PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

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

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: **WO 00/03764**
A62D 3/00	**A1**	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 27. Januar 2000 (27.01.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP98/04467

(22) Internationales Anmeldedatum: 17. Juli 1998 (17.07.98)

(71)(72) Anmelder und Erfinder: DETLEF, Frank [DE/DE]; Karolinger Strasse 19, D–55130 Mainz (DE).

(74) Anwälte: POPP, Eugen usw.; Meissner, Bolte & Partner, Postfach 86 06 24, D–81633 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: METHOD FOR THE MATERIAL DECOMPOSITION OF COMPOSITES CONTAINING ARTIFICIAL RESIN

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUM STOFFLICHEN AUFSCHLUSS VON KUNSTHARZ ENTHALTENDEN VERBUNDWERKSTOFFEN

(57) Abstract

The invention relates to a method for the material decomposition of composites containing artificial resin, characterized in that the high–molecular structure of the artificial resin component is broken down by a chemical reaction with hydroxides of the alkali metals at temperatures above 250 °C and possibly partly or fully reprocessed.

(57) Zusammenfassung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zum stofflichen Aufschluß von Kunstharz enthaltenden Verbundwerkstoffen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die hochmolekulare Struktur des Kunstharzanteils durch chemische Reaktion mit Hydroxiden der Alkalimetalle bei Temperaturen oberhalb von 250 °C abgebaut wird und gegebenenfalls teilweise oder ganz aufgearbeitet werden.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	**ES**	Spanien	**LS**	Lesotho	**SI**	Slowenien
AM	Armenien	**FI**	Finnland	**LT**	Litauen	**SK**	Slowakei
AT	Österreich	**FR**	Frankreich	**LU**	Luxemburg	**SN**	Senegal
AU	Australien	**GA**	Gabun	**LV**	Lettland	**SZ**	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MC**	Monaco	**TD**	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	**GE**	Georgien	**MD**	Republik Moldau	**TG**	Togo
BB	Barbados	**GH**	Ghana	**MG**	Madagaskar	**TJ**	Tadschikistan
BE	Belgien	**GN**	Guinea	**MK**	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	**TM**	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	**GR**	Griechenland			**TR**	Türkei
BG	Bulgarien	**HU**	Ungarn	**ML**	Mali	**TT**	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	**IE**	Irland	**MN**	Mongolei	**UA**	Ukraine
BR	Brasilien	**IL**	Israel	**MR**	Mauretanien	**UG**	Uganda
BY	Belarus	**IS**	Island	**MW**	Malawi	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	**IT**	Italien	**MX**	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	**JP**	Japan	**NE**	Niger	**UZ**	Usbekistan
CG	Kongo	**KE**	Kenia	**NL**	Niederlande	**VN**	Vietnam
CH	Schweiz	**KG**	Kirgisistan	**NO**	Norwegen	**YU**	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**NZ**	Neuseeland	**ZW**	Zimbabwe
CM	Kamerun			**PL**	Polen		
CN	China	**KR**	Republik Korea	**PT**	Portugal		
CU	Kuba	**KZ**	Kasachstan	**RO**	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	**LC**	St. Lucia	**RU**	Russische Föderation		
DE	Deutschland	**LI**	Liechtenstein	**SD**	Sudan		
DK	Dänemark	**LK**	Sri Lanka	**SE**	Schweden		
EE	Estland	**LR**	Liberia	**SG**	Singapur		

Verfahren zum stofflichen Aufschluß von Kunstharz enthaltenden Verbundwerkstoffen

