

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
14. Juli 2011 (14.07.2011)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2011/082802 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:
C08J 11/08 (2006.01) *B29B 17/02* (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2010/007754

(22) Internationales Anmeldedatum:
17. Dezember 2010 (17.12.2010)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2009 058 991.0
17. Dezember 2009 (17.12.2009) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FOR-
SCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastr. 27c, 80686 München
(DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **MÄURER, Andreas**
[DE/DE]; Giggenhauser Strasse 2c, 85354 Freising (DE).
SCHLUMMER, Martin [DE/DE]; Robert-Koch-Str.
20a, 85051 Ingolstadt (DE).

(74) Anwalt: **PFENNING, MEINIG & PARTNER**; There-
siehöhe 13, 80339 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY,
BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM,
DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN,
KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA,
MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG,
NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, RO, RS, RU, SC,
SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN,
TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ,
UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS,
IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,
RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen eingehen (Regel 48 Absatz 2 Buchstabe h)

(54) Title: METHOD FOR TREATING WASTE CONTAINING PLASTIC

(54) Bezeichnung : VERFAHREN ZUM BEHANDELN VON KUNSTSTOFFHALTIGEN ABFÄLLEN

(57) Abstract: The invention relates to a method for recycling waste containing plasting and to a polymer gel that can be produced by said method. The invention further relates to the use of the method.

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling von kunststoffhaltigen Abfällen sowie ein durch dieses Verfahren herstellbares Polymergel. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des Verfahrens.



WO 2011/082802 A1

Verfahren zum Behandeln von kunststoffhaltigen
Abfällen

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Recycling von kunststoffhaltigen Abfällen sowie ein durch dieses Verfahren herstellbares Polymergel. Weiterhin betrifft die Erfindung die Verwendung des Verfahrens.
- 10 Kunststoffe werden vielfach in für die jeweilige Anwendung spezifischen Materialverbunden eingesetzt. So kommen beispielsweise bei modernen flexiblen Verpackungsmaterialien komplexe und hochfunktionelle Mehrschichtverbunde als Multilayer-Folien zum Einsatz, um eine Vielzahl von Funktionalitäten zu erreichen, wie
- 15 z.B. Siegelfähigkeit, selektive Permeationseigenschaften sowie mechanische und optische Eigenschaften, maßgeschneidert für die jeweiligen Anwendungsanforderungen.
- 20 Dabei werden sowohl mit speziellen Additiven oder

Füll- und Verstärkungsstoffen additivierte Compounds, Kunststoff-Kunststoffverbunde und Kunststoff-Metallverbunde oder Kunststoff-Nichtmetallverbunde, allgemein Kunststoff-/nicht-Kunststoffverbunde, eingesetzt.

Bei der Produktion und nach Gebrauch dieser kunststoffhaltigen Produkte fallen große Mengen kunststoffhaltiger Abfälle an. Diese Abfälle bergen ein großes Wertstoffpotential, das es im Sinne der Ressourceneffizienz zu nutzen gilt. Vor diesem Hintergrund fordern auch die in den EU-Direktiven vorgegebenen Recycling-Quoten (Verpackungs-, WEEE- und ELV-Direktive) ein zumindest teilweises werkstoffliches Kunststoffrecycling, auch für die großen Mengen vermischter Verbundabfälle und Shredder-Rückstände.

Allerdings ist ein werkstoffliches Recycling für diese kunststoffhaltigen Abfälle aufgrund ihres zum Teil hohen Schadstoffgehaltes, z.B. halogenierte Aromaten und Schwermetallen, und ihrer Materialvielfalt nicht Stand der Technik. Aufgrund der Polymer-, Schad- und Störstoffvielfalt in diesen Compound- und Verbundabfällen wäre eine sehr effektive Sortierung sowie Kunststofftrennung und -aufbereitung erforderlich, um hochwertige Recyclate zu produzieren, die Neuwarespezifikationen erreichen.

Diese erforderliche Trenntechnik steht für die o.g. kunststoffhaltigen Abfälle bislang nicht zur Verfügung. Die üblichen Trennverfahren für äußerlich verschmutzte, aber sortenreine Kunststoffabfälle auf Basis unterschiedlicher Dichte, Elektrostatik, Sprödigkeit, spektroskopischer und optischer Eigenschaften, usw. versagen hier.

Zur Entsorgung der schad- und störfstoffhaltigen Verbundabfälle wurden thermische und rohstoffliche Verfahren entwickelt (Pyrolyse wie Haloclean u.a. oder SUSTEC Schwarze Pumpe; Hornung, A.; Bockhorn, H.;
5 Hornung, U. (1999): Stufenweise Vergasung von Kunststoffgemischen aus Hausmüll- und Elektronikschrottsammlungen. VDI Berichte Nr. 1492, S. 687ff; Uddin, M.A.; Bhaskar, T.; Kaneko, J.; Muto, A.; Sakata, Y.; Matsui, T. (2002) „Dehydrohalogenation during pyro-
10 lysis of brominate flame retardant containing high impact polystyrene (HIPS.Br) mixed with polyvinylchloride (PVC). Fuel 81, pp 1819-1825“; SVZ (2001): Wir schließen den Kreis. Informationsbroschüre des Sekundärrohstoff Verwertungszentrum Schwarze Pumpe
15 (SVZ)). Nachteilig ist, dass dabei bestenfalls neue petrochemische Rohstoffe produziert oder lediglich der Heizwert der Kunststoffe genutzt werden.

