



Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 29 Absatz 1 des Patentgesetzes

ISSN 0433-6481

(11)

206 678

Int.Cl.³

3(51) C 08 J 11/04

C 08 G 63/00

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

(21) WP C 08 J/ 2373 898

(22) 15.02.82

(45) 01.02.84

(71) siehe (72)

(72) LOHMANN, PETER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; FECHTNER, HERBERT, DR. DIPL.-CHEM.;
MARKEL, KURT, DIPL.-ING.; SCHALLER, GERALD, DIPL.-CHEM.; DD;
KNOBLÖCH, WALTER, DIPL.-CHEM.; DD;

(73) siehe (72)

(74) VEB CHEMIEFASERWERK GUBEN "HERBERT WARNE" ABT. SCHUTZRECHTE U. N. 7560
WILHELM-PIECK-STADT GUBEN, STR. D. CHEMIEARBEITER

(54) VERFAHREN ZUR WIEDERVERWENDUNG STAUBFÖRMIGER, THERMOOXIDATIV GESCHÄDIGTER
POLYESTER- ODER MISCHPOLYESTERABFÄLLE

(57) Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle, die bei der Herstellung von Faserstoffen beziehungsweise Folien anfallen. Das Ziel der Erfindung besteht in einer Erweiterung der Möglichkeiten zur Wiederverwendung hochmolekularer Polyester- oder Mischpolyesterabfälle. Aufgabe der Erfindung ist die Schaffung eines Verfahrens, das es durch eine mittels eines neuen Wirkprinzips gezielt veränderte Verfahrensführung ermöglicht, ein für die Folienherstellung wiedereinsatzfähiges Produkt zu erhalten. Die erfindungsgemäße Lösung sieht ein Verfahren vor, bei dem eine aus Terephthalsäure, Ethylenglykol und staubförmigen Polyester- oder Mischpolyesterabfällen bestehende Paste in einer Menge von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 %, einem niedermolekularen Abbauprodukt, das einen mittleren Polykondensationsgrad von 20 bis 26 und einen Karboxylendgruppenwert von 78 bis 85 $\mu\text{Aq/g}$ aufweist, zugesetzt wird und anschließend das Reaktionsgemisch polykondensiert wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle, insbesondere Polyäthylenterephthalat-abfälle, die bei der Herstellung von Faserstoffen beziehungsweise Folien anfallen und ihrem erneuten Einsatz bei der Polymerenherstellung zugeführt werden sollen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es ist bekannt, bei der Polymerenherstellung anfallende Abfälle durch Aufschmelzen in einer Extrusionsvorrichtung in Gegenwart eines Regenerierungsmittels zu einem niedermolekularen Produkt umzuwandeln und dieses bei der Polymerenherstellung erneut einzusetzen.

In der GB-PS 1254209 wird ein Verfahren zur Wiederverwendung von Polyesterharz vorgeschlagen, bei dem hochmoleku-

lares Polyesterharz mit einem Regenerierungsmittel in einem Extrusionsapparat gemischt und bei Temperaturen zwischen 260 und 320 °C unter Überdruck einer Abbaureaktion zu einem niedermolekularen Produkt unterzogen wird. Die eingesetzten Regenerierungsmittel sind Wasser, Glykole, Dikarbonsäuren und Dikarbonsäureester, die einzeln oder als Gemisch dem abzubauenen Produkt zugegeben werden. Als Ausgangsprodukt dient vorgeformter hochmolekularer Polyesterabfall. Auf Seite 3 der genannten GB-PS wird ausgeführt, daß das abzubauen- de Polyesterharz in Form von Folien, Fasern oder zerkleinerten Stücken vorliegt. Vor dem Einbringen in den Extruder wird das Ausgangsmaterial noch geschnitzelt oder gemahlen und damit in eine für den Extruder günstige Einzugsform gebracht.

Das abgebaute Produkt, das ein niedriges Molekulargewicht aufweist, läßt sich in bestimmten Prozentsätzen Glykolestern oder Vorpolykondensat zusetzen und erneut zu hochmolekularem Polyester polykondensieren.

In den DD-PS WP COBJ/234640 und WP COBJ/234641 wird ebenfalls ein Verfahren zum chemischen Abbau hochmolekularer Polyester- oder Mischpolyesterabfälle vorgeschlagen, das von vorgeformten Polyesterabfällen, in den Beispielen 1 und 2 granulierten Abfällen, ausgeht, die kontinuierlich einem Extruder zugeführt und in Anwesenheit eines alkoholisch gelösten Phosphorsäureesters im Extruder chemisch abgebaut werden.

Der zu einem niedermolekularen Produkt abgebaute hochmolekulare Abfall läßt sich in Beimischungen von größer als 20 % zum Vorpolykondensat oder in 100 %iger Form erneut zu einem hochmolekularen Produkt polykondensieren.

