



**Erfindungspatent für die Schweiz und Liechtenstein**  
Schweizerisch-liechtensteinischer Patentschutzvertrag vom 22. Dezember 1978

**12 PATENTSCHRIFT A5**

11

**631 215**

21 Gesuchsnummer: 15580/77

73 Inhaber:  
Hoechst Aktiengesellschaft, Frankfurt a.M. 80  
(DE)

22 Anmeldungsdatum: 19.12.1977

72 Erfinder:  
Dr. Wolfgang Burghardt, Bobingen (DE)  
Wilhelm Bronner, Königsbrunn (DE)

24 Patent erteilt: 30.07.1982

74 Vertreter:  
Brühwiler & Co., Zürich

45 Patentschrift  
veröffentlicht: 30.07.1982

**54 Verfahren zum Reinigen von Spinndüsen.**

57 Im Verfahren werden Spinndüsen bei der Polyesterherstellung durch Erwärmen in einem Reinigungsbad aus einem Gemisch aus Polyglykolen gereinigt. Es wird ein Gemisch eingesetzt, das zu mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch, aus Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaäthylenglykol besteht. Zusätzlich enthält es mindestens 2, aber höchstens 10 Gew.-% Mono- und/oder Diäthylenglykol und bis zu 20 Gew.-% an Hepta-, Okta- und höhere Äthylenglykole.

## PATENTANSPRÜCHE

1. Verfahren zum Reinigen von Spinndüsen bei der Polyesterherstellung durch Erwärmen in einem Reinigungsbad aus einem Gemisch aus Polyglykolen, dadurch gekennzeichnet, dass ein Gemisch aus Polyäthylenglykolen eingesetzt wird, das zu mindestens 70 Gew.-%, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch, aus Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaäthylenglykol besteht, und das mindestens 2, aber höchstens 10 Gew.-% Mono- und/oder Diäthylenglykol und bis zu 20 Gew.-% an Hepta-, Okta- und höheren Polyäthylenglykolen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man dem Polyäthylenglykolgemisch 0,01 bis 0,1, vorzugsweise 0,05, Gew.-% Zinkacetat · 2H<sub>2</sub>O, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch, zusetzt.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Reinigen von Spinndüsen bei der Polyesterherstellung durch Erwärmen in einem Reinigungsbad aus einem Gemisch aus Polyglykolen. Das Gemisch aus Polyglykolen kann Katalysatorzusätze enthalten.

Für die Reinigung der bei der Polyesterherstellung gebrauchten Spinndüsen von anhaftender Polyestermasse wird eine Reihe von Verfahren und Lösungsmitteln empfohlen, die zum Teil erhebliche Mängel aufweisen.

Die Reinigung im Alkalinitritbad, wobei eine Temperatur von mindestens 400 °C erforderlich ist, führt sehr bald zu Korrosion, die Verwendbarkeit der kostspieligen Düsenplatten wird bedeutend herabgesetzt.

Im Falle einer Verwendung von Hydroxyalkylaminen, z.B. Triäthanolamin als Reinigungsmittel, machen der erforderliche Zeitaufwand, in der Regel 24 Stunden, sowie die zwingend notwendige Erneuerung der gesamten Lösungsmittelmenge nach jedem Gebrauch, dieses Verfahren umständlich und unwirtschaftlich.

Die vielfach vorgeschlagene Verwendung handelsüblicher Polyglykole, wie Di-, Tri- und Tetraäthylenglykol, mit oder ohne 40 Katalysatorzusatz als Lösungsmittel für Polyesterrückstände führt bei der Säuberung grossflächiger Apparateile, z.B. Umesterungs- oder Kondensationsgefässe, zu brauchbaren Ergebnissen. Bei der Reinigung von Spinndüsen dagegen, wo die Polyesterückstände aus einer Vielzahl sehr enger und fallweise auch profiliert Bohrungen restlos entfernt werden müssen, ist mit den genannten Lösungsmitteln ein zufriedenstellender Effekt nur unter erheblichem technischen Aufwand zu erreichen, z.B. Erhitzen unter Druck in Autoklaven oder dem Einsatz von Ultraschallgeräten während des Lösevorganges. Ohne diese aufwendigen technischen Hilfsmittel ist der Reinigungseffekt der obengenannten Polyglykole, aber auch der höheren polymerhomologen Glieder, unbefriedigend.

Werden z. B. Spinndüsen mit Tri- oder Tetraäthylenglykol bei einer Temperatur von 250 °C gereinigt, so liegt die Rate der nachzureinigenden Düsen zwischen 20 und 30 %, wird ein Gemisch beider Glykole verwendet, so erhöht sich dieser Anteil auf 50 %.

Versuche, durch Zusätze von Katalysatoren, wie sie beispielsweise für Umesterungen vorgeschlagen werden, verbesserte Reinigungseffekte oder kürzere Reinigungszeiten zu erreichen, blieben ohne messbaren Erfolg. Höhere Polyglykole zeigten bei verlängerter Reaktionszeit keine bessere Wirkung.

Aufgabe der Erfindung war es deshalb, ein Verfahren zur Verfügung zu stellen, das es gestattet, Spinndüsen in kurzen Zeiten zuverlässig von Polymeren zu reinigen, so dass sie wieder zum Verspinnen eingesetzt werden können.

