7560, DD
(72) Ewert, Karl-Heinz, Dr. Dipl.-Chem.; Kutzer, Ralf, Dipl.-Ing.; Unger, Reinhard, Dipl.-Ing., DD

(54) Verfahren zur Herstellung eines verspritzbaren Polyestergranulates

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Bereitstellung von Ausgangsprodukten für den Spritzgußsektor. Das Ziel der Erfindung besteht in der Verbesserung der Verspritzbarkeit sowie der Gebrauchswerteigenschaften von Polyestergranulat. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, das es durch die gezielte Beeinflussung der Abbaureaktion von Polyesterabfällen ermöglicht, ein weiterverarbeitbares Produkt zu erhalten. Die erfindungsgemäße Lösung sieht ein Verfahren vor, bei dem ein Gemisch von 2 bis 8 % Triethylenglykol und 5 bis 15 % eines Umesterungsproduktes von Polyethylenterephthalat und Triethylenglykol, bezogen auf das Polymere, als Masterbatches in die Polyethylenterephthalatschmelze bei einem Stickstoffdruck von 0,2 MPa in einer Zeit von 45 Minuten eingerührt wird.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Herstellung eines verspritzbaren Polyestergranulates, bei dem zerkleinerte, unpräparierte, mattierte Polyesterabfälle, insbesondere Polyethylenterephthalatabfälle mit einer spezifischen Viskosität von 830 bis 870 in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 250 bis 265°C unter Vakuum aufgeschmolzen werden, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein Gemisch aus 2 bis 8% Triethylenglykol und 5 bis 15% eines Umesterungsproduktes von Polyethylenterephthalat und Triethylenglykol, bezogen auf das Polymere, als Masterbatches in die Polyethylenterephthalatschmelze bei einem Stickstoffdruck von 0,2 MPa in einer Zeit von 45 Minuten eingerührt wird und die Schmelze anschließend polykondensiert wird.
2. Verfahren nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß das Umesterungsprodukt einen Umesterungsgrad von 70 bis 80%, insbesondere 75%, aufweist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines verspritzbaren Polyestergranulates, das in der Chemiefaserindustrie zur Bereitstellung von Ausgangsprodukten für den Spritzgußsektor auf der Basis von Abfallprodukten dient.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Polyesterabfälle, wie beispielsweise Polyethylenterephthalat-Abfälle, die in Form von Fasern, Borsten, Filmen oder Bändern vorliegen, durch Aufspalten mit Glykol zu zerlegen. Die erhaltenen Gemische von monomeren und niedermolekularen Estern der Terephthalsäure werden üblicherweise mit Wasser weiterbehandelt, um das im aufgespaltenen Rohprodukt vorhandene Gleichgewicht zwischen monomeren und niedermolekularen Ester zu verschieben, die nach Umkristallisieren erneut zur Herstellung von Polyestererzeugnissen verwendet werden.

Bekannt sind auch Verfahren, nach denen die Polyesterabfälle mit verschiedenen Regenerierungsmitteln im Extruder gemischt und bei hohen Temperaturen unter Überdruck einer Abbaureaktion unterzogen werden.

Entsprechend der GB-PS 1254209 werden als Regenerierungsmittel Wasser, Glykole, Dicarbonsäuren und Dicarbonsäureester einzeln oder als Gemisch dem abzubauenen Produkt zugegeben und die Abbaureaktion im Extruder durchgeführt. Ein Aufschmelzen der Polyesterabfälle im Extruder bei Temperaturen zwischen 220 und 300°C und deren chemischen Abbau in Anwesenheit einer alkoholischen Phosphorsäureesterlösung vorzunehmen wird im DD-WP 234 640 vorgeschlagen. Das erhaltene Abbauprodukt soll in Beimischungen von größer als 20% zum Vorpolykondensat Polyester- oder Mischpolyesterfaserstoffe sowie -folien liefern.

Im DD-WP 206 678 wird die Herstellung eines zur Folienproduktion geeigneten Abbauproduktes aus Polyester- oder Mischpolyesterabfällen unter Einsatz von staubförmigen Abfällen beschrieben. Zu dem durch die Abbaureaktion stückiger Polyester oder Mischpolyester in einem Extruder erhaltenen Ausgangsprodukt werden die gemeinsam mit Terephthalsäure und Ethylenglykol zu einer Paste angeteigten staubförmigen Abfälle dosiert und dieses Gemisch in einem Reaktionsbehälter bei 280°C etwa 20 Minuten lang gerührt sowie anschließend erneut polykondensiert.

