



PATENTSCHRIFT 146 826

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(11) 146 826 (44) 04.03.81 Int. Cl.³ 3 (51) C 08 J 11/04
C 09 J 3/16
C 08 G 63/76

(21) WP C 08 J / 216 918 (22) 15.11.79

(71) siehe (72)

(72) Prengel, Hans-Gustav, Dipl.-Chem.; Edler, Theodor, Dipl.-Chem.;
Braunschweig, Helmut, Dipl.-Chem.; Lück, Horst, Dipl.-Chem.;
Schmidt, Wilhelm, Dipl.-Ing., DD

(73) siehe (72)

(74) VEB Chemiefaserwerk „Friedrich Engels“, 1832 Premnitz

(54) Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf
Polyesterbasis

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis, insbesondere solcher aus Polyäthylenterephthalatabfällen, deren Aufmachungsformen, wie Drähte, Chips und Sticks die Weiterverarbeitung in Spritzgußautomaten und anderen Applikationsmitteln ermöglichen. Ziel der Erfindung ist es, die den bekannten Verfahren anhaftenden Mängel, wie den hohen apparativen Aufwand und die thermischen Schädigungen des Produktes auszuschalten. Erfindungsgemäß geschieht das durch modifizierende Alkoholyse der Polyesterabfälle unter kontinuierlicher Zugabe von Diolen und vor oder nach der Alkoholyse von Polyalkylenoxiden oder einer aliphatischen Dicarbonsäure bzw. einer Kombination beider Verbindungen unter einem Druck von 1 bis 20 kp/cm² direkt zu der reaktionsfähigen, schmelzflüssigen Phase des Polyäthylenterephthalatabfalls und anschließende Polykondensation unter vermindertem Druck.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis

Anwendungsgebiet der Erfindung

5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis, insbesondere solcher aus Polyäthylenterephthalatabfällen, deren Aufma-
10 chungsformen wie Drähte, Chips und Sticks die Weiterverarbeitung in Spritzgußautomaten und anderen Applikationsmitteln ermöglichen. Als Einsatzgebiete für diese flexiblen Schmelzklebstoffe kommen vorzugsweise die Schuh- und Möbelindustrie in Frage.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis aus
15 gesättigten Dicarbonsäuren und Diolen nach diskontinuierlich arbeitenden Verfahren herzustellen.
Die diskontinuierlichen Verfahren haben den Nachteil, daß ein hoher apparativer Aufwand notwendig ist und durch den Chargenbetrieb Qualitätsschwankungen eintreten. Wegen der
20 relativ langen Verweilzeiten in den Reaktoren und der damit verbundenen hohen thermischen Belastung ist eine thermische Schädigung des Produktes bei diskontinuierlichen Verfahren unvermeidlich (DD - WP 78 659). Diese Aussage trifft insbesondere auf chemisch modifizierte Typen zu. Bekannt
25 sind auch Verfahren, nach denen Polyester zusammen mit einem Anteil an niedermolekularem Produkt und einem sehr geringen Anteil eines Diols oder Wasser in einem Extruder geschmolzen, vermischt und anschließend in einem zusätzlichen Reaktionsbehälter durch Temperatureinwirkung zur
30 Reaktion gebracht werden (FR - PS 1 375 318; FR - PS 2 004 490).

Entsprechend einem weiteren bekannten Verfahren erfolgt die kontinuierliche Alkoholyse von Abfällen linearer Polyester oder Mischpolyester, insbesondere von Polyäthylenterephthalat mit Alkoholen in einem Extruder. Hiernach werden Polyester mit den Alkoholen vermischt, in einem Extruder aufgeschmolzen und der Alkoholyse unterworfen. Beim Einsatz großer Diolkonzentrationen verdampfen die Dirole teilweise aus dem Extruder-einzugsstutzen, weil sie mit dem zu diesem Zeitpunkt noch nicht vollständig aufgeschmolzenen Polyäthylenterephthalat nicht reagieren können (DD - WP 116 251). Nach diesem Verfahren kann dem Polyester nur ein geringer Anteil anderer Substanzen zugesetzt werden. Außerdem liegt der Reaktionspartner Polyesterabfall zum Zeitpunkt der Vermischung in fester Phase vor, so daß eine spontane Reaktion nicht möglich ist, und die Produkte eine längere Zeit den hohen Temperaturen ausgesetzt sind. Desweiteren muß bei einem Zusatz von niedermolekularem Produkt dieses vorher in einer anderen Apparatur erzeugt werden.