Beschreibung

EINLEITUNG

In Deutschland fallen derzeit jährlich ca. 1,5 Mio. Tonnen Elektronikschrott an, worin etwa 200.000 Tonnen Leiterplattenschrott enthalten sind. Leiterplatten gehören aufgrund ihres komplexen Aufbaus sowie der in ihnen enthaltenen Schadstoffe zu den verwertungstechnisch problematischsten Bestandteilen des Elektronikschrotts, und die in ihnen enthaltenen Wertstoffe bilden eine noch kaum erschlossene Ressource. Die gängigen Entsorgungsmethoden wie Deponierung oder Verbrennung sind äußerst problematisch, da entweder toxische Schwermetalle wie Kupfer, Zinn oder Blei im Sickerwasser auftreten oder bei der Verbrennung wegen des Gehalts an bromhaltigen Flammschutzmitteln sowohl aggressive Säuren als auch aromatische Dioxine und Furane entstehen können. Für die Rückgewinnung der Metalle aus dem Leiterplattenschrott sind nach den bisher angewendeten Methoden zum Teil aufwendige und umwelttechnisch problematische Verfahren notwendig.

STAND DER TECHNIK

Eine Leiterplatte ist in der Regel mit zahlreichen Bauelementen bestückt, von denen besonders problematische wie Batterien, Kondensatoren, Gleichrichter und Quecksilberschalter vor der Aufarbeitung entfernt werden. Dies geschieht auch mit besonders wertvollen Bauelementen wie vergoldeten Steckerleisten. Die teilweise Entstückung ist für eine umweltverträgliche Verwertung oder Entsorgung unbedingt notwendig, da bei allen bislang durchgeführten Verfahren zumindest eine Grobzerkleinerung vorgeschaltet ist. Anderenfalls würde es zu ei-

ner Verteilung von Schad- und Wertstoffen kommen, welche sowohl die Rückgewinnung erschwert als auch zu einer möglichen Schadstoff-Freisetzung führt. Das Risiko einer Schadstoffemission könnte nur dadurch vermindert werden, daß sämtliche Prozeßstufen in hermetisch abgeschlossenen Vorrichtungen durchgeführt werden, was natürlich aufwendig ist.

Gewichtsmäßig sind die Anteile an Bauelementen und entstückter Leiterplatte etwa gleich groß (45% : 55%). Eine vorherige Trennung aller Bauelemente von der Leiterplatte ist sinnvoll, da die Bauelemente etwa 95% des Chroms und 85% des Nickels und Eisens enthalten, während man in der Leiterplatte etwa 80% des Zinns, Kupfers und Bleis findet. In der Regel wird eine solche vollständige Entstückung in der Praxis noch nicht vorgenommen, obwohl die notwendigen Verfahren bekannt sind (DE-PS 42 05 405,
DE-OS 41 31 620). Bei bauelementfreien Leiterplatten handelt es sich daher in der Regel um Produktionsabfälle.

Eine entstückte Leiterplatte besteht hauptsächlich aus Metall (30 Gew.%), Glasfaser (50 Gew.%) und Polymerharz (20 Gew.%), wobei bisher nur die Metalle als Wertstoffe betrachtet werden. Um sie zurückzugewinnen, müssen sie zunächst angereichert und so gut wie möglich von den Reststoffen getrennt werden. Hierzu existieren mehrere Verfahren, die auch miteinander kombiniert werden können.

Nach einer Arbeitsweise wird die Leiterplatte zur besseren Handhabung mechanisch grob zerkleinert (geschreddert) und mittels Magnetabscheider von ferromagnetischen Teilen befreit. Im Anschluß hieran folgt eine Feinzerkleinerung, welche auf verschiedene Arten ausgeführt werden kann:

- Beim Standard-Mahlverfahren kann es durch thermische Belastungen zur Bildung von polybromierten aromatischen Dibenzodioxinen (PBDD) und polybromierten Dibenzofuranen (PBDF) aus dem Flammschutzmittel kommen.

- Beim Kryo-Mahlverfahren wird bei so tiefen Temperaturen gemahlen, daß das Material versprödet. Dabei wird die Bildung thermischer Abbauprodukte vermieden. Diesen Vorteilen stehen jedoch höhere Energiekosten gegenüber, wobei unerheblich ist, ob die Kühlung direkt, z.B. mit flüssigem Stickstoff, oder indirekt über eine Kältekaskade erfolgt.

