(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104159953 B
(45)授权公告日 2018.08.07

(21)申请号 201380009346.1

(22)申请日 2013.02.01

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104159953 A

(43)申请公布日 2014.11.19

(30)优先权数据
102012002704.4 2012.02.14 DE

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2014.08.14

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/EP2013/000319 2013.02.01

(87)PCT国际申请的公布数据
WO2013/120586 DE 2013.08.22

(73)专利权人 科莱恩金融(BVI)有限公司
地址 英属维尔京群岛托尔托拉

(72)发明人 T·赫里希 C·施泰布 G·霍纳

(74)专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所 11038
代理人 柳冀

(51)Int.Cl.
C08J 11/08(2006.01)

审查员 周钰丁

权利要求书2页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

地面覆盖物的回收方法

(57)摘要

本发明的主题是基于溶剂的分离方法，所述方法以单独的品种纯净的材料组分的形式完全材料回收在非织造物、织造物和簇绒制品中使用的材料，其中至少一种材料包含聚烯烃蜡并且使用无卤素的脂族烃或芳族烃或酯、醚、杂环化合物或所述溶剂的一种或多种的混合物作为溶剂和/或溶胀剂。

CN 104159953 B

1.通过选择性溶解和/或选择性溶胀回收单独的品种纯净的材料组分的方法，所述材料组分在非织造物、织造物和簇绒制品中彼此结合使用，其特征在于，至少一种材料组分包含聚烯烃蜡，和使用无卤素的脂族烃和/或芳族烃作为溶剂和/或溶胀剂，

其中，聚烯烃蜡为在茂金属催化剂存在下通过聚合由乙烯、丙烯和/或具有4至20个碳原子的更高级α-烯烃制备的均聚物或共聚物，和聚烯烃蜡具有在70和160℃之间的滴点或环与球法软化点和在170℃的温度测量的至多40,000mPa·s的熔体粘度。

2.根据权利要求1所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡具有在1,000和40,000g/mol之间的重均摩尔质量M_w和在500和25,000g/mol之间的数均摩尔质量M_n。

3.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡为基于乙烯或丙烯的均聚物或由丙烯和0.1至30重量%的乙烯和/或0.1至50重量%的至少一种支化或未支化C_4-C_{20}α-烯烃组成的共聚物，和具有在170℃测量的至多30,000mPa·s的熔体粘度。

4.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡为基于乙烯或丙烯的均聚物或由丙烯和0.1至30重量%的乙烯和/或0.1至50重量%的至少一种支化或未支化C_4-C_{20}α-烯烃组成的共聚物，和具有在170℃测量的至多20,000mPa·s的熔体粘度。

5.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡及其回收物具有在70℃和160℃之间的滴点或环与球法软化点并且回收物具有在170℃测量的至多30,000mPa·s的熔体粘度。

6.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡及其回收物具有在70℃和160℃之间的滴点或环与球法软化点并且回收物具有在170℃测量的至多20,000mPa·s的熔体粘度。

7.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡及其回收物具有在1,000和40,000g/mol之间的重均摩尔质量M_w和在500和25,000g/mol之间的数均摩尔质量M_n，并且$M_w/M_n<5$。

8.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡及其回收物具有在1,000和40,000g/mol之间的重均摩尔质量M_w和在500和25,000g/mol之间的数均摩尔质量M_n，并且$M_w/M_n<2.5$。

9.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，聚烯烃蜡及其回收物具有在1,000和40,000g/mol之间的重均摩尔质量M_w和在500和25,000g/mol之间的数均摩尔质量M_n，并且$M_w/M_n<1.8$。

10.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在非织造物、织造物和簇绒制品中彼此结合使用的材料组分在与溶胀剂混合时通过至少一种组分的溶胀形成聚合物凝胶作为第一相，所述第一相包含至多80重量%的溶胀剂，同时或者在温度或压力诱导的分离之后形成第二相，在所述第二相中以溶解形式存在至少一种另外的材料组分，和任选地借助过滤或沉淀从聚合物凝胶中分离既不处于第一相中也不处于第二相中的未溶解的干扰物质。

11.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，通过在30至120℃范围内的温度任选地在负压的存在下干燥使经分离的仍包含溶剂的材料组分脱除溶剂和分离。

