

FORSCHUNGSBERICHT

PET-Rezyklat als multifunktionaler Rohstoff für polyolbasierte Klebstoffe

RezyBond

Theresa Forster, Rebecca Wolff, Henning Großekappenberg, Katharina Richter,
Peter Bitomsky, Hatice Malatyali, Johannes Rudloff

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum (Herausgeber)

PET-Rezyklat als multifunktionaler Rohstoff für polyolbasierte Klebstoffe

RezyBond

1. Auflage

Autoren:

Theresa Forster, Rebecca Wolff, Henning Großekappenberg, Katharina Richter, Peter Bitomsky, Hatice Malatyali, Johannes Rudloff

Beteiligte:

- Federführende Forschungseinrichtung: **SKZ - KFE gGmbH**
- Leiter der Forschungseinrichtung: **Dr. rer. nat. Benjamin Baudrit**

1. Auflage 2026

Printed in Germany

Copyright 2026 by

SKZ – Das Kunststoff-Zentrum, Würzburg

Danksagung

Das Vorhaben 01IF22951N der Forschungsvereinigung Fördergemeinschaft für das Süddeutsche Kunststoff-Zentrum e.V. (FSKZ) wurde über den Projektträger Deutsches Zentrum für Luft- und Raumfahrt e. V. (DLR) und der Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ (AiF) im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.



Projektträger für das



Das Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM) und die SKZ – KFE gGmbH danken den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die Unterstützung bei der Durchführung des Forschungsprojekts.

Kurzfassung

Das Forschungsprojekt „RezyBond“ hatte zum Ziel, einen kontinuierlichen chemischen Recyclingprozess zu entwickeln, um PET-Abfälle in ein nutzbares technisches Zwischenprodukt oder einen neuen Rohstoff umzuwandeln, um eine direkte Nutzung des Recyclingverfahrens zu ermöglichen. Durch eine Solvolyse bzw. Glykolyse von PET sollten Polyole für die Herstellung von Klebstoffen erzeugt werden.

Zum Erreichen des Forschungsziels erfolgte zunächst eine Materialauswahl für die Glykolyse von PET. Es wurde eine Gefährdungsbeurteilung zur Erfassung von Risiken und Maßnahmen zur Gefahrenvermeidung durchgeführt. Die Synthesebedingungen der Glykolyse mit den ausgewählten Materialien wurden zunächst im Laborbatchverfahren erschlossen und nachfolgend auf den Extrusionsprozess mit einem Doppelschneckenextruder übertragen. Der Extrusionsprozess beinhaltete Versuche im Labor- und Technikumsmaßstab. Die hergestellten Reaktionsprodukte aus den Batch- und Extrusionsversuchen wurden mittels verschiedener Messmethoden charakterisiert. Aus den Reaktionsprodukten wurden Modellformulierungen für die Klebstoffanwendung hergestellt und die Eignung für verschiedene Anwendungsbereiche getestet. Der entwickelte kontinuierliche chemische Recyclingprozess kann nachfolgend von Unternehmen und Forschungseinrichtungen für weiterführende Untersuchungen genutzt werden.

Innerhalb des Forschungsprojekts „RezyBond“ konnten zahlreiche Erkenntnisse über das kontinuierliche chemische Recycling mittels Glykolyse auf einem Doppelschneckenextruder gesammelt werden. Es konnte die Machbarkeit der kontinuierlichen Glykolyse mit den verwendeten Materialsystemen und Anlagenkomponenten sowie das Potenzial der Weiterverarbeitung der hergestellten Polyole in Klebstoffanwendung aufgezeigt werden.

Abstract

The aim of the “RezyBond” research project was to develop a continuous chemical recycling process to convert PET waste into a usable technical intermediate product or a new raw material, thereby enabling the direct application of the recycling process. The aim was to produce polyols for the manufacturing of adhesives through the solvolysis or glycolysis of PET.

To achieve the research objective, materials were first selected for the glycolysis of PET. A risk assessment was carried out to identify risks and measures for hazard prevention. The synthesis conditions for the glycolysis using the selected materials were first tested and analyzed in a laboratory batch process and subsequently transferred to the extrusion process using a twin-screw extruder. The extrusion process involved trials on a laboratory and pilot plant scale. The reaction products obtained from the batch and extrusion trials were characterised using various measurement methods. Model formulations for adhesive applications were produced from the products, and their suitability for various applications was tested. The continuous chemical recycling process developed can subsequently be used by companies and research institutions for further investigations.