- Durch teilweise Kühlung wird der Bereich zwischen Normal- und Kryoverfahren abgedeckt.

- Beim Ultraschall-Verfahren wird das Verbundmaterial mittels Ultraschall zertrümmert, wobei materialspezifische Korngrößenverteilungen auftreten. Dieses Verfahren ist sehr teuer, erlaubt jedoch die Isolierung von bis zu vier verschiedenen Metallfraktionen.

Nach der Zerkleinerung werden die Bestandteile nach Dichte, Korngröße oder magnetischen bzw. elektrischen Eigenschaften getrennt. Hierzu werden Sieb- und Sichtanlagen sowie Magnetscheider, Wirbelstromscheider und elektrostatische Separatoren eingesetzt. Wertstoffverluste sind nicht zu verhindern, da sich die feinen Metallteilchen über alle Fraktionen verteilen. Besonders problematisch sind die in erheblichen Mengen anfallenden schwermetallhaltigen Stäube, da sie teilweise bis in die Lunge gelangen und gesundheitliche Schäden verursachen.

- Nach einer anderen Arbeitsweise, dem Naßzerkleinerungs-Verfahren werden feuchte Leiterplatten gemahlen, wodurch sowohl das Mahlgut vor thermischer Belastung geschützt als auch eine Staubentwicklung vermieden wird. Die anschlies-sende Wertstofftrennung erfolgt gewöhnlich über ein flotationsähnliches Verfahren mit anschließender Trocknung.

Die metallreiche Fraktion wird auf chemischem oder thermischem Weg weiter aufgearbeitet.

- Liegt der Edelmetallgehalt über 0,02 %, so lohnt sich die Aufarbeitung für Edelmetallscheideanstalten. Hierbei werden die Edelmetalle entweder mit einer schwach alkalischen Cyanidlösung ausgelaugt und anschließend reduktiv zurückgewonnen oder thermometallurgisch bei 1000-1200 °C im Schachtofen mit Blei extrahiert. Im Anschluß hieran wird das Blei im Treibofen als Bleiglätte wieder entfernt. Die Aufarbeitung erfolgt in beiden Fällen elektrolytisch, und die edelmetallfreien Rückstände werden an Kupferhütten weitergegeben.

- Liegt der Edelmetallgehalt unter 0,02 Gew.%, so wird das Material in die zweite Stufe des Kupferherstellungsprozesses eingeschleust. Hierbei wird das Rohkupfer in einem Drehrohrofen (Peirce Smith Konverter) unter Silikatzusatz vom Eisen befreit, wobei sich eine Eisensilikatschlacke bildet, welche andere Schwermetalle dauerhaft einschließt und als Baumaterial Verwendung findet (Kopfsteinpflaster). Das Kupfer wird anschließend elektrolytisch gereinigt, wobei sich die Edelmetalle im Anodenschlamm wiederfinden.

Die chemische Aufarbeitung durch eine Solvolyse des Polymers scheiterte bislang an den langen Reaktionszeiten und den hohen Kosten des Verfahrens, ist jedoch sowohl mit konzentrierter Salpetersäure bei Raumtemperatur als auch mit geeigneten Lösemitteln bei höheren Temperaturen im Autoklaven möglich.

Alle genannten physikalischen Verfahren weisen die gleichen generellen Zielkonflikte auf. Zum einen muß das Material sehr fein zerkleinert werden, um die einzelnen Komponenten voneinander trennen zu können; doch je feiner das Pulver wird, um so schwieriger wird seine Trennung, da Oberflächeneffekte die Materialunterschiede nivellieren. Zum anderen geht die Reinheit einer Fraktion zwangsläufig zu Lasten der Ausbeute. Ein weiteres Problem besteht darin, daß die metallarme Fraktion gemeinsam mit der Staubfraktion entsorgt werden muß und mehr als 2/3 der Gesamtmenge umfaßt. Dies geschieht in der Regel durch Ablagerung in einer normalen Depo-

nie, obwohl ihre Pulverform und die verbleibende Schwermetallbelastung eigentlich eine Entsorgung auf einer Sondermüll-Deponie bzw. durch eine Sondermüllverbrennungsanlage erforderlich machen.