12.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在非织造物、织造物和簇绒制品中彼此结合使用的材料组分为至少一种溶于特定有机溶剂的聚合物和至多一种不溶性材料组分。

13.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，在非织造物、织造物和簇绒制品中彼此结合使用的材料组分为至少两种溶于特定有机溶剂的聚合物和至多一种不溶性材料组分。

14.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，形成非织造物、织造物和簇绒制品的纱线的材料组分为天然纤维或由LLDPE、LDPE、PP、聚酯或聚酰胺组成的合成纤维，和用于形成非织造物、织造物和簇绒制品的背衬的材料组分为聚乙烯或聚丙烯。

15.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，形成非织造物、织造物和簇绒制品的纱线的材料组分为羊毛或由LLDPE、LDPE、PP、聚酯或聚酰胺组成的合成纤维，和用于形成非织造物、织造物和簇绒制品的背衬的材料组分为聚乙烯或聚丙烯。

16.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，用于非织造物、织造物和簇绒制品的粘合的材料组分为作为熔体粘合剂使用的聚烯烃蜡和/或为基于茂金属的均聚物和共聚物。

17.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，材料组分包含其它填料。

18.根据权利要求17所述的方法，其特征在于，所述其它填料为碳酸钙。

19.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，材料组分包含助剂。

20.根据权利要求19所述的方法，其特征在于，所述助剂为阻燃剂、抗静电剂、蜡、树脂、增塑剂、颜料和抗氧化剂。

21.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，品种纯净的回收物重新以其各自之前的功能用于非织造物、织造物和簇绒制品中，其中当与其它材料组分的交叉污染不超过10重量%时和因此当材料组分的机械性能相比于材料组分在回收之前的原始性能的变化不大于20%时，材料组分是品种纯净的。

22.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，品种纯净的回收物重新以其各自之前的功能用于人工草皮中，其中当与其它材料组分的交叉污染不超过10重量%时和因此当材料组分的机械性能相比于材料组分在回收之前的原始性能的变化不大于20%时，材料组分是品种纯净的。

23.根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，当与其它材料组分的交叉污染不超过10重量%时，材料组分是品种纯净的，品种纯净的回收物在其机械材料性能方面与原始状态下的材料组分相差不大于20%。

24.根据权利要求23所述的方法，其特征在于，品种纯净的回收物在其抗拉强度，其弹性模量及其断裂伸长方面与原始状态下的材料组分相差不大于20%。

地面覆盖物的回收方法

[0001] 本发明涉及用于各种地面覆盖物的回收方法从而回收所使用的原料。基于溶剂的回收方法使得有可能在地面覆盖物或人工草皮的寿命周期结束时重新获得所使用的不同原料。

[0002] 地毯和人工草皮为地面覆盖物构造，其由背衬、纱线、背侧涂层和通常的次级衬底(例如无纺布、织造物、泡沫或重质层)组成。图1中示出了质量百分比份数的典型分布。对于不同的组分使用不同的塑料。在地毯的情况下，对于纱线主要使用聚丙烯、聚酰胺或聚酯。在人工草皮的情况下，主要使用聚乙烯和聚丙烯。对于制造背衬而言，通常使用聚丙烯和聚酯。为了将纱线结合在背衬中，需要进行额外的涂布。目前在实践中所使用的涂布技术允许在地毯(非织造物、织造物和簇绒制品)的情况下几乎仅使用水性乳胶和丙烯酸酯作为涂布材料，在人工草皮的情况下除了水性乳胶之外还使用聚氨酯作为涂布材料。使用乳胶和聚氨酯作为涂布材料由于背侧涂层的不可逆的固化而造成不能完全进行材料和原料回收的最终产物。

[0003] 特别用于塑料混合物的不同的回收选择(堆料、燃烧、材料回收、原料回收)尤其描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry，第6版，第A21卷，“Plastics, Recycling”一章，Weinheim2005。特别还描述了地面覆盖物构造例如地毯和人工草皮的原料再利用、材料再利用和能量再利用可能性。