Alternativ sind werkstoffliche Recyclingansätze publiziert, die trotz aufwendiger, mehrstufiger Verfahrensführung zu vermischten, undefinierten und deshalb minderwertigen Kunststoff-Recyclaten führen, sog. Down-Cycling (US 2007/0054106 A1).

Für ein hochwertiges werkstoffliches Recycling der enthaltenen Kunststoffe wurden bereits verschiedene lösemittelbasierte Recyclingverfahren (Selektive Extraktion: Mäurer, A., Schlummer, M. (2004) „Good as new. Recycling plastics from WEEE and packaging
25 waste.“ Waste Management World, May-June 2004, pp 33-43; und EP 0 949 293 A2 oder JP 2000146540 oder DE 19927523 A1 oder Basis-Patent v. Bruce E. Naumann: DE 69033888 T2) entwickelt, die aufgrund ihrer großen Reinigungsleistung eine hohe Wertschöpfung erreichen.
30

35 Nachteilig bei diesen Umlöseverfahren sind die hohen

Lösemittelströme, die bei den üblichen niedrigen Konzentrationen der Kunststofflösungen (Naumann nennt explizit 5-20% Polymerbeladung), das etwa 10-fache des Recyclat-Massenstroms betragen.

5

Diese großen Lösemittelmengen müssen energieintensiv prozessintern zurück gewonnen werden. Die Rückgewinnung erfolgt durch thermische Trocknung der gereinigten Polymerlösung, Verdampfung und Destillation, d.h. Verfahren, die hinsichtlich Betriebs- und Investitionskosten sehr teuer sind.

10

Ebenso nachteilig wie die geringen Polymerbeladungen (unwirtschaftlicher Betrieb) sind die anfallenden großen Anteile nicht-gelöster mit viel Lösemittel behafteter Filterrückstände, die aufwendig mehrstufig nachgewaschen werden müssen und in denen die Fremdpolymere bzw. Reststoffe durch diese lange Einwirkdauer auch noch häufig stark gequollen sind und die für eine Weiterbehandlung energieintensiv getrocknet werden müssen.

15

20

Diese Nachteile des Standes der Technik führen letztendlich dazu, dass lösemittelbasierte Recyclingverfahren erst für große Durchsätze ($> 1.000 \text{ kg/h}$) und möglichst im kontinuierlichen 3- oder 4-Schichtbetrieb wirtschaftlich sind, da sich die hohen Investitionskosten nur bei großen Durchsätzen amortisieren (factor of scale) und ein häufiges An- und Abfahren der Anlage insbesondere im Bereich der Destillation und Lösemittelrückgewinnung (Prozessschritte, die typischerweise kontinuierlich betrieben werden) sehr zeit- und energieaufwendig und damit teuer ist.

25

30

35

Ausgehend hiervon ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein kostengünstiges und vereinfachtes Recyc-

ling von kunststoffhaltigen Abfällen zu ermöglichen.

Diese Aufgabe wird durch das Verfahren zum Recycling von kunststoffhaltigen Abfällen gemäß Anspruch 1 gelöst. Anspruch 15 betrifft ein Polymergel und Anspruch 16 die Verwendung des Verfahrens. Die weiteren abhängigen Ansprüche betreffen bevorzugte Ausführungsformen.

Erfindungsgemäß ist ein Verfahren zum Recycling von kunststoffhaltigen Abfällen enthaltend mindestens ein Zielpolymer und mindestens einen abzutrennenden Stoff (Wert- oder Störstoff), bei dem

a) der kunststoffhaltige Abfall mit mindestens einem Quellmittel unter Quellung des mindestens einen Zielpolymers zu einem Polymergel als erste Phase mit einem Polymergehalt von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des im Polymergel enthaltenen Zielpolymers und Quellmittels, versetzt wird und
b) mindestens ein in der ersten Phase nicht löslicher Stoff mittels Filtration oder Sedimentation von dem Polymergel abgetrennt wird.

Dabei kann die Sedimentation im erhöhten Schwerfeld einer Zentrifuge erfolgen.

Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann mit geringeren Lösemittelmengen, bezogen auf Polymerdurchsatz, und in einfachen, auch bei geringen Durchsätzen wirtschaftlichen, Aggregaten gearbeitet werden. Es gilt, die Vorteile der Umlöseverfahren zu erhalten, also ein großes Reinigungspotential durch Reinigen der gelösten Polymere auf molekularer Ebene, aber die Nachteile (komplexes mehrstufiges Verfahren mit hohen Energie- und Investitionskosten) zu reduzieren.