Bei allen genannten Aufarbeitungsverfahren stellt die Verunreinigung der Metallfraktion mit Polymer und Glas ein Problem dar. Hierdurch wird ein aufwendiger Aufschluß des Materials notwendig, bevor das Metall elektrolytisch gereinigt werden kann. Außerdem verhindert der Metallgehalt der Restfraktion deren weitere Verwendung bzw. erschwert deren Entsorgung.

In der US-PS 5 580 905 wird ein Verfahren zur hydrolytischen Spaltung von Polyestern, und zwar Polyalkylenterephthalaten mittels kaustischen Lösungen von Alkalihydroxiden beschrieben, bei dem das Gemisch erhitzt und der Polyester zum zugrundeliegenden Salz und Polyol abgebaut wird. Die Reaktion erfolgt grundsätzlich bei Temperaturen bis zum Siedepunkt des Polyols, also bis ca. 200°C, um dieses zu verdampfen und abzutrennen. Die in Spalte 6/30-32 beschriebene Verwendung von pulvrigen oder geschmolzenen Hydroxiden ist im Zusammenhang mit der Gesamtoffenbarung der genannten US-PS zu sehen, nämlich daß hieraus direkt im Reaktionsgemisch die benötigten Lösungen der Alkalihydroxide gebildet werden und daß bei solchen Temperaturen zu arbeiten ist, bei denen das Polyol unzersetzt verdampft und abdestilliert werden kann. Das in Spalte 4/7-11 ebenfalls beschriebene spätere Erhitzen auf deutlich höhere Temperaturen bezieht sich eindeutig nicht mehr auf den stofflichen Aufschluß des Polyesters, sondern auf die thermische Zersetzung von Verunreinigungen unter Bedingungen, bei denen das Alkaliterephthalat noch stabil ist.

Weiterhin ist aus der DE-OS 4 001 897 ein Verfahren zur Auflösung von Platinen (Leiterplatten) bekannt, bei dem diese unter Ausschluß von Sauerstoff bei Temperaturen oberhalb von 400°C in eine Schmelze aus Alkalihydroxid und Alkalioxid eingebracht werden. Durch Zugabe von Sauerstoff wird das Alkalioxid in Peroxid umgewandelt, welches anschließend in die

Schmelze diffundiert und oxidierbare Bestandteile wie kohlenstoff- oder wasserstoffhaltige Verbindungen aus den Platinen abbaut. Die Schmelze aus Alkalihydroxid und Alkalioxid wird bei dieser Arbeitsweise als Matrix für die Oxidation genutzt (Spalte 1/25-32) und verhindert das Auftreten toxischer Gase, wie sie bei einer Verbrennung entstehen würden. Wie in Spalte 1/29-34 offenbart, ist eine rohstoffliche Rückgewinnung und Nutzung weder für das Kunstharz noch für die Glasfasern möglich.

ERFINDUNG

Aufgabe der Erfindung ist nun die Entwicklung eines Verfahrens, das den stofflichen Verbund zwischen Metall, Glas und Polymer auflöst. Durch die Isolierung von weitgehend reinen Metall-, Glas- und Polymer-Fraktionen soll deren weitere Aufarbeitung und damit eine wesentliche Reduktion oder eine weitgehende Vermeidung von zu entsorgenden Restfraktionen ermöglicht werden.

Gegenstand der Erfindung ist nun ein Verfahren zum stofflichen Aufschluß von Kunstharz enthaltenden Verbundwerkstoffen, bei dem die hochmolekulare Struktur des Kunstharzes durch chemische Reaktion in Schmelzen von Alkalimetallhydroxiden bei Temperaturen oberhalb von 250° C abgebaut wird.

