



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 10 2006 024 200 A1** 2007.11.29

(12)

Offenlegungsschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2006 024 200.9**

(22) Anmeldetag: **23.05.2006**

(43) Offenlegungstag: **29.11.2007**

(51) Int Cl.⁸: **B29B 9/16** (2006.01)

B29B 9/10 (2006.01)

C08J 3/12 (2006.01)

C08L 67/02 (2006.01)

(71) Anmelder:

Rieter Automatik GmbH, 63762 Großostheim, DE

(74) Vertreter:

**Patent- und Rechtsanwälte Bardehle, Pagenberg,
Dost, Altenburg, Geissler, 81679 München**

(72) Erfinder:

Hixt, Joachim, 63538 Großkrotzenburg, DE

(56) Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht zu ziehende Druckschriften:

DE 101 57 413 A1

DE 100 19 508 A1

US2005/00 56 961 A1

EP 00 52 793 A1

WO 95/13 176 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Rechercheantrag gemäß § 43 Abs. 1 Satz 1 PatG ist gestellt.

(54) Bezeichnung: **Verfahren zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze, welches die folgenden Schritte aufweist:

- Herstellen einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze;
- Formen von Granulat Körnern aus der niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mittels einer Granulierungsvorrichtung;
- Kühlen der Granulat Körner mittels Gaskühlung, so dass die Granulat Körner zumindest an ihrer Oberfläche verfestigt werden und als amorphe Granulat Körner vorliegen;
- Einlagern der amorphen Granulat Körner in Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur, wobei die amorphen Granulat Körner kristallisieren.

Die Erfindung betrifft auch eine Verwendung des genannten Verfahrens.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze sowie eine Verwendung eines solchen Verfahrens.

[0002] Generell kommt Granulat aus einer Polyester(PET)-Kunststoffschmelze z.B. zur Anwendung in der Kunststoffflaschenherstellung. Die Viskosität in der Flüssigphase der Polyester(PET)-Kunststoffschmelze liegt üblicher Weise in Viskositätsbereich von $IV = 0,5$ bis $0,66$ dl/g. Es gibt auch Anwendungen, bei denen der Viskositätsbereich z.B. bei $IV = 0,20$ – $0,70$ dl/g liegt. Entsprechende Polyester(PET)-Kunststoffschmelzen werden üblicher Weise mit einem der an sich bekannten Granulationsverfahren granuliert und dann in Festphasen-Polykondensation (SSP) bis zur gewünschten Endviskosität polykondensiert.

[0003] Das durch die Granulierung hergestellte Granulat ist zunächst amorph. Die Festphasen-Polykondensation findet dann in einem Temperaturbereich oberhalb der Glasübergangstemperatur und unterhalb des Schmelzbereichs des Polyesters statt. Amorphes Polyester, welches wärmer als die Glasübergangstemperatur ist, verklebt üblicher Weise. Daher muss gemäß dem Stand der Technik das Polyester vor der Festphasen-Polykondensation kristallisiert werden, um seine Klebeneigung zu verlieren. Bekannt ist, dass die Kristallisation durch Zufuhr von Fremdenergie oder durch Nutzung der Eigenwärme des Polyesters direkt im Anschluss an den eigentlichen Granulationsvorgang erfolgen kann. Dabei findet die Kristallisation erst oberhalb der Glasübergangstemperatur statt, so dass das Granulat während einer solchen Kristallisation in Bewegung gehalten werden muss, um Verklebungen zu reduzieren bzw. zu vermeiden. Diese Bewegungen, üblicher Weise durch Rütteln, Vibrieren und/oder Fluidisieren, sind dabei energieintensiv und müssen unbedingt zu allen Zeiten aufrecht erhalten werden, da sonst die beschriebenen Verklebungen der Granulatkörner auftreten.