Durch ein selektives Quellen des Zielpolymers wird einerseits die Viskosität erniedrigt. Dies ist wichtig für eine verbesserte Filtration, d.h. Abtrennung der nicht-löslichen Stoffe. Andererseits werden die Diffusionsraten erhöht, was wichtig für eine verbesserte Extraktion löslicher Stoffe ist.

Bevorzugt bildet sich in oder nach Schritt a) des erfindungsgemäßen Verfahrens eine flüssige oder mit dem Polymergel nicht mischbare Phase des Quellmittels als zweite Phase aus, in der der mindestens eine Stoff gelöst wird.

Gegenüber den bekannten Umlöseverfahren grenzt sich das selektive Quellen ab durch zumindest eines der Merkmale:

1. Die erzeugten gequollenen Polymergele weisen einen höheren Polymergehalt, typischerweise >30%, insbesondere >50% auf.
2. Die Viskosität der gequollenen Zielpolymere ist deutlich größer als die bekannten Polymerlösungen.
3. Während die bekannten Polymerlösungen homogen einphasig sind und sich bei weiterer Zugabe von Lösemittel homogen verdünnen lassen, verhalten sich die Zielpolymere mit den selektiven Quellmitteln anders: Das Zielpolymer wird nur bis zu einem bestimmten Grad aufgequollen, d.h. das entstehende Polymergel nimmt weiteres Quellmittel nicht mehr auf. Es bildet sich ein heterogenes Zweiphasengemisch aus Gel und überschüssigem Quellmittel.

Hier bietet sich nun die Möglichkeit der Stoffabtrennung: Die hochviskosen Gele können druckfiltriert werden und das überschüssige Quellmittel enthält lösliche Stoffe und kann vom Gel einfach abgetrennt wer-

den, wobei eine mehrstufige oder Gegenstrom-Extraktion möglich sind.

Aufgrund der kleinen umlaufenden, zu verdampfenden und thermisch-destillativ aufzubereitenden Lösemittel- bzw. Quellmittelmengen lassen sich die Betriebskosten reduzieren. Nur ein Bruchteil (10-50%) des thermischen Energiebedarfs für den geschlossenen Lösemittelkreislauf ist notwendig.

Die „nicht-löslichen Wert-, Stör- und Schadstoffe“ (äußere und innere), wie Füll- und Verstärkungstoffe, inerte Vermutungen, Fremdpolymere, duromere Klebeschichten oder Schäume, Schwermetallpigmente usw. lassen sich aufgrund der niedrigen Viskosität bei niedrigerer Temperatur (im Vergleich zur Schmelzefiltration) leichter abfiltrieren (höhere Flüsse bzw. Durchsätze). Die niedrigere Temperatur bedeutet weniger Qualitätsverlust, z.B. durch thermooxidative Schädigung. Darüber hinaus sind weniger Verarbeitungsstabilisatoren erforderlich. Weiterhin können feinere Siebe eingesetzt werden. Der Druckabfall über die Siebe ist geringer, daher werden elastomere Verunreinigungen besser abfiltriert, also weniger mit durchs Sieb „gequetscht“. Das gequollene Polymergel kann mit geringerem Druck wesentlich sanfter als eine Polymerschmelze durch ein Sieb gefördert werden. Aufgrund der geringeren Scherbelastung bleiben die Ketten intakt.

Es findet eine wesentlich geringere thermisch-mechanische Belastung auch der abzutrennenden organischen Verunreinigungen und Fremd-Polymere statt: es entsteht eine reduzierte Querkontamination (z.B. durch PVC) und damit auch wesentlich weniger Materialschädigung und Molekulargewichtsabbau. Die originären

Polymereigenschaften und die Polymerqualität des Zielpolymers bleiben erhalten. Auch die abgetrennten Fremdpolymere sind aufgrund der schonenden Behandlung von unverändert hoher Qualität, ein nachgeschaltetes Recycling bleibt möglich.

Die „löslichen Wert-, Stör- und Schadstoffe“ wie unerwünschte Altadditive und deren Reaktionsprodukte sowie niedermolekulare polymere Abbauprodukte, Oligomere und Restmonomere können aus dem gequollenen Zielpolymer aufgrund der wesentlich höheren Diffusionsraten effektiv extrahiert werden. Dies minimiert die sonst häufig erforderliche lange Temperatur-Zeitbelastung zur Vakuumentgasung, z.B. für PS (Polystyrol) oder für eine PET (Polyethylenterephthalat)- oder PA (Polyamid)-Festphasennachkondensation und reduziert die thermisch induzierten unerwünschten Nebenreaktionen, wie Zersetzung und Monomerabspaltung oder z.B. die Acetaldehydbildung bei PET.

Auch eine Verwendung von 5-10% Quellmittel als Filtrationshilfsmittel ist sinnvoll. Dann werden niedermolekulare Kontaminanten bei inline oder nachgeschalteter Vakuumentgasung reduziert. Positiv ist dabei der Strippeffekt und eine reduzierte innere Reibung.