Bei den Hydroxiden der Alkalimetalle handelt es sich bevorzugt um NaOH oder KOH und besonders bevorzugt um Gemische aus NaOH und KOH. In derartigen Gemischen beträgt der Anteil an Kaliumhydroxid zum Beispiel 3 bis 60 Gew.%, vorzugsweise 5 bis 20 Gew.%. Die verhältnismäßig geringe Menge des Kaliumhydroxids ist unter anderem auch durch den höheren Preis dieses Stoffes bedingt.

Die Reaktionstemperaturen liegen im allgemeinen im Bereich zwischen 260 und 400 °C, bevorzugt im Bereich zwischen 280 und 370 °C und besonders bevorzugt im Bereich zwischen 300 und
350 °C. Die Auswahl der geeignetsten Temperatur hängt

naturgemäß von der Art und Zusammensetzung der Ausgangsmaterialien ab, wobei zu bedenken ist, daß bei höheren Temperaturen sowohl die Reaktionsgeschwindigkeit als auch die Gefahr der thermischen Bildung unerwünschter Abbauprodukte gesteigert wird. Im allgemeinen kann auch innerhalb der genannten Temperaturbereiche bei der Verwendung von Kaliumhydroxid bei einer niedrigeren Temperatur gearbeitet werden als bei der von Natriumhydroxid, und bei der Verwendung von Gemischen von Natrium- und Kaliumhydroxid bei noch niedrigeren Temperaturen.

Die Reaktion kann durch die Verwendung von Reaktionshilfsmitteln unterstützt werden, welche die Benetzbarkeit des Verbundwerkstoffes durch Alkalimetallhydroxide verbessern, den Schmelzpunkt der Alkalimetllhydroxide senken oder unter den Reaktionsbedingungen ein Löse- oder Quellvermögen für das Kunstharz oder dessen Abbauprodukte besitzen.

Als Reaktionshilfsmittel, die die Benetzbarkeit des Verbundwerkstoffes verbessern, kommen zum Beispiel bei den Reaktionstemperaturen beständige Tenside in Betracht. Solche, die den Schmelzpunkt der Alkalimetallhydroxide senken, sind z. B. anorganische Salze von Alkali-, Erdalkali- oder Erdmetallen oder von Metallen der vierten Gruppe des Periodischen Systems oder von Metallen der Nebengruppen mit starken oder schwachen anorganischen Säuren. Die Verwendung von Salzen von Metallen, die bereits in den Ausgangsmaterialien enthalten sind, kann auch für die Reaktion unterstützend wirken. Dies hat außerdem den Vorteil, daß keine Fremdelemente in das System eingebracht werden. Als Reaktionshilfsmittel, die ein Löse- oder Quellvermögen für das Kunstharz oder dessen Abbauprodukte besitzen, kommen z. B. oligomere Bruchstücke bzw. Grundkörper der Kunstharze in Betracht, die unter den Reaktionsbedingungen beständig sind. Für den Fall des Aufschlusses von epoxidharzhaltigen Ausgangsmaterialen kommen beispielsweise die phenolischen Grundkörper Bisphenol A und F (4,4' Diphenylol-2,2-propan bzw. -methan) in Betracht.

Bei den Kunstharzen handelt es sich um vernetzte oder unvernetzte Polymere, welche in der Hauptkette chemisch spaltbare funktionelle Gruppen enthalten, wie Polyester, Polyamide, Polyether, Polyurethane, bevorzugt aber Polyimide wie Polyphthalimide und Poly-bimalinimide, Polyaramide und Polycyanatester, insbesondere aber Epoxidharze. Diese bestehen in der Regel aus Kondensationsprodukten von Bisphenolen, wie Bisphenol A und Bisphenol F, und Epichlorhydrin. Diese Aufzählung ist beispielhaft und nicht einschränkend zu verstehen. Einschränkungen ergeben sich aus der Art des chemischen Aufschlusses und sind für den Fachmann offensichtlich.