[0004] 因此在EP-A-2236671和EP-A-2236672中分别描述了一种方法作为材料回收的特别形式，其中旧的人工草皮通过再造粒以聚合物共混物的形式粉碎，使用再造粒料通过混合新的塑料从而制备所谓的“填充物”。“填充物”表示松散地散布在实际的人工草皮上例如用于减震的粒料。在本领域中这种材料回收方法(其中材料不以品种纯净的形式产生因此不可以以其原始形式使用)也被称为所谓的“降级回收”。除了以填充物的形式再利用于人工草皮之外，例如还有使用再造粒的地毯作为面砖的重质层或汽车地毯。

[0005] 通过燃烧对地面覆盖物(包括人工草皮)进行能量利用和因此重新获得能量是比填埋更好的替代方案，但是由于仅可利用一次因此与回收理念(在理想情况下材料可以经历多次回收循环)相悖。因此能量利用尤其成为不可进一步分离的物质混合物以及老化特别严重且不可再使用的材料部分的选择。实际上欧洲人工草皮组织(ESTO)在2009年3月的声明中通过所谓的“寿命终止”选择推荐了燃烧人工草皮作为环境友好的最终利用选择来代替填埋。燃烧残余物可以随后例如作为填料进一步用在混凝土和水泥工业中。

[0006] 除了材料回收和能量回收之外还存在原料回收的选择，其中通过加氢方法、气化方法、裂解方法和/或热解方法使塑料返回至其原始材料(油或气体)。原料回收技术在90年代极为广泛地发展。例如在WO95/03375中描述了一种回收方法，所述回收方法使塑料废料分解成液体产物，然后转化成烯烃，例如乙烯或丙烯。所述方法特别适合于利用极大量的富含聚烯烃的塑料(PE、PP)。所述方法的物质利用率特别高，超过93％。然而缺点在于，为了经济地利用蒸汽裂解器，必须聚集特别大量的品种纯净的塑料废料，因此只有中间利用具有经济上的意义。而且混合塑料不太适用于所述方法。尤其还由于塑料废料必须通过长距离输送至蒸汽裂解器的缺点，在实践中不实施所述方法。

[0007] 能量利用或原料利用以及降级回收和填埋的替代方案是物质利用或材料回收，其重要的基本前提是以品种纯净的形式获得不同的塑料。在地毯、人工草皮和非织造物的情况下，通过简单的机械分离方法不能令人满意地完成所述目的。

[0008] 根据之前的实践，需要有效的、经济的和符合回收基本理念的再生人工草皮废料和地毯废料的方法。

[0009] 目前发现，特别是当使用热塑性和因此可溶于有机溶剂的聚烯烃蜡代替常规胶乳涂层或聚氨酯涂层进行反面粘合时，通过“选择性溶解”分离的方法是一种有希望的可能性。

[0010] 通过“选择性溶解”分离混合塑料利用了不同热塑性聚合物(例如塑料和蜡)在有机溶剂中的不同溶解度。通过合适地选择温度、压力和溶剂种类，可以逐步获得纯净的聚合物溶液，并且在通过蒸发除去溶剂之后获得品种纯净的塑料。这种方法的优点在于可实现的极其高的产物品质和另一方面能够除去添加剂的可能性，所述添加剂通常显著降低再造粒料的使用可能性。也可以以95％的主要组分最低含量彼此分离由HDPE(高密度聚乙烯)、LDPE(低密度聚乙烯)和PP(聚丙烯)组成的聚烯烃混合物(E.Novak，**Verwertungsmöglichkeiten** für **ausgewählte** Fraktionen aus der Demontage von **Elektroaltgeräten**，OFI Kunststoffinstitut，Wien2001，12-14.)。

[0011] EP-A-0491836中描述了经由“选择性溶解”回收塑料混合物的方法。所描述的回收方法分别基于所选择的溶剂及其在不同温度下对于不同塑料溶解能力。在该方法的情况下免除了沉淀剂以及其它溶剂。

[0012] Frauhoferinstitut基于“选择性溶解”致力于不同的技术进步，特别是由于溶剂需求量的明显降低和因此聚合物负载的升高而造成的经济的过程控制。例如DE-A-102005026451描述了用于从混合塑料中分离ABS(丙烯酸-丁二烯-苯乙烯共聚物)的方法。EP-A-1438351中描述了EPS(膨胀性聚苯乙烯)的材料回收。在WO2011/082802中将“选择性溶解”的改进方案清楚限制为“选择性溶胀”(Frauhofer法)，因此不同于EP-A-0491836以及常规的溶解法。