[0004] Ein solches, oben beschriebenes Verfahren zum Kristallisieren von amorphen Kunststoffgranulaten gemäß des Standes der Technik ist beispielsweise bekannt aus der internationalen Veröffentlichung WO2005/115707 A1. Gemäß dem dortigen Verfahren des Standes der Technik werden amorphe oder teilkristalline Granulatkörner des Polymeren, hergestellt aus einer Kunststoffschmelze, beispielsweise aus einer Polyester(PET)-Kunststoffschmelze, für eine Dauer von mindestens 30 Sekunden in Wasser einer Temperatur im Kristallisationsbereich des verwendeten Polymers ausgesetzt, wobei die Temperatur dabei oberhalb der Glasübergangstemperatur und unterhalb des Schmelzpunkts des verarbeiteten Polymers liegt.

[0005] Aus der deutschen Offenlegungsschrift DE 10 2004 012 579 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung eines teilkristallinen Polykondensats mit einem mittleren Durchmesser der Granulatkörner von kleiner als 2 mm bekannt, wobei als Ausgangsmaterial eine Polyester(PET)-Kunststoffschmelze Verwendung finden kann, welche einen IV-Wert von größer $0,18$ dl/g aufweisen kann.

[0006] Das US-Patent US 4,436,782 beschreibt die Herstellung von Pellets aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze, wobei nach dem Vertropfen in eine Inertgas-Atmosphäre die so entstehenden Tropfen unter gezielter und gewünschter Verformung, in ein Wasserbad fallen.

[0007] Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren und eine Verwendung eines Verfahrens zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze vorzusehen, welche(s) die Nachteile des Standes der Technik überwindet und insbesondere eine einfache, relativ kostengünstige, energetisch günstige und zuverlässige Erzeugung eines entsprechenden Granulats ermöglicht, wobei die Verklebung von Granulatkörnern dennoch nicht auftritt.

[0008] Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst mit einem Verfahren mit den Merkmalen gemäß Anspruch 1 sowie mit einer Verwendung mit den Merkmalen gemäß Anspruch 14. Vorteilhafte Ausführungsformen sind in den Unteransprüchen definiert.

[0009] Das erfindungsgemäße Verfahren zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze weist die folgenden Schritte auf

- Herstellen einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze;
- Formen von Granulatkörnern aus der niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mittels einer Granulierungsvorrichtung;
- Kühlen der Granulatkörner mittels Gaskühlung, so dass die Granulatkörner zumindest an ihrer Oberfläche verfestigt werden und als amorphe Granulatkörner vorliegen;
- Einlagern der amorphen Granulatkörner in Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur, wobei die amorphen Granulatkörner kristallisieren.

[0010] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist es möglich, auf einfache, kostengünstige und betriebssichere Art und Weise Granulat aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze herzustellen, wobei nicht wie im Stand der Technik ein großer Energieumsatz erforderlich ist, um einzelne Schritte des Verfahrens oberhalb der Glasübergangstemperatur durchzuführen. Ein Verkleben der einzelnen Granulatkörner wird erfindungsgemäß dennoch zuverlässig verhindert. Dadurch, dass erfindungsgemäß ein Kühlschritt mittels Gaskühlung ausgeführt wird, so dass die Granulatkörner zumindest an ihrer Oberfläche verfestigt werden, kann auf einfache Art und Weise sichergestellt werden, dass in Folgenden keine Verformung und kein Verkleben der Granulatkörner stattfindet. Die Parameter des Kühlschritts, wie z.B. Länge einer Kühlstrecke, Wahl des Kühlgases sowie dessen Temperatur, Gasanströmung usw., können z.B. entsprechend dem Durchmesser der erzeugten Granulatkörner und dem verwendeten Material gewählt werden. Durch das erfindungsgemäße Einlagern in Wasser, d.h. bevorzugt z.B. in einfaches Leitungswasser, ist das erfindungsgemäße Verfahren besonders einfach und kostengünstig.

[0011] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die niedrigviskose Polyester(PET)-Kunststoffschmelze so hergestellt bzw. gewählt werden, dass die Viskosität IV (Intrinsische Viskosität) weniger als 0,18 dl/g beträgt, bevorzugter weniger als 0,15 dl/g, besonders bevorzugt weniger als 0,13 dl/g, und insbesondere bevorzugt weniger als 0,08 dl/g beträgt.