Im Hinblick auf die Verwendungsfähigkeit der vorgeschlagenen Verfahren sind folgende Nachteile feststellbar:

Der chemische Abbau hochmolekularer Abfälle erfolgt in einem Extruder. Eine wesentliche Voraussetzung für die Durchführung des Verfahrens ist das Vorliegen von Abfällen in einer geeigneten, für den Extruder einzugsfähigen Form. In den vorgeschlagenen Verfahren wird daher ausschließlich auf vorgeformte Abfälle in beispielsweise stückiger oder granulierter Form orientiert.

Für den Einsatz staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Abfälle als Ausgangsprodukt sind die vorgeschlagenen Verfahren nicht geeignet, da staubförmiges Material vom Extruder nicht oder nur unzureichend eingeblasen wird.

Mögliche Lösungen für die Wiederverwendung auch staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Abfälle, die in beträchtlichen Mengen bei der Polymerenherstellung anfallen, werden in den charakterisierten bekannten technischen Verfahrensbeschreibungen nicht offenbart.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht in einer Erweiterung der Möglichkeiten zur Wiederverwendung hochmolekularer Polyester- oder Mischpolyesterabfälle durch den Einsatz staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle zu schaffen, das es durch eine mittels eines neuen Wirkprinzips gezielt veränderte Verfahrensführung ermöglicht, ein für die Folienher-

stellung wiedereinsatzfähiges Produkt zu erhalten.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe durch ein Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle, insbesondere Polyäthylenterephthalatabfälle gelöst, bei dem die staubförmigen Abfälle mit chemischen Substanzen versetzt und zu einer von einer Dosiervorrichtung förderbaren Paste angeteigt werden, welches dadurch charakterisiert ist, daß die aus Terephthalsäure, Ethylenglykol und staubförmigen Polyester- oder Mischpolyesterabfällen bestehende Paste in einer Menge von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 %, einem schmelzflüssigen, durch eine chemische Abbaureaktion hochmolekularer Polyester- oder Mischpolyesterabfälle erhaltenen niedermolekularen Produkt, das einen mittleren Polykondensationsgrad von 20 bis 26 und einen Karboxylendgruppenwert von 78 bis 85 $\mu\text{Äq/g}$ aufweist, zugesetzt wird und anschließend das Reaktionsgemisch, in dem ein Terephthalsäureanteil von weniger als 5 %, vorzugsweise 1 %, vorliegt, polykondensiert wird.

Es wurde überraschend gefunden, daß im erhaltenen Polykondensat weder vernetzte Strukturen noch Polyensegmente enthaltende vernetzte Strukturen nachweisbar waren.

Offensichtlich ruft der erfindungsgemäße Anteil an Terephthalsäure im durch seine große Oberfläche thermooxidativ stark geschädigten staubförmigen Abfall einen quasikatalytischen Effekt hervor, der eine lineare Ausrichtung der vorhandenen vernetzten Strukturen und eine Aufspaltung der in ihnen enthaltenen Polyensegmente bewirkt.

Das Ausgangsprodukt des erfindungsgemäßen Verfahrens wird durch eine chemische Abbaureaktion stückiger Polyester- oder Mischpolyester erhalten, die beispielsweise in einem Extruder erfolgen kann. In dieses schmelzflüssige, niedermolekulare Abbauprodukt, das einen mittleren Polykondensationsgrad von 20 bis 26 und einen Karboxylendgruppenwert von

78 bis 85 $\mu\text{Äq/g}$ aufweist, und sich in einem mit Rührwerk versehenen Reaktor befindet, erfolgt das Einbringen der erfindungsgemäß zusammengesetzten Paste.

Das Anteigen der staubförmigen Abfälle erfolgt vorteilhafterweise in einem separaten, beheizten Rührbehälter, wobei Terephthalsäure und Ethylenglykol eingerührt werden.

Die eingesetzte Terephthalsäure braucht keine besondere Reinheit aufzuweisen. Auch technische oder Abfallterephthalsäure ist verwendbar. Die von einer üblichen Dosiereinrichtung förderbare Paste wird dem schmelzflüssigen Abbauprodukt in einer Menge von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 % zudosiert, wobei nach erfolgtem Eintrag im Reaktionsgemisch ein Terephthalsäureanteil von weniger als 5 %, vorzugsweise 1 %, vorliegt.

In diesem Reaktionsgemisch vollziehen sich nebeneinander Lösungs- und Emulgiervorgänge sowie die gezielte Einwirkung der Terephthalsäure auf den gelösten beziehungsweise emulgierten staubförmigen Abfall. Nach einer Verweilzeit bis zu 20 Minuten wird das Reaktionsgemisch in einem Polykondensationsreaktor unter üblichen Temperatur- und Druckbedingungen polykondensiert.