[0013] 考虑到目的在于几乎完全回收材料的地面覆盖物构造(非织造物、织造制品、簇绒制品和人工草皮)的不同的回收选择(燃烧、原料回收、降级回收)，其中所使用的不同塑料以品种纯净的形式返回至生产过程中从而获得纱线、背衬和背侧涂层，基于溶剂的回收方法目前是唯一的选择。基于选择性溶解/溶胀的上述回收方法清楚解释了混合塑料的分离以及不同聚烯烃(HDPE、LDPE和PP)的分离，因此代表现有技术。然而目前仍未描述不同分子量的化学上相近的聚合物材料的分离(例如从HDPE-蜡中分离HDPE或从基于聚丙烯的蜡中分离聚丙烯)。因此也没有描述聚合物蜡和分别基于丙烯、乙烯或更高级α-烯烃(C_4-C_{20})的更高分子量的均聚物和共聚物的分离。这样的蜡与化学上相近的聚合物的不同之处特别在于其低的分子量和与其相关的低的熔体粘度。区分于塑料，聚烯烃蜡在本文中被理解为在170℃下的熔体粘度低于40,000mPa·s的聚烯烃。

[0014] 令人惊讶地发现，具有基于聚烯烃类均聚物蜡和共聚物蜡的背侧涂层的地面覆盖物构造特别适合于基于溶剂的回收方法从而以品种纯净的形式再次获得材料组分。同时发现，相比于具有更高摩尔质量的化学上相近的聚合物，聚烯烃类均聚物蜡和共聚物蜡由于

其低的溶解温度可以更简单地以及更彻底地分离。此外还发现，当聚烯烃类均聚物蜡和共聚物蜡借助于茂金属催化剂制备时，将其进行品种纯净的分离特别有效。

[0015] 本发明的主题因此是基于溶剂的分离方法，所述分离方法将在非织造物、织造物和簇绒制品(特别是人工草皮、地毯和织造地毯)中使用的材料以它们的在品质方面品种纯净的材料组分的形式重新获得，其中至少一种材料组分包含聚烯烃蜡并且其中使用无卤素的脂族烃和/或芳族烃作为溶剂和/或溶胀剂。

[0016] 优选地，聚烯烃蜡为借助于茂金属催化剂制备的聚烯烃蜡。

[0017] 根据本发明的基于溶剂的分离方法涉及回收地面覆盖物构造例如非织造物、织造物和簇绒制品(例如人工草皮、地毯和织造地毯)从而部分地，优选完全地重新获得单独的品种纯净的材料组分。当与其它材料组分的交叉污染不超过10重量%，优选不超过5重量%，特别优选不超过1重量%时，因此当材料组分的机械性能(例如抗拉强度、断裂伸长、弹性模量等)相比于材料组分在回收之前的原始性能的变化不大于20%，优选不大于10%时，材料组分则被视为是品种纯净的。

[0018] 在地面覆盖物构造上使用基于溶剂的分离方法的前提条件是，材料组分为至少一种可溶于合适的有机溶剂中的聚合物以及至少一种可溶性聚烯烃蜡和存在至多一种不溶性材料组分。此外根据本发明，溶解温度彼此相差足够大(至少15K)，从而保证“选择性溶解”或“选择性溶胀”。

[0019] 基于溶剂的分离方法是现有技术中已知的，但是未用于回收地毯或人工草皮。因此包括了如在EP-A-0491836或H.Martens,Recyclingtechnik,Spektrum Hiedelburg2011，171页及之后中的“选择性溶解”方法、如在WO2011/082802中的“选择性溶胀”方法以及“选择性分馏”。

[0020] 本领域技术人员能够根据各种地面覆盖物构造和其中所使用的材料组分调整根据本发明的回收地面覆盖物结构的基于溶剂的分离方法的精确实施方案。

[0021] “选择性溶胀”在技术条件方面有特别要求，因为由于低的溶剂用量无法制得真正的聚合物溶液，而是制得聚合物凝胶。分离原理基于通过溶胀程度控制粘度，并且通过过滤或沉淀在合适的剪切下从粘性聚合物凝胶中有目的地分离固体不溶性材料组分。