Der Abbau fein zerschnittener Fasern aus Polyethylenterephthalat in einer Schneckenpresse wird in der DE-OS 2942248 beschrieben. Das abgebaute Polyethylenterephthalat wird vor der erneuten Polykondensation filtriert und soll ein Polykondensationsprodukt von hoher Reinheit liefern, das ohne jeden Zusatz neuer Polymerer zur Vliesherstellung geeignet sein soll.

Die beschriebenen Verfahren zur Wiederaufbereitung von Abfällen linearer Polyester und Mischpolyester durch Alkoholyse in einem Extruder führen zu Produkten, die sich allein oder in Beimischungen zur Herstellung neuer Polykondensate eignen, die sich zur Produktion von Faserstoffen oder Folien verwenden lassen. Für die Herstellung von Spritzgußartikeln sind die wiederaufbereiteten Produkte jedoch nur bedingt verwendbar. Die daraus erhaltenen Spritzgußerzeugnisse erfüllen auf Grund ihrer Sprödigkeit nicht die geforderten Qualitätsansprüche.

Eine andere Möglichkeit zur Verwendung von Polyester- oder Mischpolyesterabfällen wird in der DD-PS 130 265 beschrieben. Zu schmelzflüssigen Polyesterabfällen wird eine Kombination von Diolen beziehungsweise Diolen und eines Triols gegeben und das erhaltene Zwischenprodukt anschließend polykondensiert. Als Diole werden gemäß Beispiel 3 der genannten Patentschrift Propan- und Butandiol oder gemäß Beispiel 6 ein Gemisch aus 10% Propandiol, 7% Butandiol und 5% Trimethylolpropan eingesetzt. Das erhaltene Polykondensat soll zur Herstellung von Schmelzklebstoffen geeignet sein, die in der Schuh- und Möbelfabrik für Verklebungen Verwendung finden können. Der Einsatz des beschriebenen Polykondensates für weitere Einsatzgebiete, beispielsweise für den Spritzgußsektor, wird nicht genannt. Damit liegt eine nur für das spezielle Gebiet Schmelzklebstoffe praktikierbare technische Lehre vor.

In der DD-PS (WP) 207 549 wird ein Verfahren zur Verarbeitung von Polyester- und Mischpolyesterabfällen beschrieben, bei dem aus den partiell mittels eines Gemisches aus Polyethylenglykol und Ethylenglykol zu einem niedermolekularen Produkt abgebauten Abfällen, die anschließend erneut polykondensiert werden, ein für den Einsatz im Spritzgußsektor geeignetes Produkt erhalten wird. Gegenüber reinem Polyethylenterephthalat soll es eine verminderte Sprödigkeit neben einer ausreichenden Biege- und Zugfestigkeit aufweisen.

Als nachteilig wirkt sich beim Einsatz dieses Produktes die immer noch vorhandene Sprödigkeit aus, die nur eine begrenzte Erzeugnispalette möglich macht. Zum anderen weist das vorgeschlagene Granulat keine ausreichende Verspritzbarkeit auf.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in der Verbesserung der Verspritzbarkeit und der Gebrauchswerteigenschaften von aus Polyesterabfällen hergestellten Spritzgußzeugnissen mittels eines einfachen kostengünstigen Verfahrens.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung eines verspritzbaren Polyestergranulates zu schaffen, das es durch die gezielte Beeinflussung der Abbaureaktion der eingesetzten Polyesterabfälle ermöglicht, ein für die Weiterverarbeitung geeignetes Ausgangsprodukt zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Herstellung eines verspritzbaren Polyestergranulates gelöst, bei dem zerkleinerte, unpräparierte Polyethylenterephthalat-Abfälle mit einer spezifischen Viskosität von 830 bis 870 in einem Autoklaven bei einer Temperatur von 250 bis 265°C unter einem definierten Druck aufgeschmolzen werden, welches dadurch charakterisiert ist, daß ein Gemisch aus 2 bis 8% Triethylenglykol und 5 bis 15% eines Umesterungsproduktes von Polyethylenterephthalat und Triethylenglykol, bezogen auf das Polymere, als Masterbatches in die Polyethylenterephthalatschmelze bei einem Stickstoffdruck von 0,2 MPa in einer Zeit von 45 Minuten eingerührt wird und die Schmelze anschließend polykondensiert wird.