[0012] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann der Schritt des Kühlens bis zu einer Temperatur der Granulatkörner bis unterhalb der Glasübergangstemperatur zumindest an der Oberfläche erfolgen.

[0013] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann das Formen der Granulatkörner mittels einer Vertropfungs-Granulierungsvorrichtung erfolgen, wie sie beispielsweise unter dem Produktnamen DROPO des Unternehmens Rieter grundsätzlich bekannt ist.

[0014] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann die Gaskühlung mittels Luft oder Stickstoff erfolgen.

[0015] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bzw. können zusätzliche Nukleierungsmittel in der niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze verwendet werden, bevorzugt zusätzliche Nukleierungsmittel aus der Gruppe Karbonate, Sulfate, Erdalkalimetalle, Titandioxyd und Graphit.

[0016] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann bzw. können beim Einlagern zusätzliche Nukleierungsmittel im Wasser verwendet werden, bevorzugt zusätzliche Nukleierungsmittel aus der Gruppe Karbonate, Sulfate, Erdalkalimetalle, Titandioxyd und Graphit.

[0017] Durch zusätzliche Nukleierungsmittel kann gegebenenfalls die benötigte Zeitdauer beim Einlagerungsschritt etwas verringert werden.

[0018] Besonders vorteilhaft ist bei dem erfindungsgemäßen Verfahren, dass der Schritt des Einlagerns ohne zusätzliche Energiezufuhr in Form von Wärmeenergie erfolgt bzw. erfolgen kann.

[0019] Beim erfindungsgemäßen Verfahren erfolgt das Einlagern bevorzugt für eine Zeitdauer von mindestens zwei Stunden oder länger.

[0020] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren kann beim Einlagern das Wasser mit den darin sich befindenden Granulatkörnern in Bewegung gehalten werden, bevorzugt durch Rühren in Bewegung gehalten werden.

[0021] Nach dem Einlagern kann beim erfindungsgemäßen Verfahren ein Trockenschritt vorgesehen sein, in welchem die Granulatkörner nach dem Einlagern getrocknet werden.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren können die Granulatkörner nach dem Einlagern einer Festphasen-Polykondensation unterzogen werden.

[0023] Beim erfindungsgemäßen Verfahren liegt die Temperatur des Wassers beim Einlagern bevorzugt in einem Bereich bis höchstens 5°C unter der Glasübergangstemperatur der Granulatkörner, bevorzugter in einem Bereich bis höchstens 10°C unter der Glasübergangstemperatur und besonders bevorzugt in einem Bereich bis höchstens 20°C unter der Glasübergangstemperatur, d.h. jeweils in einem Bereich unterhalb der genannten Temperaturgrenze.

[0024] Erfindungsgemäß ist die Verwendung des Verfahrens zur Erzeugung eines Granulats aus einer nied-

rigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze gemäß den obigen Ausführungen dadurch gekennzeichnet, dass damit Granulatkörner aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mit einer Viskosität IV von weniger als 0,18 dl/g erzeugt werden.

Beispiel:

[0025] Beispielhaft wurde das erfindungsgemäße Verfahren wie folgt durchgeführt:

Ausgangsmaterial:

Niedrigviskose Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mit einem IV-Wert von 0,12 dl/g, Schmelzpunkt 225°C.

[0026]

Vertropfung:

Schmelztemperatur:	265° C
Durchmesser Vertropfungsdüse:	0,5 mm
Durchmesser erzeugtes Granulat:	0,9 mm
Kühlgas:	Luft
Kühlgastemperatur:	5°C
Fallstrecke zur Abkühlung:	11 m.

[0027] Die so erhaltenen Granulatkörner sind amorph.

Kristallisation:

Einfüllen der erzeugten Granulatkörner in ein Becherglas
 Auffüllen mit Leitungswasser, bis die Granulatkörner vollständig mit Wasser bedeckt sind.
 Versuchsdurchführung bei Umgebungstemperatur
 Verweilzeit bis zur Kristallisation 6–7 Stunden bei 20°C Temperatur.

[0028] Das erhaltene Produkt ist kristallin.