Dieses Ziel wird erfindungsgemäß dadurch gelöst, dass in

einem Verfahren nach dem Oberbegriff ein Gemisch aus Polyäthylenglykolen eingesetzt wird, das zu mindestens 70 Gewichtsprozent, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch, aus Tri-, Tetra-, Penta- und Hexaäthylenglykol besteht, und das 5 mindestens 2, aber höchstens 10 Gewichtsprozent an Mono- und/oder Diäthylenglykol und bis zu 20 Gew.-% an Hepta-, Okta- und höheren Polyäthylenglykolen enthält.

Vorzugsweise verwendet man dabei Zinkacetat als Katalysatorzusatz, insbesondere in einer Menge von 0,01-01, bevorzugt von etwa 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch.

Die Wirksamkeit des erfindungsgemäßen Verfahrens ist überraschend gut; dies zeigt sich nicht nur in den ausserordentlich kurzen Zeiten, die zur Reinigung von mit Polymeren verschmutzten Spinndüsen benötigt werden, sondern ganz besonders an der ausserordentlich geringen Zahl an gereinigten Düsenplatten, bei denen eine Nachreinigung erforderlich ist: auf 1000 gereinigte Düsenplatten entfallen nur 1-2 Stück, bei denen eine Nachreinigung vorgenommen werden muss. Eine 20 auch nur annähernd vergleichbare Wirksamkeit ist mit keinem der vorerwähnten Lösungsmittel erreichbar gewesen.

Als weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens kommt hinzu, dass ein Reinigungsansatz bis zu achtmal verwendet werden kann, ehe eine Baderneuerung erforderlich 25 wird. Eine Beeinträchtigung des Lösevermögens tritt vor allem dann nicht ein, wenn vor jedem weiteren Einsatz eine erneute Zugabe von Umesterungskatalysatoren, wie z. B. Zinkacetat oder Manganacetat, in Mengen von 0,01 bis 0,1 Gew.-%, bezogen auf das Polyäthylenglykolgemisch, erfolgt.

Vergleichende Löseversuche wurden mit Polyalkylen-glykol-Gemischen an Polyäthylenterephthalat-Chips durchgeführt. Jeweils 500 mg Polyäthylenterephthalat-Chips der relativ Viskosität 0,85, gemessen bei 25 °C an einer 1 gew.-%igen Lösung des Polymeren in Phenol/Tetrachloräthan im 35 Gewichtsverhältnis 3:2, wurden mit 5 g des Polyäthylenglykols bzw. des -gemischs bei 250 °C behandelt.

Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst. Darin bedeuten

T Gewichtsteile  
% Gewichtsprozent

Versuchs-Nr.	Mono-Di	Tri-Tetra-Penta-Hexa-äthylenglykol (%)	Hepta-Okta- u. höhere	Lösezeit in min Zeit mit 0,05 Gew.-% Zink-acetat	Zeit ohne Zink-acetat
erfindungsgemäß					
1.	5,0	90,0	5,0	23-25	25-40
2.	9,5	86	4,5	33-33	40-45
Vergleichs-versuche					
3.	6,18	14,70	79,12	60-70	60-70
4.	2,60	51,5	45,90	50-50	95-95
5.	1,40	32,25	66,35	75-75	95-95
6.	2,50	45,00	52,50	85-90	100-105
7.	1,25	22,50	76,25	110-120	140-160
8.	6	3	91	115-140	-
9.	0,2	13,0	86,8	145-160	-
10.	0	0	100	nach 3 Std. abgebrochen	

65 Es zeigt sich, dass die Lösezeiten mit dem Polyäthylenglykol der erfindungsgemäßen Zusammensetzung wesentlich kürzer sind als die mit allen anderen verglichenen Lösungsmitteln

erzielten. Zusätze von niedrigeren oder höheren Polyalkylen-glykolen führten zu Verschlechterungen der Lösezeiten.

Wie bereits erwähnt, führt das Verfahren auch bei Verwen-dung von Tetraäthylenglykol zu einer wesentlich höheren Anzahl von nachzureinigenden Düsen als es erfundungsgemäss der Fall ist.

#### Beispiel 11

In ein Polyäthylenglykolbad der Zusammensetzung

	Gew.-%
Mono-Äthylenglykol	1
Di-Äthylenglykol	4
Tri-Äthylenglykol	20
Tetra-Äthylenglykol	30
Penta-Äthylenglykol	25
Hexa-Äthylenglykol	15
Hepta-Äthylenglykol	4
Okta-Äthylenglykol	1

Inhalt 50 kg Polyglykol, das 25 g Zinkacetat enthält, gibt man mittels einer geeigneten Halterung 80-120 Stück der zu reinigenden Düsenplatten. Es wurde auf 250°C erhitzt. Nach 4 Stunden wurden die Düsen aus dem Reinigungsbad genommen und 15 Minuten in 90°C heissem Wasser gespült, worauf eine Spülung in kaltem Wasser erfolgte. Die noch feuchten Düsenplatten kamen für 10 Minuten in ein 90°C heisses Bad aus 10%iger Natronlauge, wo sie unter Ultraschalleinwirkung verblieben, dann wurde zweimal 10 Minuten in 40°C warmen Was-  
ser gespült und schliesslich mit Druckluft trockengeblasen. Die Spinndüsenplatten waren nach dieser Behandlung vollständig von Polyesterresten befreit.

Das Polyglykolbad war nach Zugabe von jeweils 25 g Zink-acetat·H<sub>2</sub>O für weitere Reinigungsoperationen bereit; eine 15 Baderneuerung wurde erst frühestens nach achtmaligem Ein-satz erforderlich. Lediglich 1-2 Stück auf 1000 zu reinigende Spinndüsenplatten erforderten eine Nachreinigung.