Vorteile sind Verfahrensvereinfachung gegenüber den Umlöseverfahren mit Fällung, die auch bei sehr hoher Reinigungsleistung einen 40-50%igen Polymergehalt erreichen: Statt 4 oder 5 Prozessschritte in 4-5 verschiedenen Aggregaten (Lösen, Filtrieren, ggf. Extrahieren, Fällen und Trocknen) wird der Fällschritt eingespart und alle Schritte der Störstoffextraktion durch selektives Quellen (Quellen, Filtrieren, ggf. Extrahieren und Trocknen) können in einem Aggregat (Entgasungsextruder mit Quellmitteldosierung vor der

Schmelzefiltration) durchgeführt werden. Außerdem sind die Apparate aufgrund der kleineren umlaufenden Massen, da weniger Lösemittel eingesetzt wird, bei gleichem Polymerdurchsatz kleiner.

5

Dies reduziert die Investitionskosten erheblich, so dass auch bei kleineren Durchsätzen ein wirtschaftlicher Betrieb erreicht sowie ein auf die Kundenbedürfnisse zugeschnittenes Recycling ermöglicht wird. Weiterhin ist eine sehr gute Skalierbarkeit von Extrudern machbar, wodurch ein sicherer Upscale und niedriges Risiko bei Markteintritt erzielt wird.

10

Das Zielpolymer kann aus der Gruppe der amorphen oder teilkristallinen Polymere ausgewählt sein, die aus Polymerisaten, insbesondere Polystyrolen und Polyolefinen sowie deren jeweiligen Copolymere, Polykondensaten, insbesondere Polyester, Polycarbonaten, Polyamiden und deren Copolymere sowie deren Blends oder Gemischen bestehen.

15

20

Bevorzugt wird das Polymergel durch Abziehen des Quellmittels getrocknet und in ein Polymergranulat überführt, wobei das vom Polymergel abgezogene Quellmittel in das Verfahren, gegebenenfalls in aufgereinigter Form, zurückgeführt wird.

25

Das Polymergel kann dabei eine dynamische Viskosität im Bereich von 100 mPas bis 10.000 Pas (gemessen nach ISO 6721-10:1999) aufweisen.

30

Weiterhin ist bevorzugt, dass die kunststoffhaltigen Abfälle mit dem Quellmittel versetzt und in einem Extruder aufgeschmolzen werden. Dies erleichtert insbesondere das Quellen des Zielpolymeres.

35

Das Polymergel kann im erfindungsgemäßen Verfahren einen Schmelzflussindex (MFR), gemessen nach ISO 1133 im Bereich von 1 bis 100 g/10 min aufweisen.

Weiterhin ist besonders bevorzugt, dass das Polymergel einen Polymergehalt von ≥ 50 Gew.-%, insbesondere 70 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des im Polymergel enthaltenen Polymers und Quellmittels, aufweist.

Als Filtrationsvorrichtung kann ein Sieb oder ein Spaltfilter mit einer Maschenweite von 1 bis 1000 μm eingesetzt werden.

Dadurch ist es möglich, dass für die Filtration ein Druck im Bereich von 0,5 bar bis 300 bar eingehalten wird. Somit ist es möglich, dass das Polymergel während der Filtration einer geringeren Scherbelastung unterworfen ist. Aufgrund der geringen Scherbelastung bleiben daher die Polymerketten, insbesondere des Zielpolymers, intakt.

Bevorzugt wird während der Filtration eine Temperatur im Bereich von 20 °C bis 300 °C eingehalten. Folglich werden sowohl das Zielpolymer als auch der Stoff einer möglichst geringen thermischen Belastung ausgesetzt, was ein effektives Recycling verbessert.

Die Diffusionskoeffizient der gelösten Stoffe kann im erfindungsgemäßen Verfahren im Bereich von $3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegen.

Für die Gelfiltration können dabei folgende Daten gelten:

Diffusionskoeffizient für DEHP in PS bei 1 ppm DEHP und 80 °C: $3,281 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$, aus Migratest® Lite,

FABES

Diffusionskoeffizient für DEHP in PS bei 20 % DEHP
und 80 °C: $1,2 \cdot 10^{-10}$ cm²/s

Diffusionskoeffizient für DEHP in PS bei 30 % DEHP
und 80 °C: $5,5 \cdot 10^{-10}$ cm²/s

Diffusionskoeffizient für DEHP in PS bei 40 % DEHP
und 80 °C: $1,4 \cdot 10^{-9}$ cm²/s

(Hellwege, Knappe und Loge, Kolloid-Zeitschrift, Bd.
179(1), S. 40 ff)

Als Stoffe können halogenierte Substanzen, insbesondere fluorierte, chlorierte, bromierte oder gemischt-halogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt poly-chlorierte oder poly-bromierte aromatische Kohlenwasserstoffe oder Flammschutzmittel abgetrennt werden.

Weiterhin können als Stoffe Wert- und/oder Störstoffe Nicht-Metalle, Composites, Glas, Füllstoffe, Fremdkunststoffe, inerte organische oder anorganische Komponenten abgetrennt werden.