The “RezyBond” research project has yielded a wealth of insights into continuous chemical recycling via glycolysis using a twin-screw extruder. The project demonstrated the feasibility of continuous glycolysis using the selected material systems and plant components, as well as the potential for further processing of the resulting polyols for use in adhesives.

Abkürzungsverzeichnis	II
1 Einleitung	1
2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse	3
2.1 Arbeitspaket 1: Materialauswahl und -beschaffung	3
2.2 Arbeitspaket 2: Gefährdungsbeurteilung der Materialsysteme	5
2.3 Arbeitspaket 3: Erschließung der Synthesebedingungen.....	12
2.4 Arbeitspaket 4: Produktbibliothek und Charakterisierung.....	18
2.5 Arbeitspaket 5: Optimierung der Synthesen im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, Produktzusammensetzung, Reaktionszeit und Robustheit als Voraussetzung einer industriellen Anwendung und Umsetzung auf Extrudern	20
2.6 Arbeitspaket 6: Konzipierung und Aufbau der Versuchsanlage.....	23
2.7 Arbeitspaket 7: Extrusionsversuche im Labormaßstab	26
2.8 Arbeitspaket 8: Up-Scaling und erste Optimierungsschleife.....	39
2.9 Arbeitspaket 9: Herstellen von Modellformulierungen für die Klebstoffanwendung und Auswahl der Klebsubstrate	59
2.10 Arbeitspaket 10: Präparation und Prüfung von Klebverbindungen	63
2.11 Arbeitspaket 11: Demonstratoranlage	69
3 Zusammenfassung	70
4 Literaturverzeichnis	72
5 Abbildungsverzeichnis	74
6 Anhang	78

Abkürzungsverzeichnis

BHET	Bis(hydroxyethyl)terephthalat
D _y	Durchmesser der Produktionsmaschine
D _x	Durchmesser der Versuchsmaschine
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
dL*	Differenz der gegebenen Helligkeit zum gesetzten Standard
EG	Ethylenglykol
FGT	Fügeteilspezifikation
GefStoffV	Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen
GPC	Größenausschlusschromatographie
HFIP	Hexafluorisopropanol
HMPSA	heißapplizierbaren Haftklebstoff; Hotmelt Haftklebstoff
HM	Hotmelt
IR	Infrarot
M _n	Zahlenmittel der Molmasse
M _w	Massenmittel der Molmasse
MALDI-ToF MS	matrixunterstützte Laser Desorption Ionisation-Flugzeit Massenspektrometrie
NFA	Nicht-flüchtiger Anteil
NIR	Nah-Infrarot
OHZ	Hydroxylzahl
pbA	projektbegleitenden Ausschuss
PC	Polycarbonat
PDI	Polydispersitätsindex
PEG300	Polyethylenglycol M _n = 300

PET	Polyethylenterephthalat
PG	1,2-Propylenglykol
PLSR	Partial-Least-Squares-Regression
t	Reaktionszeit
TBD	1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en
TEG	Triethylenglycol
THF	Tetrahydrofuran
TMG	1,1,3,3-Tetramethylguanidin
TRGS	Technische Regeln für Gefahrstoffe
ZaPu	Zahnradpumpe
Zn(OAc) ₂	Zinkacetat
\dot{V}_y	Durchsatz der Produktionsmaschine
\dot{V}_x	Durchsatz der Versuchsmaschine
χ	Scale-Up-Exponent mit Werten zwischen 2 und 3

1 Einleitung

Die Kreislaufwirtschaft von Kunststoffprodukten ist ein relevantes Thema in unserer Gesellschaft. Ein bekanntes und häufig angewendetes Recyclingverfahren zur Erzeugung einer Kreislaufwirtschaft für Kunststoffe ist das mechanische Recycling. Dieses Recyclingverfahren bringt jedoch auch Nachteile mit sich, wie begrenzte Verarbeitbarkeit von stark verschmutzten oder nicht sortenreinen Kunststoffen [1, 2]. Ebenfalls können sich die Eigenschaften des Kunststoffes infolge von jedem weiteren Nutzungszyklus verändern [3]. Neben mechanischem Recycling gibt es auch Alternativverfahren, wie das chemische Recycling, welches einen Beitrag leisten soll die genannten Nachteile zu überwinden [1–3]. [4]