50 Nach einem weiteren bekannten Verfahren wird unter kontinuierlicher Zugabe von Diolen und Triolen zu einer reaktionsfähigen, schmelzflüssigen Phase des Polyäthylenterephthalats bei 200 bis 300 °C Schmelzklebstoff gewonnen (DD - WP 130 256). Der nach diesem Verfahren hergestellte Schmelzklebstoff ist durch eine hohe Sprödigkeit gekennzeichnet, die die Erzeugung eines gleichmäßigen Granulates begünstigt und die Herstellung von Strangmaterial verhindert.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis, insbesondere unter Verwendung von Polyäthylenterephthalatabfällen als Hauptrohstoff zu entwickeln und dabei bei geringem apparativem Aufwand unter Vermeidung langer Reaktionszeiten thermische Schädigungen auszuschalten.

65 Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, flexible Polyester-schmelzklebstoffe unter Verwendung von Polyäthylenterephthalat-abfall und unter Zugabe geeigneter Stoffe zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß aus
70 Abfällen linearer Polyester oder Mischpolyester, insbesondere solcher aus Polyäthylenterephthalat durch modifizierende Alkoholyse unter kontinuierlicher Zugabe von 10 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyester, Diolen der allgemeinen Formel $R(OH)_2$,
75 wobei R ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein kann und vor oder nach der Alkoholyse 5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyester, Polyalkylenoxiden der allgemeinen Formel $HO - (A-O)_n - H$, wobei A einen Kohlenwasserstoffrest von C_2 bis C_4 darstellt
80 oder einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel $HOOC - (B) - COOH$, wobei B einen Kohlenwasserstoffrest von C_2 bis C_6 darstellt bzw. einer Kombination beider Verbindungen, flexible Polyesterschmelzklebstoffe hergestellt werden. Die Zugabe erfolgt unter einem Druck von
85 1 bis 20 kp/cm^2 direkt zu der reaktionsfähigen, schmelzflüssigen Phase des Polyäthylenterephthalatabfalls bei Temperaturen von 200 bis 300°C . Die anschließende Polykondensation wird unter vermindertem Druck durchgeführt. Als Diolkombination werden vorzugsweise 1,2 - Propandiol
90 und 1,4 - Butandiol, als Polyalkylenoxid vorzugsweise Polyäthylenoxid der Molekulargewichte 400 bis 8000 und als aliphatische Dicarbonsäure Adipinsäure zugegeben. Die Gesamtmodifizierung soll 45 Gew.%, bezogen auf das Endprodukt, nicht überschreiten.

95 Ausführungsbeispiele

Beispiel 1

Ungetrocknetes, 0,8 Gew.% Wasser enthaltendes Granulat aus Poly-

äthylenterephthalat wurde zusammen mit 0,033 Gew.% Zinkacetat,
0,25 Gew.% Titandioxid und 0,035 Gew.% Antimontrioxid im
100 Extruder aufgeschmolzen und der Schmelze ein Gemisch von
10 Gew.% 1,2 Propandiol, 6,6 Gew.% 1,4 - Butandiol und
15 Gew.% Polyäthylenoxid mit einem Molekulargewicht von
4000 mittels einer Dosierpumpe aus einem Ansatzbehälter
zugegeben. Das erhaltene Zwischenprodukt mit 78,6 μ Äqu/g
105 COOH-Endgruppen und einer relativen Lösungsviskosität von
1,057 wurde in einem Polykondensationsreaktor polykondensiert,
wobei das Polykondensat mit den Qualitätsmerkmalen 42,8 μ
Äqu/g COOH-Endgruppen, einer relativen Lösungsviskosität
von 1,326 und einem Schmelzbereich von 195 bis 205 °C durch
10 eine Düse zu flexiblem Strangmaterial mit einem Querschnitt
von 2,5 mm extrudiert und auf eine Spule aufgespult wurde.

Beispiel 2

Der Polyesterabfall wurde wie im Beispiel 1 gewählt und
kontinuierlich mit 10 Gew.% 1,2 Propandiol, 6,6 Gew.%
15 1,4 - Butandiol, 4 Gew.% Monoäthylenglykol und 15 Gew.%
Adipinsäure umgesetzt. Das erhaltene Zwischenprodukt mit
114 μ Äqu/g COOH-Endgruppen wurde wie unter Beispiel 1 poly-
kondensiert, wobei ein Polykondensat mit 72,5 μ Äqu/g COOH-
Endgruppen, einer relativen Lösungsviskosität von 1,347
20 und einem Schmelzbereich von 165 bis 174 °C erhalten wurde.
Die Schmelze wurde wie im Beispiel 1 extrudiert.