[0029] Die Kristallisation wurde mehrfach durchgeführt, überwiegend über Nacht. Eine Energiezufuhr hat nicht stattgefunden, auch nicht durch Sonnenlicht oder Wärme aus der Umgebung.

[0030] Trocknung: Trocknen durch Abgießen des Wassers und anschließende Trocknung auf saugfähiger Pappe, wobei die Granulatkörner der Raumluft ausgesetzt waren.

[0031] Mit dem erfindungsgemäßen Verfahren ist eine einfache, kostengünstige, energiesparende und zuverlässige Erzeugung von Granulat aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze möglich, wobei das so erzeugte Granulat dann beispielsweise, nach entsprechender Erhöhung der Viskosität in einer Festphasen-Polykondensation bzw. SSP, in der Flaschenherstellung weiter verwendet werden kann. Die erfindungsgemäße Verwendung des oben beschriebenen Verfahrens bietet die genannten Vorteile bei der Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mit einer Viskosität IV von weniger als 0,18 dl/g.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze, gekennzeichnet durch die Schritte:

- Herstellen einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze;
- Formen von Granulatkörnern aus der niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mittels einer Granulierungsvorrichtung;
- Kühlen der Granulatkörner mittels Gaskühlung, so dass die Granulatkörner zumindest an ihrer Oberfläche verfestigt werden und als amorphe Granulatkörner vorliegen;
- Einlagern der amorphen Granulatkörner in Wasser bei einer Temperatur unterhalb der Glasübergangstemperatur, wobei die amorphen Granulatkörner kristallisieren.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die niedrigviskose Polyester(PET)-Kunststoffschmelze so hergestellt wird, dass die Viskosität IV weniger als 0,18 dl/g, bevorzugter weniger als 0,15 dl/g, besonders bevorzugt weniger als 0,13 dl/g und insbesondere bevorzugt weniger als 0,08 dl/g beträgt.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Kühlens bis zu einer Temperatur der Granulatkörner bis unterhalb der Glasübergangstemperatur zumindest an der Oberfläche erfolgt.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Formen der Granulatkörner mittels einer Vertropfungs-Granulierungsvorrichtung erfolgt.
5. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Gaskühlung mittels Luft oder Stickstoff erfolgt.
6. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzliche Nukleierungsmittel in der niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze verwendet werden, bevorzugt zusätzliche Nukleierungsmittel aus der Gruppe Carbonate, Sulfate, Erdalkali-Metalle, Titandioxid oder Graphit.
7. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass beim Einlagern zusätzliche Nukleierungsmittel im Wasser verwendet werden, bevorzugt zusätzliche Nukleierungsmittel aus der Gruppe Carbonate, Sulfate, Erdalkali-Metalle, Titandioxid oder Graphit.
8. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass der Schritt des Einlagerns ohne zusätzliche Energiezufuhr in Form von Wärmeenergie erfolgt.
9. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass das Einlagern für eine Zeitdauer von mindestens zwei Stunden oder länger erfolgt.
10. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass beim Einlagern das Wasser mit den darin sich befindenden Granulatkörnern in Bewegung gehalten wird, bevorzugt durch Rühren in Bewegung gehalten wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulatkörner nach dem Einlagern getrocknet werden.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Granulatkörner nach dem Einlagern einer Festphasen-Polykondensation unterzogen werden.
13. Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Temperatur des Wassers beim Einlagern in einem Bereich bis höchstens 5°C unter der Glasübergangstemperatur der Granulatkörner liegt, bevorzugter in einem Bereich bis höchstens 10°C unter der Glasübergangstemperatur liegt und besonders bevorzugt in einem Bereich bis höchstens 20°C unter der Glasübergangstemperatur liegt.
14. Verwendung eines Verfahrens zur Erzeugung eines Granulats aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze gemäß einem der Ansprüche 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, dass damit Granulatkörner aus einer niedrigviskosen Polyester(PET)-Kunststoffschmelze mit einer Viskosität IV von weniger als 0,18 dl/g erzeugt werden.

Es folgt kein Blatt Zeichnungen