Die zum Aufschluß verwendete Menge an Alkalimetallhydroxid kann in weiten Grenzen variiert werden. Natürlich muß die in der Praxis angewandte Menge mindestens ausreichend sein, um eine Durchführung des Verfahrens zu gewährleisten. Beispielsweise reichen aber schon 50 Gew.%, bezogen auf den Kunstharzanteil aus. Zweckmäßig wird aber zwecks leichterer Handhabung eine deutlich größere Menge Alkalimetallhydroxid verwendet.

Da das Verfahren sehr einfach ist, kann es leicht auf andere Verbundwerkstoffe übertragen werden. Besonders vorteilhaft ist die Anwendung des Verfahrens auf metallische Komponenten enthaltende, in der Elektrotechnik übliche Verbundwerkstoffe, wie sie beispielsweise, aber nicht ausschließlich in Leiterplatten, Bauelementen oder Produktionsabfällen bei der Herstellung von Leiterplatten und Bauelementen vorliegen. Unter Bauelementen werden dabei insbesondere alle Bauteile verstanden, die auf Leiterplatten benutzt werden oder benutzt werden können, wie Prozessoren, Speicherchips, Widerstände und Kondensatoren. Diese Aufzählung ist beispielhaft und nicht einschränkend zu verstehen. Hierbei ist es sinnvoll, aber nicht notwendig, daß die Leiterplatten und die darauf befindlichen Bauelemente vor der Reaktion getrennt und gegebenenfalls ganz oder zum Teil gesondert aufgearbeitet werden, was nach üblichen Verfahren geschehen kann. Die Trennung kann z. B. nach chemischen (Zinn/Blei-Strippen), thermischen (Entlöten) und mechanischen ("Abhobeln") Verfahren erfolgen.

Für die Zerkleinerung der Verbundwerkstoffe wie Leiterplatten können handelsübliche Schredderanlagen eingesetzt werden. Da keine Feinzerkleinerung notwendig ist, wird an diesen Teilprozeß keine hohe Anforderung gestellt. Die maximal tolerierbare Stückgröße ergibt sich für den Fachmann aus den Verfahrensanforderungen der Folgestufen.

Bei der trockenen Zerkleinerung der Verbundwerkstoffe gemäß dem Stand der Technik entstehen bekanntlich auch staubförmige Anteile, die als Filterstäube abgetrennt und entsorgt werden. Das erfindungsgemäße Verfahren beinhaltet nun den Vorteil, daß derartige Stäube für sich oder in Kombination mit dem zerkleinerten Reaktionsgut dem Aufschluß unterworfen werden können. Es ist ein besonderer Vorteil der Erfindung, daß sie auch für die Aufarbeitung von solchen Stäuben geeignet ist, die Flammschutzmittel und/oder Metalle enthalten, wie sie insbesondere bei der Zerkleinerung von in der Elektrotechnik üblichen Verbundwerkstoffen anfallen.

Für den chemischen Abbau des Kunstharzes können handelsübliche Reaktoren eingesetzt werden. Hierbei handelt es sich im wesentlichen um Rührkessel und Rührkesselkaskaden bei diskontinuierlicher, oder um Extruder und Extruderkaskaden, z.B. einem Zweischneckenextruder bei kontinuierlicher Arbeitsweise. Der wesentliche Vorteil des Extruders liegt in der kurzen und definierten Reaktionszeit. Die Gefahr der Bildung thermischer Abbauprodukte (Dioxine und Verkohlungen) ist daher wesentlich geringer als bei der Verwendung eines Rührkessels. Andererseits sind lange Verweilzeiten mit einem Extruder nicht oder nur durch aufwendige Extruderkaskaden zu realisieren. Versuche ergaben Reaktionszeiten (Beispiele 1 bis 3), welche sich mit einem Extruder erreichen lassen. Da auch die Reinigung des Reaktionsraumes beim Extruder einfacher und bei kontinuierlicher Arbeitsweise nicht mehr notwendig ist, ist der Extrusionsprozess bevorzugt, wobei aufgrund der besseren Durchmischung der Zweischneckenextruder besonders geeignet ist.