Das Umesterungsprodukt weist einen Umesterungsgrad von 70 bis 80%, insbesondere 75%, auf.

Überraschend wurde gefunden, daß die erfindungsgemäße Kombination von Triethylenglykol und Umesterungsprodukt zu einem Copolykondensat führt, das gegenüber dem allein mit Triethylenglykol modifizierten Polyethylenterephthalat-Abfällen eine noch gleichmäßigere Verspritzbarkeit aufweist, die die Eigenschaften des daraus hergestellten Finalproduktes gleichzeitig positiv beeinflusst.

Offensichtlich wird durch das erfindungsgemäße Komponentengemisch eine bessere Verteilung der modifizierten Kettensegmente innerhalb des Copolykondensates erreicht.

Es ist erforderlich, bei der Umesterung des Polyethylenterephthalats mit Triethylenglykol nicht alle Ethylenglykoleinheiten durch Triethylenglykoleinheiten zu ersetzen, sondern die Umesterung nur bis zu dem erfindungsgemäßen Umesterungsgrad voranzutreiben.

Die Zugabe eines vollständig umgeesterten Produktes zum Abfall führt im Gemisch mit Triethylenglykol zu einem Copolykondensat, dessen Eigenschaften für die Herstellung von Spritzgußformteilen nicht ausreichen.

Das erfindungsgemäße Gemisch ist als Masterbatches mittels üblicher Dosiereinrichtungen dem Polyesterabfall zuzusetzen.

Es ist zweckmäßig, bei den zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens eingesetzten matten Polyesterseidenabfällen die Mattierungsmittelanteile im Bereich von 0,4 bis 1,4% Titandioxid, bezogen auf das Polymere, zu wählen.

Ihr Restfeuchtegehalt ist vor dem Eintragen in den Autoklaven auf einen Wert von 0,004% einzustellen.

Gegenüber den bekannten Lösungen weist die erfindungsgemäße Lösung folgende Vorteile auf:

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und mit einem geringen apparativen Aufwand durchzuführen.

Es ermöglicht die Herstellung eines unter üblichen Bedingungen sehr gut verspritzbaren Copolyesters, der sich zu Formteilen mit hohem Gebrauchswert weiterverarbeiten läßt.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel nachstehend näher erläutert werden.

Beispiel 1

In einen auf 200°C vorgeheizten Autoklaven wird getrockneter, zerkleinerter Polyethylenterephthalat-Seidenabfall, der eine spezifische Viskosität von 850 aufweist, eingetragen. Dieser Abfall weist eine Restfeuchte von 0,004 und einen Titandioxidgehalt von 1% auf. Unter einem Vakuum von 1333 Pa und bei einer Temperatur von 260°C erfolgt innerhalb von 2 Stunden das Aufschmelzen dieses Abfalls.

Anschließend wird unter einem Stickstoffdruck von 0,2 MPa ein Gemisch bestehend aus 8% Triethylenglykol und 15% eines Umesterungsproduktes von Polyethylenterephthalat und Triethylenglykol, bezogen auf das Polymere, in einer Zeit von 45 Minuten in den aufgeschmolzenen Abfall unter Rühren eingetragen. Das Umesterungsprodukt weist einen Umesterungsgrad von 75% auf. Die Dosierung des Gemisches erfolgt in Form eines Masterbatches. Nach Abschluß des Dosiervorganges wird unter Vakuum die Polykondensation durchgeführt und danach die erhaltene hochviskose, modifizierte Schmelze ausgegossen und nach Abkühlen granuliert. Dieses Granulat läßt sich nach Trocknung verspritzen. Der Spritzvorgang läuft ohne Störungen ab und die erhaltenen Formteile weisen ein reproduzierbares gutes äußerliches Aussehen auf. Fehlstellen, die auf Unregelmäßigkeiten beim Verspritzen hinweisen, fehlen völlig.