Als Quellmittel werden bevorzugt halogenfreie Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Laugen, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Heterozyklen oder Mischungen hiervon eingesetzt. In Abhängigkeit von dem Zielpolymer sowie den abzutrennenden Stoffen kann das geeignete Quellmittel gewählt werden.

Weiterhin können im erfindungsgemäßen Verfahren die im Quellmittel nicht löslichen Stoffe bevorzugt als ein Filterkuchen in der Filtrationsvorrichtung gesammelt werden.

Hierzu kann eine Vorrichtung zur Abtrennung von Stoffen aus Zielpolymer enthaltenden kunststoffhaltigen Abfällen eingesetzt werden, die eine Zuführung für die kunststoffhaltigen Abfälle, einen Extruder, eine Vorrichtung zur Quellmittelzudosierung, eine Filtrationsvorrichtung sowie eine Vorrichtung zum Abziehen des Quellmittels aufweist.

Diese Vorrichtung kann darüberhinaus einen vorge-schalteten Mischer aufweisen. Weiterhin kann sie eine Granulierungseinheit aufweisen, durch die das aufgereinigte Polymer in eine einfach weiter zu verarbeitende Form überführt wird.

Weiterhin kann die Vorrichtung eine rotierende Filtrationsvorrichtung, insbesondere ein rotierendes Sieb, beispielsweise für einen kontinuierlichen Aus-trag des Filterkuchens, aufweisen.

Erfindungsgemäß ist auch ein Polymergel, das anhand des beschriebenen Verfahrens herstellbar ist.

Weiterhin ist die Verwendung des Verfahrens zum Re-cycling von Verbundabfällen, Verpackungsabfällen, Galvanikabfällen, additivierten Zusammensetzungen, Mehrschichtverbunden, Kunststoff/Kunststoff-Verbunden, Kunststoff/Nicht-Kunststoff-Verbunden, insbesondere Kunststoff/Metall-Verbunden, Kunststoff/Nicht-Metall-Verbunden erfindungsgemäß.

Anhand der folgenden Figuren 1 bis 3 soll der anmeldungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne ihn auf diese Varianten einzuschränken.

Figur 1 zeigt eine Prinzipskizze zur Schmelze-

filtration gequollener Galvanikabfälle.

Figur 2 zeigt ein Diagramm, in dem die Erhöhung der Schmelzeviskosität durch Lösungsmit-
telanteile im Mahlgut dargestellt ist.

Figur 3 zeigt die Abhängigkeit des Druckes vom prozentualen Quellmittelgehalt in ABS.

In Figur 1 ist schematisch der Kreislauf des Verfahrens dargestellt. Der zum Mahlgut verarbeitete Galvanikabfall wird in einem Extruder aufgeschmolzen und noch vor dem Schmelzefilter eine definierte Lösungsmittelmenge zudosiert. Alternativ erfolgt die Dosierung in einem vorgeschalteten Mischer. Die resultierende niedrigviskose Schmelze wird dann mit einem hochkapazitiven kontinuierlichen Schmelzefilter, z.B. der Fa. Ettlinger, filtriert. Anschließend wird das Lösungsmittel an einem Vakuumentgasungsdom aus der Schmelze entfernt und das Polymer am Ende der Extrusionsschnecke granuliert. Der Filterkuchen mit hohem Gehalten an Chrom, Nickel und Kupfer wird durch ein rotierendes Filtersystem kontinuierlich ausgetragen und steht für die im Stand der Technik genannten Ätzverfahren bereit, um auch die Metalle wieder im Kreislauf zu führen.

Figur 2 zeigt die Erhöhung der Schmelzeviskosität von Abfallkunststoffen in Abhängigkeit der Lösungsmittelanteile im Mahlgut. ABS (Acrylnitril-Butadien-Styrol-Copolymerisat)-Mahlgut wurde mit verschiedenen Mengen eines kennzeichnungsfreien Lösungsmittels versetzt und als Maß für die Viskosität der Melt Flow Index (MFI, Schmelz-Index) bestimmt. Aufgrund der zu erwartenden Viskositätserniedrigung wurden die Messungen anstatt bei normalen MFI-Bedingungen für ABS (220°C,

10kg) bei geringeren Temperaturen von 190 und 200°C durchgeführt. Figur 2 zeigt den deutlichen Effekt der Lösungsmitteldosierung: Eine 5%ige Lösungsmitteldosierung führt zu einem Anstieg des MFI um Faktor 3-4, eine 10%ige Dosis zum Anstieg um Faktor 8,5.

Um den durch Quellmittelzugabe verursachten reduzierten Druckabfall über einem Filter abzuschätzen, wurde eine ABS-Qualität mit 0, 5 und 10% Quellmittel versetzt und der MFI bei 200°C aber verschiedenen Auflastgewichten (bzw. Drücken) gemessen. Dies ist in Figur 3 dargestellt. Bei zunehmendem Quellmittelgehalt wurde ein mittlerer MFI von 13.3+/-1.8 g/10min durch geringere Auflasten bzw. Drücke konstant gehalten. D.h. im Beispiel entspricht eine 10%ige Quellmittelzugabe einer Druckreduktion um den Faktor 5.