[0022] 通过蒸发溶剂并且在随后的在30至120℃范围内的温度下的干燥方法(其中优选地在低的温度范围内也使用负压)中，可以分离所使用的溶剂并且使其返回至过程中。任选地，也可以使用合适的脱气通过挤出除去仍然存在的溶剂残余。

[0023] 根据本发明使用无卤素的脂族烃例如正庚烷或十氢萘，芳族烃例如甲苯、二甲苯、四氢化萘、酯、醚、杂环化合物或这些溶剂的一种或多种的混合物作为溶剂或溶胀剂。

[0024] 根据本发明使用用于地面覆盖物构造的基于溶剂的分离方法的前提条件是，至少一种材料组分，优选用于反面粘合的材料组分，由聚烯烃蜡组成。根据本发明的聚烯烃蜡包括基于乙烯或丙烯的均聚物以及基于聚丙烯和0.1至30重量%的乙烯和/或0.1至50重量%的支化或未支化C_4-C_{20}α-烯烃的共聚物。聚烯烃蜡可以以已知的方式通过聚合例如根据插入机理借助于齐格勒催化剂或茂金属催化剂或通过自由基高压方法或通过塑料类聚烯烃的热分解制得。相应的制备方法如描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,2000,Waxes中以及描述于Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry,2006,Metallocenes中。根据本发明也包括无定形聚α烯烃(APAO)。根据本发明

优选用茂金属催化剂制备的聚烯烃蜡。令人惊讶的是，相比于例如来自齐格勒方法的蜡，这种蜡可以以品种纯净的形式分离。

[0025] 优选地，聚烯烃蜡及其回收物具有在500和25,000g/mol之间的数均摩尔质量M_n和在1,000和40,000g/mol之间的重均摩尔质量M_w，以及小于5，优选小于2.5，特别优选小于1.8的聚合物分布性M_w/M_n。通过凝胶渗透色谱法测定摩尔质量。

[0026] 优选地，聚烯烃蜡的特征在于在70和160℃之间的滴点或环/球法软化点和在170℃的温度测量的至多40,000mPa·s，优选至多30,000mPa·s，特别优选至多20,000mPa·s的熔体粘度。

[0027] 根据本发明在地面覆盖物构造上使用基于溶剂的分离方法决定了品种纯净的回收物作为材料组分重新以其各自之前的功能用于非织造物、织造物和簇绒制品，例如人工草皮中。

[0028] 图1中以人工草皮为例示出了地面覆盖物构造的典型构成。在此，用于长丝的典型材料可以为天然纤维(例如羊毛)或由LLDPE、LDPE、PP、聚酯(例如PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)、PBT(聚对苯二甲酸丁二醇酯))或聚酰胺(例如PA6、PA66、PA6,10)组成的合成纤维。用于背衬的典型材料为例如聚乙烯、聚丙烯和聚酯。根据本发明，反面粘合由聚烯烃蜡组成。

[0029] 在地面覆盖物构造上使用基于溶剂的分离方法还包括使用填料例如碳酸钙或助剂例如阻燃剂、抗静电剂、蜡、树脂、增塑剂、颜料和抗氧化剂。

[0030] 实验部分：

[0031] 如下实施例应当更详细地解释本发明，而不将本发明限制为具体给出的实施方案。当没有其它说明时，始终将百分比数据理解为重量百分比。

[0032] 借助于“差示扫描量热法”DSC根据DIN11357测定熔体性质(熔点、熔化焓)。根据DIN53019采用旋转粘度计测定蜡的熔体粘度，根据ASTM D3954测定滴点，根据ASTM D3104测定环/球法软化点。

[0033] 通过凝胶渗透色谱法在135℃的温度于1,2-二氯苯中针对相应的PP-或PE-标样校准确定重均摩尔质量M_w和数均摩尔质量M_n。

[0034] 根据DIN527-1进行机械性能(抗拉强度和断裂伸长)的测量。

[0035] 实施例1：以人工草皮为例的选择性溶解：

[0036] 本实施例所使用的人工草皮样品由LLDPE(线性低密度聚乙烯)-纱线、PP衬里以及基于用茂金属作为催化剂制备的PP-聚烯烃蜡的背侧涂层组成，其在滴点、摩尔质量、熔体粘度和机械性能方面的原始性能在下表中给出。