Beispiel 3

Der Polyesterabfall wurde gemäß Beispiel 1 gewählt und
kontinuierlich mit 10 Gew.% 1,2 Propandiol, 6,6 Gew.% 1,4
25 Butandiol, 2 Gew.% Monoäthylenglykol, 10 Gew.% Adipinsäure
und 10 Gew.% Polyäthylenglykol umgesetzt. Das erhaltene
Zwischenprodukt wurde wie unter Beispiel 1 polykondensiert,
wobei ein Polykondensat mit 67,8 μ Äqu/g COOH-Endgruppen
einer relativen Lösungsviskosität von 1,318 und einem Schmelz-
bereich von 185 bis 193 °C erhalten wurde, welches wie im
30 Beispiel 1 extrudiert wurde.

Beispiel 4

Ungetrocknetes, 0,8 Gew.% Wasser enthaltendes Granulat aus Polyäthylenterephthalat wurde zusammen mit 0,033 Gew.%
135 Zinkacetat, 0,25 Gew.% Titandioxid und 0,035 Gew.% Antimontrioxid im Extruder aufgeschmolzen und der Schmelze ein Gemisch von 10 Gew.% 1,2-Propandiol, 6,6 Gew.% 1,4-Butandiol und 15 Gew.% Polyäthylenoxid vom Molekulargewicht 6000 mittels einer Dosierpumpe aus einem Ansatzbehälter zugegeben. Das
140 erhaltene Zwischenprodukt mit 78,6 μ Äqu/g COOH-Endgruppen und einer relativen Lösungsviskosität von 1,057 wurde zunächst in einem diskontinuierlichen Vorkondensationsreaktor kondensiert und anschließend in einem diskontinuierlichen Polykondensationsreaktor polykondensiert. Das Polykondensat
145 hatte die Qualitätsmerkmale 44,2 μ Äqu/g COOH-Endgruppen, eine relative Lösungsviskosität von 1,326 und einen Schmelzbereich von 195 bis 205 °C und wurde wie im Beispiel 1 zu Draht verarbeitet.

Beispiel 5

150 Der Polyesterabfall wurde wie im Beispiel 1 gewählt und mit 0,033 Gew.% Zinkacetat, 0,25 Gew.% Titandioxid und 0,035 Gew.% Antimontrioxid sowie 6,6 Gew.% 1,4-Butandiol und 10 Gew.% 1,2 Propandiol in einem Rührgefäß aufgeschmolzen. Der Schmelze wurden 18 Gew.% Polyäthylenoxid vom Molekulargewicht 4000
155 zugegeben. Das Zwischenprodukt mit 75,3 μ Äqu/g COOH-Endgruppen und einer relativen Lösungsviskosität von 1,063 wurde nach bekannten Verfahren diskontinuierlich in einem Rührgefäß polykondensiert, wobei das Polykondensat 40,7 μ Äqu/g
COOH-Endgruppen, eine relative Lösungsviskosität von 1,326
160 und einen Schmelzbereich von 190 bis 202 °C aufwies. Die Verarbeitung erfolgte wie im Beispiel 1 zu Draht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung flexibler Schmelzklebstoffe auf Polyesterbasis, insbesondere solcher aus Polyäthylenterephthalatabfällen durch modifizierende Alkoholyse, 165 dadurch gekennzeichnet, daß kontinuierlich 10 bis 30 Gew.%, vorzugsweise 15 bis 25 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyester, Diöle der allgemeinen Formel $R(OH)_2$, wobei R ein aliphatischer oder aromatischer Rest sein kann, und 170 vor oder nach der Alkoholyse 5 bis 40 Gew.%, vorzugsweise 10 bis 30 Gew.%, bezogen auf den eingesetzten Polyester, Polyalkylenoxide der allgemeinen Formel $HO-(A-O)_n-H$, wobei A einen Kohlenwasserstoffrest von C_2 bis C_4 darstellt oder einer aliphatischen Dicarbonsäure der allgemeinen Formel $HOOC-(B)-COOH$, wobei B einen Kohlenwasserstoffrest von C_2 bis C_6 darstellt bzw. eine Kombination beider Verbindungen unter einem Druck von 1 bis 20 kp/cm^2 direkt zu der reaktionsfähigen, schmelzflüssigen Phase des Polyäthylenterephthalatabfalls bei Temperaturen 180 von 200 bis 300 °C zudosiert werden und anschließend die Polykondensation unter vermindertem Druck durchgeführt wird.

2. Verfahren gemäß Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Diolkombination vorzugsweise 1,2-Propan diol mit 1,4- 185 Butandiol, als Polyalkylenoxid vorzugsweise Polyäthylendioxid der Molekulargewichte 400 bis 8000 und als aliphatische Dicarbonsäure Adipinsäure zugegeben werden.