Patentansprüche

5

1. Verfahren zum Recycling von kunststoffhaltigen Abfällen enthaltend mindestens ein Zielpolymer und mindestens einen abzutrennenden Stoff, bei dem

10

- a) der kunststoffhaltige Abfall mit mindestens einem Quellmittel unter Quellung des mindestens einen Zielpolymers zu einem Polymergel als erste Phase mit einem Polymergehalt von mindestens 20 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmasse des im Polymergel enthaltenen Zielpolymers und Quellmittels, versetzt wird

15

- b) mindestens ein in der ersten Phase nicht löslicher Störstoff mittels Filtration oder Sedimentation von dem Polymergel abgetrennt wird.

20

2. Verfahren gemäß dem vorhergehenden Anspruch, dadurch gekennzeichnet, dass sich in oder nach Schritt a) eine flüssige und mit dem Polymergel nicht mischbare Phase des Quellmittels als zweite Phase ausbildet, in der der mindestens eine Stoff gelöst wird.

25

3. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Zielpolymer ausgewählt ist aus der Gruppe der amorphen oder teilkristallinen Polymere bestehend aus

30

Polymerisaten, insbesondere Polystyrole und Polyolefine sowie deren jeweiligen Copolymere,

5 Polykondensaten, insbesondere Polyester,
Polycarbonate, Polyamide und deren Copolymere
sowie deren Blends oder Gemischen.

10 4. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polymergel durch Abziehen des Quellmittels getrocknet und in ein Polymergranulat überführt wird, wobei das vom Polymergel abgezogene Quellmittel in das
15 Verfahren, gegebenenfalls in aufgereinigter Form, zurückgeführt wird.

20 5. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die kunststoffhaltigen Abfälle in einem Extruder aufgeschmolzen werden.

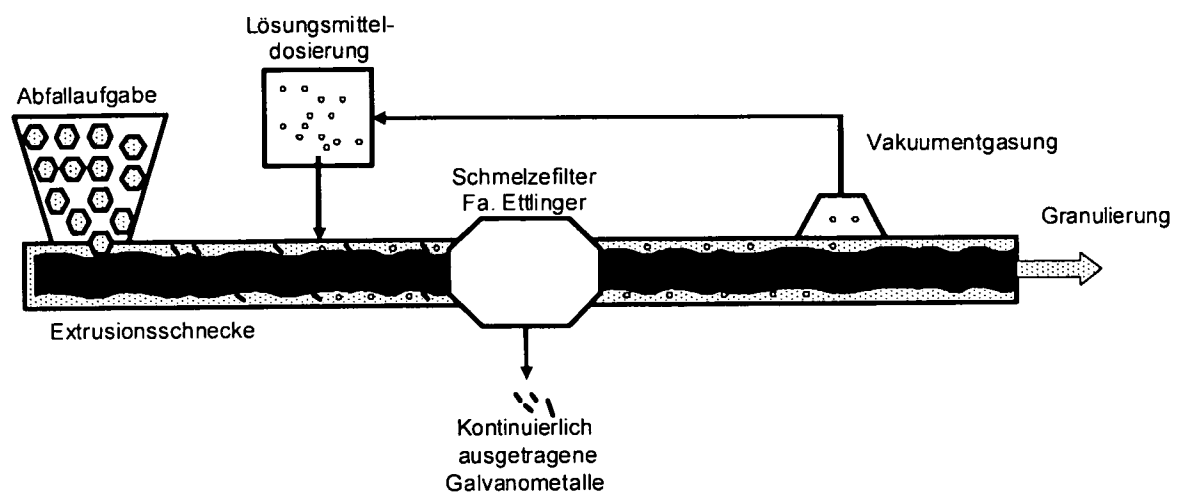
25 6. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polymergel einen Schmelzflussindex (MFR), gemessen nach ISO 1133 im Bereich von 1 bis 100 g/10 min aufweist.