[0037] 将8kg上述样品的人工草皮废料在碎草机中粉碎并且与40kg对二甲苯混合，然后将混合物逐步升温。各自的溶解温度：PP-聚烯烃蜡为73℃，LLDPE为96℃和PP为146℃。溶解时间分别少于20min。

[0038] PP-聚烯烃蜡和LLDPE的提取分别以两步进行，PP的分离以一步进行。溶解在溶剂中的材料组分通过降温沉淀、压榨并且于真空中在40℃干燥。由此回收的溶剂再次返回至过程中。

[0039] 所有结果汇总于下表中。

[0040] 表

[0041]

	PP-蜡 (背侧涂层)	PP-蜡 回收物	LLDPE (纱线)	LLDPE 回收物	PP (背衬)	PP 回收物
滴点[℃]	97	97	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
T_m[℃]	88	89	125	123	163	160
ΔH_m[mJ/mg]	-39	-35	-130	-120	-99	-90
M_n	17900*	19400*				
M_w	29700*	30400*				
PDI	1.7	1.6				
抗拉强度[MPa]	9.9	9.6	8.9	7.9	n.b.	n.b.
断裂伸长[%]	960	1010	12	13	n.b.	n.b.
170℃的粘度[mPa·s]	5600	5200	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.

[0042] n.a. 不可使用

[0043] n.b. 不可测定

[0044] * PP-标样

[0045] ** PE-标样

质量平衡:

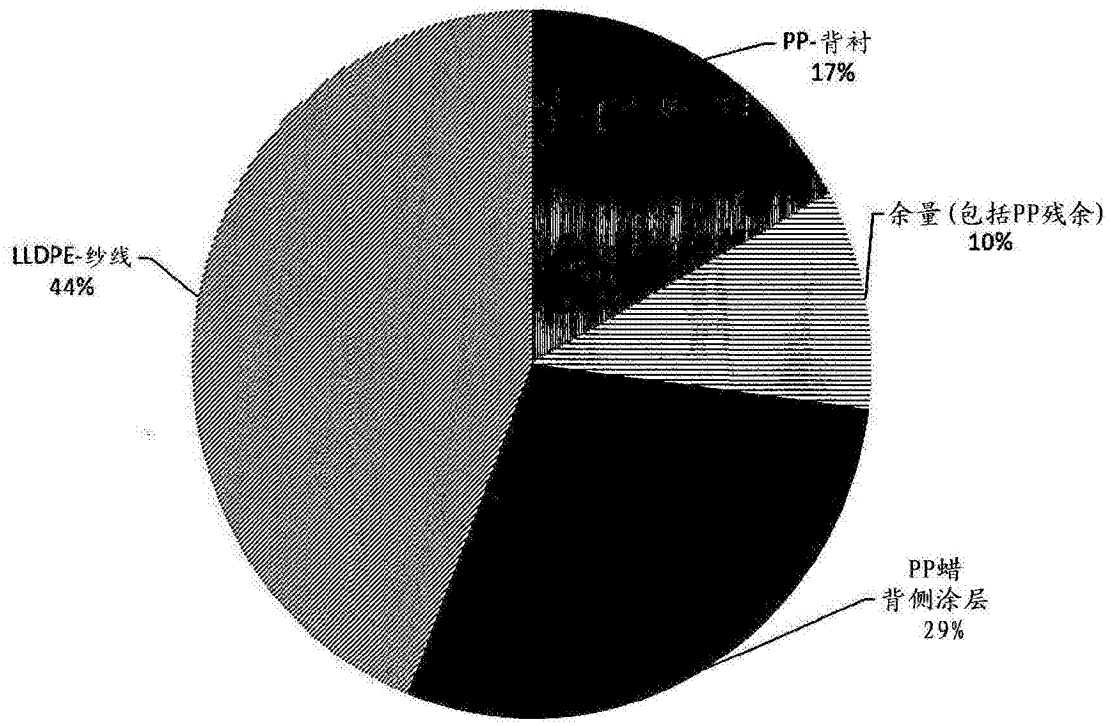

图1