Durch die Anwesenheit der Terephthalsäure in erfindungsgemäßer Konzentration wird erreicht, daß sich die staubförmigen Abfälle, die infolge des thermooxidativen Angriffs vernetzte Strukturen mit Polyensegmenten sowie eingetretene Kettenspaltungen aufweisen, in einen reaktionsbereiten Zustand versetzt und nicht als Füllsubstanz unverändert in das sich bildende Polykondensat eingelagert werden. Erst die sich dabei im staubförmigen Abfall unter gleichzeitiger Aufspaltung der Polyensegmente wieder herausbildenden linearen Strukturen lassen sich gemeinsam mit dem übrigen Abbauprodukt polykondensieren.

Als Ergebnis wird ein Polykondensationsprodukt erhalten, das eine in definierten Grenzen liegende Molekulargewichts-

verteilung, die für ein zur Folienherstellung geeignetes Polykondensat charakteristisch ist, aufweist.

Gegenüber dem bekannten Verfahren weist die erfindungsgemäße Lösung folgende Vorteile auf:

Das erfindungsgemäße Verfahren ist einfach und kostengünstig zu realisieren.

Es ermöglicht die Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle. Das erhaltene Polykondensat ist für die Folienherstellung geeignet.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll an einem Ausführungsbeispiel nachstehend näher erläutert werden.

Beispiel 1

Ein niedermolekulares Produkt, welches in einer Menge von 15 kg/h durch chemischen Abbau von Polyäthylenterephthalat-abfall in einem Extruder erhalten wird und einen mittleren Polykondensationsgrad von 24 sowie einen Karboxylendgruppenwert von 85 $\mu\text{Äq/g}$ aufweist, wird kontinuierlich einem beheizten drucklosen Reaktor mit Rührwerk und Entgasungsstutzen mit Rückflußkühler zugeführt. In diesen Reaktor werden ebenfalls kontinuierlich über Zahnradpumpe 675 g einer Paste zudosiert, die in einem beheizten Rührwerksbehälter aus

1000 g Terephthalsäure,
1500 g Äthylenglykol und
2000 g thermooxidativ geschädigtem Polyäthylenterephthalatstaub

hergestellt wurde. Das Reaktionsgemisch, welches eine Tempe-

ratur von 280 °C hat, wird nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von 20 Minuten aus dem Reaktor abgezogen, einem Polykondensationsreaktor zugeführt und in diesem unter bekannten Bedingungen zu wiedereinsatzfähigem Polyäthylenterephthalat polykondensiert und anschließend granuliert. Das auf diese Weise erhaltene Produkt besitzt einen Karboxylendgruppenwert von 46 $\mu\text{Äq/g}$ sowie eine spezifische Viskosität von 810 und läßt sich zur Herstellung von Folien einsetzen.

Beispiel 2

Zu einem niedermolekularen Polyäthylenterephthalat, welches in einer Menge von 20 kg/h durch chemischen Abbau von Polyäthylenterephthalabfällen in einem Extruder erhalten wird, werden in die Schmelzeleitung unmittelbar nach dem Extruder über eine Zahnradpumpe 900 g einer Paste zudosiert, die in einem beheizten Rührwerksbehälter aus

1000 g Terephthalsäure,
1500 g Äthylenglykol und
2000 g thermooxidativ geschädigtem Polyäthylenterephthalatstaub

hergestellt wurde. Dabei stellt sich ein Druck in der Schmelzeleitung von 1 MPa ein. Das Reaktionsgemisch gelangt in einen Druckreaktor mit Rührwerk und von diesem nach einer durchschnittlichen Verweilzeit von 16 Minuten in einen Polykondensationsreaktor, in dem unter bekannten Bedingungen ein Polyäthylenterephthalat erzeugt und anschließend granuliert wird, das einen Karboxylendgruppenwert von 44 $\mu\text{Äq/g}$ sowie eine spezifische Viskosität von 805 aufweist und für die Folienherstellung einsetzbar ist.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Wiederverwendung staubförmiger, thermooxidativ geschädigter Polyester- oder Mischpolyesterabfälle, insbesondere Polyäthylenterephthalatabfälle, bei dem die staubförmigen Abfälle mit chemischen Substanzen versetzt und zu einer von einer Dosiervorrichtung förderbaren Paste angeteigt werden, gekennzeichnet dadurch, daß die aus Terephthalsäure, Ethylenglykol und staubförmigen Polyester- oder Mischpolyesterabfällen bestehende Paste in einer Menge von 5 bis 30 %, vorzugsweise 10 %, einem schmelzflüssigen, durch eine chemische Abbaureaktion hochmolekularer Polyester- oder Mischpolyesterabfälle erhaltenen niedermolekularen Produkt, das einen mittleren Polykondensationsgrad von 20 bis 26 und einen Karboxylendgruppenwert von 78 bis 85 $\mu\text{Äq/g}$ aufweist, zugesetzt wird und anschließend das Reaktionsgemisch, in dem ein Terephthalsäureanteil von weniger als 5 %, vorzugsweise 1 %, vorliegt, polykondensiert wird.