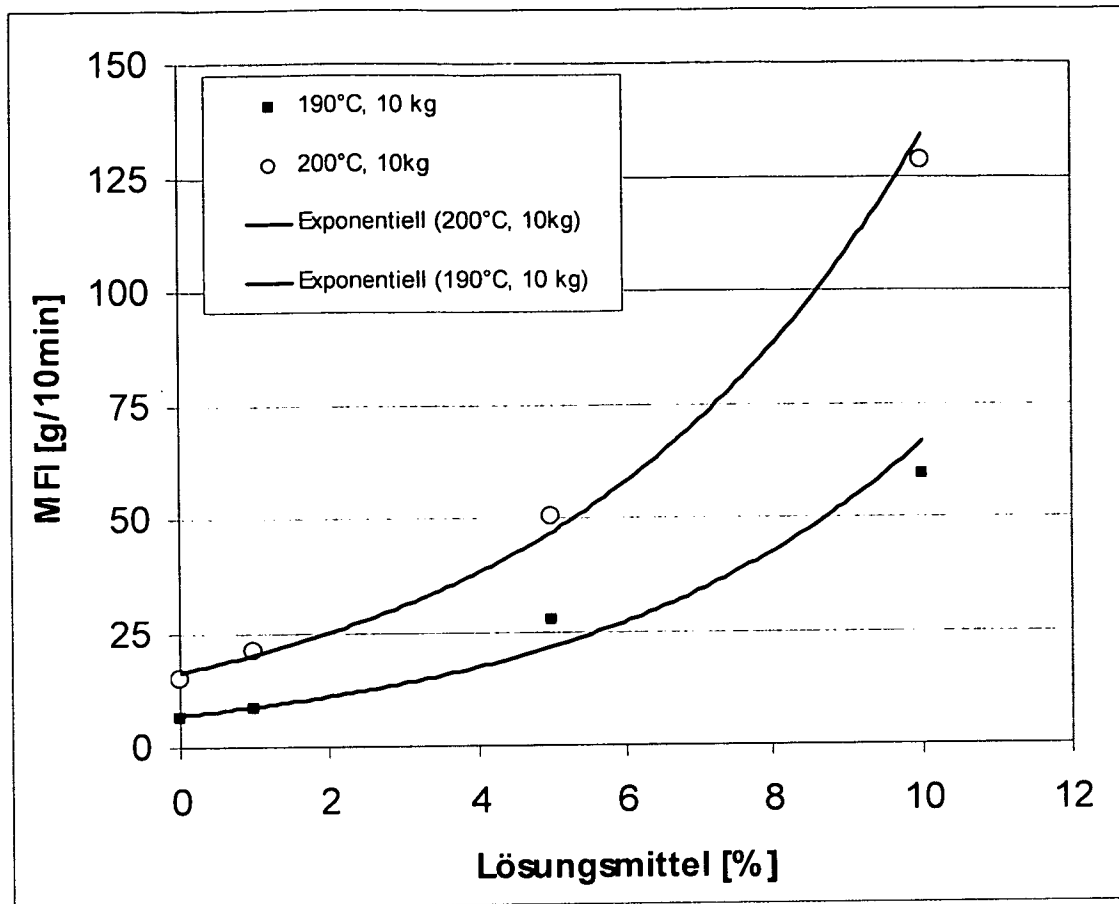
30 7. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass das Polymergel einen Polymergehalt von ≥ 50 Gew.-%, insbesondere

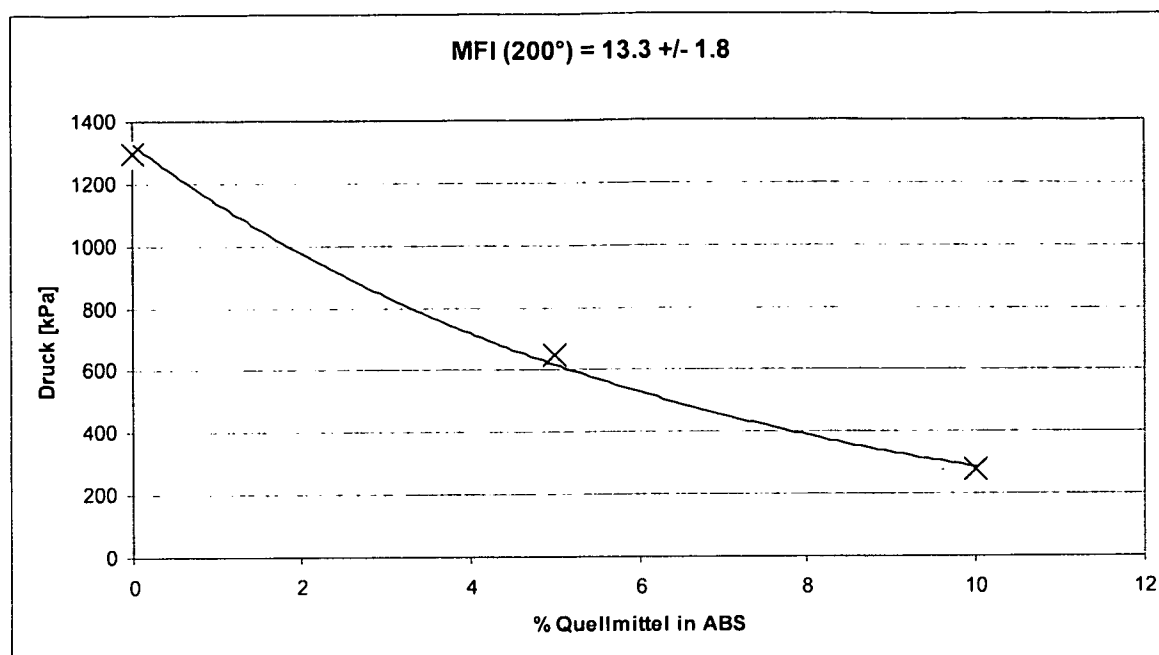
70 bis 90 Gew.-% bezogen auf die Gesamtmasse des im Polymergel enthaltenen Polymers und Quellmittels, aufweist.