Um die Bestandteile der Verbundwerkstoffe wiederverwerten zu können, müssen sie nach erfolgtem Aufschluß voneinander getrennt werden, was in üblicher Weise erfolgen kann, z. B. nach trockenen (Windsichten/Elektrostatik) oder nassen (Flotation) Verfahren. In beiden Fällen ist der Einsatz handelsüblicher Anlagen möglich. Der Vorteil der trockenen Verfahren besteht vor allem im geringeren Wasser- und Energieverbrauch, während bei dem nassen Verfahren die Emission von Stäuben einfacher zu vermeiden ist. Für die Abtrennung der Abbauprodukte des Kunstharzes und die Rückgewinnung von überschüssigem Reagenz sind Extraktionsprozesse mit organischen und wäßrigen Lösemitteln bevorzugt. Auch hierbei können handelsübliche Anlagen verwendet werden. Die Auswahl geeigneter Extraktionsverfahren und Extraktionsmittel ist für den Fachmann ohne Schwierigkeiten möglich.

BEISPIELE 1 BIS 3

Ein unbestücktes, d. i. von Bauelementen freies Leiterplattenlaminat auf Epoxidharzbasis der Klasse FR-4, d. i. ein flammwidrig ausgerüstetes Produkt, wurde grob zerkleinert, wobei die entstehenden Bruchstücke eine Größe von 20x20 mm bei einer Dicke von 1,6 mm aufwiesen. Das zerkleinerte Laminat wurde mit dem gleichen Gewichtsanteil an Alkalihydroxid versetzt und in einem temperierten Metallbad umgesetzt. Gemäß Beispiel 1 wurde mit NaOH bei 340° C, gemäß Beispiel 2 mit KOH bei 320° C und gemäß Beispiel 3 mit einem Gemisch von gleichen Gewichtsteilen NaOH und KOH bei 300° C umgesetzt. Die Reaktion war jeweils in weniger als 5 Minuten unter Gasentwicklung beendet. Das entstandene Gas konnte als Wasser kondensiert werden. Nach beendeter Reaktion wurde das Reaktionsgemisch abgekühlt und mit kaltem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser etwa neutral war. Nach Abtrennung des abgebauten Polymers und anschließender Trocknung konnten Metall und Glasfraktion einfach voneinander getrennt werden.

Patentansprüche

1. Verfahren zum stofflichen Aufschluß von Kunstharz enthaltenden Verbundwerkstoffen,
dadurch gekennzeichnet, daß
die hochmolekulare Struktur des Kunstharzanteils durch chemische Reaktion mit Hydroxiden der Alkalimetalle bei Temperaturen oberhalb von 250° C, zweckmäßig bei Temperaturen zwischen 260 und 400° C, bevorzugt im Bereich zwischen 280 und 370° C, besonders bevorzugt im Bereich zwischen 300 und 350° C abgebaut wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, daß
als Hydroxid der Alkalimetalle NaOH oder KOH, bevorzugt aber Gemische aus NaOH und KOH verwendet werden.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
dadurch gekennzeichnet, daß
Reaktionshilfsmittel verwendet werden, welche die Benetzbarkeit des Verbundwerkstoffes durch Alkalimetallhydroxide verbessern, den Schmelzpunkt der Alkalimetallhydroxide senken oder unter den Reaktionsbedingungen ein Lösevermögen für das Kunstharz oder dessen Abbauprodukte besitzen.

4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 3,
dadurch gekennzeichnet, daß
es sich bei den Kunstharzen um vernetzte oder unvernetzte Polymere handelt, welche in der Hauptkette chemisch spaltbare funktionelle Gruppen enthalten wie Polyester, Polyamide, Polyether, Polyurethane, vorzugsweise Polyimide, Polyaramide und Polycyanatester und insbesondere Epoxidharze.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 4, dadurch gekennzeichnet, daß der Verbundwerkstoff metallische Komponenten enthält.