Ziel des Forschungsprojektes „RezyBond“ war es, ein chemisches kontinuierliches Recyclingverfahren zu entwickeln, um PET-Abfälle in ein nutzbares technisches Zwischenprodukt oder einen neuen Rohstoff umzuwandeln, um eine direkte industrielle Nutzung des Recyclingverfahrens zu ermöglichen. Es sollte dafür ein geeigneter kontinuierlicher Recyclingprozess auf einem Doppelschneckenextruder entwickelt werden.

Zum Abbau des PET wurde eine Glykolyse unter Zusatz eines Transesterifizierungskatalysators durchgeführt. Über diesen Weg wurden Polyole erzeugt, die im Anschluss als Rohstoff für die Herstellung von Klebstoffen erprobt wurden. Das Verfahren soll sich nachfolgend für PET-Rezyklate eignen, welche nicht mehr einem mechanischen Recyclingprozess zugeführt werden können.

Um dieses Ziel zu erreichen, wurden folgende Schritte innerhalb des Forschungsprojekts geplant und durchgeführt. Zunächst erfolgte eine Materialrecherche zur Erfassung von geeigneten Komponenten für die Glykolyse von PET. Die Materialauswahl wurde auch in Hinblick auf eine Gefährdungsbeurteilung der Materialsysteme insbesondere während der Verarbeitung in der Extrusionsanlage zur Erfassung von Risiken und Maßnahmen zur Gefahrvermeidung getroffen. Zur Erschließung der Synthesebedingungen mit den ausgewählten Materialien wurden zunächst Laborbatchversuche durchgeführt und die erzeugten Reaktionsprodukte mithilfe von verschiedenen Messmethoden charakterisiert. Durch die Charakterisierung der Reaktionsprodukte und Optimierung der Syn-

these im Laborbatchverfahren konnten erste Erkenntnisse für den Extrusionsprozess erlangt werden. Die Extrusionsversuche wurden zunächst im Labormaßstab (ca. 5 kg/h) durchgeführt. Hierfür erfolgte die Erarbeitung eines technisch und sicherheitskonformen Anlagenkonzepts zur Umsetzung der Batchsynthesebedingungen. Das Konzept wurde umgesetzt und erste Versuche im kontinuierlichen Prozess zur Erzeugung von Reaktionsprodukten durchgeführt. Es konnte ein Prozessfenster für die Materialenauswahl durch Variation der Prozessparameter gefunden werden. Die erlangten Erkenntnisse aus den Extrusionsversuchen im Labormaßstab wurden für ein Up-Scaling auf eine größere Anlage im höheren Durchsatzbereich genutzt. Innerhalb dieser Versuche konnten weitere Reaktionsprodukte mit den optimierten Prozessbedingungen hergestellt werden. Die innerhalb dieses Projektes hergestellten Reaktionsprodukte wurden auf ihre Eignung in Klebstoffanwendungen getestet. Hierfür wurden verschiedene Modellformulierungen hergestellt und geprüft. Durch die gewonnenen Erkenntnisse aus dem Forschungsprojekt konnte ein kontinuierlicher chemischer Recyclingprozess entwickelt werden, welcher nachfolgend Unternehmen und Forschungseinrichtung für weiterführende Untersuchungen zur Verfügung steht.

Inhalte dieses Forschungsprojekts wurden auf der Technomer 2025, der 29. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren [4] veröffentlicht.

2 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

2.1 Arbeitspaket 1: Materialauswahl und -beschaffung

Ziel des ersten Arbeitspaketes war es eine Auswahl an Materialien zu treffen und diese nachfolgend für Versuche im Labor zu beschaffen. Die Materialauswahl beinhaltete: (i) zwei PET-Qualitäten, (ii) fünf mehrwertige Alkohole als Spaltagens sowie (iii) geeignete Katalysatorsysteme für die Umsetzung der Transesterifizierung von PET (vgl. Abbildung 1) in der reaktiven Extrusion.



Abbildung 1: Komponenten der Reaktion für die Glykolyse von PET (links: rezykliertes PET und Glykol), Katalysator und erwartetes Produkt (Oligomer).