- 5 8. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Filtrationsvorrichtung ein Sieb oder ein Spaltfilter mit einer Maschenweite von 1 bis 1000 µm eingesetzt wird.
- 10
9. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass während der Filtration eine Temperatur im Bereich von 20°C bis
- 15 300°C eingehalten wird.
10. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass der Diffusionskoeffizient der gelösten Stoffe im Bereich von
- 20 $3,0 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$ bis $1,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$ liegt.
11. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Stoffe halogenierte Substanzen, insbesondere fluorierte,
- 25 chlorierte, bromierte oder gemischthalogenierte aromatische Kohlenwasserstoffe, oder aliphatische Kohlenwasserstoffe, besonders bevorzugt
- 30 poly-chlorierte oder poly-bromierte aromatische Kohlenwasserstoffe oder Flammenschutzmittel abgetrennt werden.

12. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Stoffe Nicht-Metalle, Composites, Glas, Füllstoffe, Fremdkunststoffe, inerte organische oder anorganische Komponenten abgetrennt werden.
13. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass als Quellmittel halogenfreie Flüssigkeiten, insbesondere Wasser, Alkohole, Aldehyde, Ketone, Säuren, Laugen, aliphatische Kohlenwasserstoffe, aromatische Kohlenwasserstoffe, Ester, Ether, Heterozyklen oder Mischungen hiervon eingesetzt werden.
14. Verfahren gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche,
dadurch gekennzeichnet, dass die im Quellmittel nicht-löslichen Stoffe als ein Filterkuchen in der Filtrationsvorrichtung gesammelt werden.
15. Polymergel herstellbar gemäß einem der vorhergehenden Ansprüche.
16. Verwendung des Verfahrens gemäß einem der Ansprüche 1 bis 14 zum Recycling von Verbundabfällen, Verpackungsabfällen, Galvanikabfällen, additivierten Zusammensetzungen, Mehrschichtverbunden, Kunststoff/Kunststoff-Verbunden, Kunststoff/Nicht-Kunststoff-Verbunden, insbesondere Kunststoff/Metall-Verbunden, Kunststoff/Nicht-Metall-Verbunden.

**Figur 1**

**Figur 2**

**Figur 3**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No

PCT/EP2010/007754

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

INV. C08J11/08 B29B17/02
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08J B29B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 10 2005 026451 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 14 December 2006 (2006-12-14) claims 1,7,8 page 2, paragraph 12 - page 3, paragraph 18 page 3, paragraph 23 - paragraph 25 -----	1-16
X	EP 1 616 903 A1 (HAMANO SHIGENOBU [JP]; MEISHIN KOGYO KABUSHIKIGAISHA [JP]) 18 January 2006 (2006-01-18) claim 1 column 2, paragraph 6 column 4, paragraph 23 column 10, paragraph 55 -----	1,3,9, 12,14-16



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not
considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international
filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or
which is cited to establish the publication date of another
citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or
other means

"P" document published prior to the international filing date but
later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date
or priority date and not in conflict with the application but
cited to understand the principle or theory underlying the
invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered novel or cannot be considered to
involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention
cannot be considered to involve an inventive step when the
document is combined with one or more other such docu-
ments, such combination being obvious to a person skilled
in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

21 April 2011

Date of mailing of the international search report

29/04/2011

Name and mailing address of the ISA/

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Costantini, Nicola

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No

PCT/EP2010/007754

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 102005026451 A1	14-12-2006	CA 2610576 A1	14-12-2006
		EP 1888677 A1	20-02-2008
		WO 2006131376 A1	14-12-2006
		US 2008281002 A1	13-11-2008

EP 1616903 A1	18-01-2006	WO 2004092258 A1	28-10-2004
		US 2007119313 A1	31-05-2007

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007754

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
INV. C08J11/08 B29B17/02
ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
C08J B29B

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 10 2005 026451 A1 (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE]) 14. Dezember 2006 (2006-12-14) Ansprüche 1,7,8 Seite 2, Absatz 12 - Seite 3, Absatz 18 Seite 3, Absatz 23 - Absatz 25 -----	1-16
X	EP 1 616 903 A1 (HAMANO SHIGENOBU [JP]; MEISHIN KOGYO KABUSHIKIGAISHA [JP]) 18. Januar 2006 (2006-01-18) Anspruch 1 Spalte 2, Absatz 6 Spalte 4, Absatz 23 Spalte 10, Absatz 55 -----	1,3,9, 12,14-16



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

21. April 2011

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/04/2011

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Costantini, Nicola

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2010/007754

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 102005026451 A1	14-12-2006	CA 2610576 A1	14-12-2006
		EP 1888677 A1	20-02-2008
		WO 2006131376 A1	14-12-2006
		US 2008281002 A1	13-11-2008

EP 1616903 A1	18-01-2006	WO 2004092258 A1	28-10-2004
		US 2007119313 A1	31-05-2007