6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial ein in der Elektrotechnik üblicher Verbundwerkstoff ist und insbesondere aus Leiterplatten, Bauelementen oder Produktionsabfall bei der Herstellung von Leiterplatten oder Bauelementen besteht, wobei vorzugsweise die Leiterplatten und die darauf befindlichen Bauelemente vor der Reaktion getrennt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Ausgangsmaterial aus bei der Zerkleinerung anfallenden Stäuben besteht oder solche enthält, insbesondere solche, die Flammschutzmittel und/oder Metalle enthalten.

8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 7, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion diskontinuierlich in einem Rührkessel, bevorzugt in einer Rührkesselkaskade, oder kontinuierlich in einem Extruder oder einer Extruderkaskade, bevorzugt in einem Zweischneckenextruder durchgeführt wird.

9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des Alkalimetallhydroxids mindestens 50 Gew.%, bezogen auf den Kunstharzanteil beträgt.

10. Weitere Ausgestaltung des Verfahrens nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 - 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Bestandteile der Verbundwerkstoffe nach der Reaktion voneinander getrennt und gegebenenfalls teilweise oder ganz aufgearbeitet werden.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat ! Application No
PCT/EP 98/04467

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A62D3/00

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)
IPC 6 A62D

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)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category °	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 070 789 A (CIRTA CT INT RECH TECH APPLIQU) 26 January 1983 see page 3, line 19-32	1-3
A	EP 0 554 761 A (KLOECKNER ER WE PA GMBH) 11 August 1993	
A	EP 0 693 305 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP) 24 January 1996	
A	DE 40 01 897 A (ATP ARBEIT TECH PHOTOSYNTHESE) 25 July 1991 cited in the application	

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in 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 documents, 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	Date of mailing of the international search report
18 February 1999	26/02/1999

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dalkafouki, A

1

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Internati Application No
PCT/EP 98/04467

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0070789 A	26-01-1983	FR 2509634 A	21-01-1983
		AT 32519 T	15-03-1988
		AU 553586 B	24-07-1986
		AU 8560082 A	13-01-1983
		DE 3278117 A	24-03-1988
EP 0554761 A	11-08-1993	DE 4203052 A	05-08-1993
		DE 4207328 A	14-10-1993
		DE 4219794 A	23-12-1993
		DE 4221408 A	05-01-1994
EP 0693305 A	24-01-1996	CA 2140822 A	22-01-1996
DE 4001897 A	25-07-1991	NONE	

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internati es Aktenzeichen
PCT/EP 98/04467

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 A62D3/00

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

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 A62D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 0 070 789 A (CIRTA CT INT RECH TECH APPLIQU) 26. Januar 1983 siehe Seite 3, Zeile 19-32	1-3
A	EP 0 554 761 A (KLOECKNER ER WE PA GMBH) 11. August 1993	
A	EP 0 693 305 A (ROCKWELL INTERNATIONAL CORP) 24. Januar 1996	
A	DE 40 01 897 A (ATP ARBEIT TECH PHOTOSYNTHESE) 25. Juli 1991 in der Anmeldung erwähnt	

☐ 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	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
18. Februar 1999	26/02/1999

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Dalkafouki, A

1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internati... s Aktenzeichen
PCT/EP 98/04467

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0070789 A	26-01-1983	FR 2509634 A	21-01-1983
		AT 32519 T	15-03-1988
		AU 553586 B	24-07-1986
		AU 8560082 A	13-01-1983
		DE 3278117 A	24-03-1988
EP 0554761 A	11-08-1993	DE 4203052 A	05-08-1993
		DE 4207328 A	14-10-1993
		DE 4219794 A	23-12-1993
		DE 4221408 A	05-01-1994
EP 0693305 A	24-01-1996	CA 2140822 A	22-01-1996
DE 4001897 A	25-07-1991	KEINE	