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Die Erörterung der Materialien seitens Fraunhofer und SKZ erfolgte gemeinsam mit dem projektbegleitenden Ausschuss (pbA). Anhand dessen wurden geeignete Materialien für das Projekt ausgewählt und beschafft. Ein generelles Auswahlkriterium stellte der Siedepunkt dar. Komponenten, die im relevanten Temperaturbereich siedend oder in die Gasphase übergehen, wurden für die Laborbatchsynthese exkludiert.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Katalysatoren wurden bezüglich ihrer Art und nach Literaturrecherche bewertet. Innerhalb der Glykolyse von Polyethylenterephthalat (PET) spielen Katalysatoren eine zentrale Rolle, da die Aktivierungsenergie der Esterbindung hoch ist und die Reaktion unkatalysiert zu langsam und unvollständig verläuft [5]. Für RezyBond wurden unterschiedliche Auswahlkriterien wie Aktivität, gefahrstoffrechtliche Einstufung, Umweltaspekte und industrielle Relevanz zugrunde gelegt. Aus den literaturbekannten fünf Katalysatorklassen wurden die heterogenen Oxide und die ionischen Flüssigkeiten, die zwar im Vergleich zu den anderen drei Katalysatorklassen eine höhere Aktivität aufweisen, aufgrund ihrer Kosten, und im Falle der ionischen Flüssigkeiten auch aufgrund der Nachteile bezüglich der Umweltverträglichkeit nicht berücksichtigt.

Aus den anderen drei Klassen wurden insgesamt sieben Vertreter ausgewählt. Im Falle der metallbasierten homogenen Katalysatoren wurde das breit untersuchte $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ als Benchmark festgelegt. Es genießt eine hohe Akzeptanz, da es seit Jahrzehnten industriell Verwendung findet, in Patenten Einzug gefunden hat und eine relativ hohe Aktivität bei moderaten Temperaturen (ca. 180 - 200°C) aufweist. Ein entscheidender Nachteil ist der Verbleib im Produkt, da es sich schwer entfernen lässt. Aus der Klasse der basischen Katalysatoren wurden drei starke organische Superbasen des Amidin- und Guanidintyps ausgesucht, die als Brønstedt-Basen agieren. Darunter auch TBD, das zusätzlich zu seinem Brønstedt-Basen Charakter über Wasserstoffbrücken Donor- und Akzeptorstellen vorhält, die das Glykol aktivieren und die Carbonylgruppe im PET polarisieren (bifunktionelle Aktivierung). Außerdem wurden kennzeichnungsfreie Aminosäuren das aromatische (DL-Tryptophan), das cyclische (DL-Prolin) und das lineare, basische (L-Arginin) in die Auswahl aufgenommen. Übersicht der Katalysatorauswahl:

organisch: TBD (1,5,7-Triazabicyclo(4.4.0)dec-5-en; CAS 5807-14-7), TMG (1,1,3,3-Tetramethylguanidin; CAS 80-70-6), DBU (1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en; CAS 6674-22-2), L-Arginin (CAS 74-79-3), DL-Prolin (CAS 609-36-9), DL-Tryptophan (CAS 54-12-6)
anorganisch / Benchmark: $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (Zinkacetat; CAS 557-34-6).

Glykole/Polyole sind neben den Katalysatoren für die Reaktionsgemische bestimmend. Anhand von Modellglykolen wurde ein möglichst breites Produktspektrum abgebildet. Die Auswahl umfasst Moleküle unterschiedlicher Größe: Ethylenglykol (CAS 107-21-1), 1,2-Propylenglykol (CAS 57-55-6), TEG (Triethylenglycol; CAS 112-27-6), PEG300 (Polyethylenglycol $M_n = 300$; CAS 25322-68-3), Glycerin (CAS 56-81-5).

Polyethylenterephthalat (PET) ist der zentrale Rohstoff innerhalb des Forschungsprojekts RezyBond. Die PET-Auswahl fiel auf bunte und farblose Recyclingtypen, um die Nähe zum Endprozess zu wahren. Für die Batchversuche im Labor beim Fraunhofer wurden rPET Flakes klar und bunt von der Firma Texplast GmbH ausgewählt. Es handelte sich um post-Consumer Abfälle ohne Verschmutzungen wie Etiketten oder Klebstoffe, mit Korngrößen im Bereich von 2 bis 15 mm, die Dicke der Flakes betrug 0,5 bis 1,0 mm. Es erfolgte hierbei keine weitere Reinigung, um industriennahe Reaktionsbedingungen zu erzeugen. Die kontinuierlichen Versuche im SKZ-Technikum wurden mit bedrucktem rPET-Granulat aus Folienfraktionen von der Firma SÜDPACK VERPACKUNGEN SE & Co.

KG durchgeführt. Bei den Laborbatch- und Extrusionsversuchen wurde das PET vor der Verarbeitung nicht vorgetrocknet.

2.2 Arbeitspaket 2: Gefährdungsbeurteilung der Materialsysteme

Innerhalb des zweiten Arbeitspaketes wurde eine detaillierte Gefährdungsbeurteilung mit möglichen Risiken und Maßnahmen zur Vermeidung von Gefahren durchgeführt. Dies wurde sowohl für die innerhalb dieses Forschungsprojekts geplanten Versuche als auch für die Umsetzbarkeit der Projektergebnisse bei KMUs erstellt.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Die Gefährdungsbeurteilung und Identifizierung der möglichen Risikoszenarien der potenziellen Materialsysteme erfolgte parallel zu der Materialauswahl in Arbeitspaket 1. Maßgeblich war zu einem die Gefahrstoffeinstufung im Hinblick auf die persönlichen Schutzmaßnahmen als auch die sicherheitstechnische Auslegung der Anlage. Mithilfe dieser Beurteilung konnte eine finale Bewertung der Verwendung der Materialsysteme innerhalb der Versuche erfolgen.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die Gefährdungsbeurteilung wurden in Anlehnung an das Merkblatt der Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie „Gefährdungsbeurteilung – Sieben Schritte zum Ziel“ [6] durchgeführt. Die sieben Schritte sind folgend definiert [6, S. 8]:

1. *„Festlegen von Arbeitsbereichen und Tätigkeiten*
2. *Ermitteln der Gefährdungen und Belastungen*
3. *Bewerten der Gefährdung und Belastung*
4. *Festlegen konkreter Arbeitsschutzmaßnahmen*
5. *Durchführen der Maßnahmen*
6. *Überprüfen der Wirksamkeit der Maßnahmen*
7. *Fortschreiben der Gefährdungsbeurteilung“*

Abbildung 2 zeigt die innerhalb des Forschungsprojekts festgelegten relevanten Faktoren zur Gefahrstoffeinstufung und Gefährdungsbeurteilung. Diese wurden unter Zuhilfenahme der Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen (GefStoffV) [7] unter Betrachtung der CLP-Verordnung [8] und der TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe) 722 [9] erstellt.

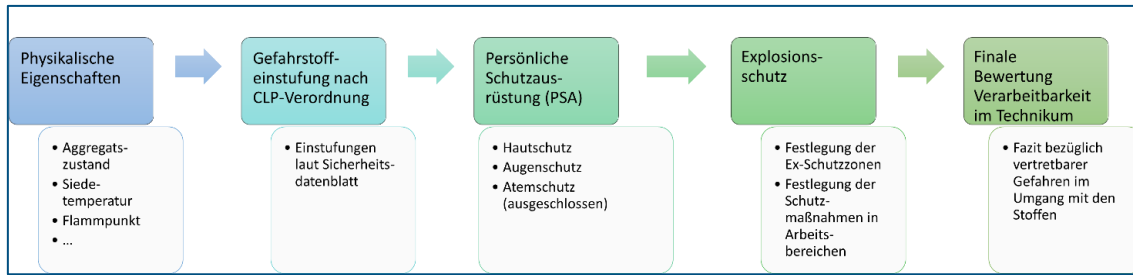


Abbildung 2: Schema der Gefahrstoffeinstufung und Gefährdungsbeurteilung innerhalb des Forschungsprojekts.

Im Folgenden wird die Gefahrstoffeinstufung und Gefährdungsbeurteilung am Beispiel von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ erläutert.

Zu Beginn erfolgte die Charakterisierung inkl. Betrachtung der physikalischen Eigenschaften des Gefahrstoffs. Hierbei wurden für die weitere Verarbeitung wichtige Faktoren wie unter anderem Aggregatzustand, Schmelzpunkt, Siedepunkt, Zündtemperatur und max. Oberflächentemperatur erfasst (vgl. Tabelle 1).

Tabelle 1: Charakterisierung inkl. physikalische Eigenschaften des Gefahrstoffs am Beispiel von $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ nach dem Sicherheitsdatenblatt [10, 11].

Charakterisierung	CAS-Nummer	557-34-6
	Kürzel bzw. Handelsname	$\text{Zn}(\text{OAc})_2$
	Aggregatzustand	Fest
	REACH	R75
	Schmelzpunkt / °C	237
	Siedepunkt / °C	257
	Flammpunkt / °C	-
	Zündtemperatur / °C	410
	P241 Explosionsgeschützte Geräte verwenden.	nein
	Nicht-leitende Flüssigkeit	nein
	T-Klasse	T2
	Maximale Oberflächentemperatur / °C	300
	Dyn. Viskosität bei 20°C / mPas	-

Nach dem Erfassen der physikalischen Eigenschaften erfolgte die GefahrstoffEinstufung nach CLP-Verordnung (vgl. Tabelle 2). Die Einstufungen erfolgten nach dem Sicherheitsdatenblatt der Gefahrstoffen. Es wurde darauf geachtet, dass die Stoffe nicht als pyrophore Flüssigkeiten/Feststoffe oder als selbsterhitzungsfähig eingestuft werden, da durch eine heiße Maschinenoberfläche (ca. 200 – 250 °C) ein hohes Verletzungsrisiko nicht ausgeschlossen werden kann. In Hinblick auf die Toxizität wurde zum Mitarbeiterschutz festgelegt, dass keine Karzinogenität (Krebserzeugung) oder Keimzell-Mutagenität (Frucht- und Genschädigung) vorhanden sein dürfen. Des Weiteren wurden Gefahrstoffe mit der Einstufung „akuter inhalativer Toxizität“, sowie „Sensibilisierung der Atemwege“ und „spezifische Zielorgantoxizität der Atemwege und Benommenheit“ ausgeschlossen, da der Extrusionsprozess nicht unter Atemschutz durchgeführt werden sollte. [8]

Tabelle 2: GefahrstoffEinstufung nach CLP-Verordnung des Gefahrstoffs am Beispiel von $Zn(OAc)_2$ [in Anlehnung an [8, 12]] aus dem Sicherheitsdatenblatt [10, 11].

CLP-Einstufung	2.1 Explosive Stoffe/Gemische	
	2.2 Entzündbare Gase	
	2.3 Aerosole	
	2.4 Oxidierende Gase	
	2.5 Gase unter Druck	
	2.6 Entzündbare Flüssigkeiten	
	2.7 Entzündbare Feststoffe	
	2.8/2.15 Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische / Organische Peroxide	
	2.9 Pyrophore Flüssigkeiten	
	2.10 Pyrophore Feststoffe	
	2.11 Selbsterhitzungsfähige Stoffe und Gemische	
	2.12 Stoffe und Gemische, die in Berührung mit Wasser entzündbare Gase entwickeln	
	2.13/2.14 Oxidierende Flüssigkeiten/Feststoffe	
	2.16 Korrosiv gegenüber Metallen	
	2.17 Desensibilisierte Stoffe / Gemische	

3.1 Akute Toxizität	
oral	4
dermal	
inhalativ	
3.2 Ätz/Reizwirkung auf der Haut	
3.3 Schwere Augenschädigung/-reizung	1
3.4 Sensibilisierung der Atemwege	
3.4 Sensibilisierung der Haut	
3.5 Keimzell-Mutagenität (Frucht- und Genschädigung)	
3.6 Karzinogenität (Krebserzeugung)	
3.7 Reproduktionstoxizität	
3.8 Spezifische Zielorgantoxizität (einmalige Exposition)	
3.9 Spezifische Zielorgantoxizität (wiederholte Exposition)	
3.10. Aspirationsgefahr	
4.1 Akut gewässergefährdend (WGK-Klasse)	3
5.1 Ozonschicht schädigend	

Des Weiteren erfolgte die Festlegung der notwendigen persönlichen Schutzausrüstung für die Versuche. Diese beinhalten die Verwendung von Hautschutz, Augenschutz und Atemschutz (vgl. Tabelle 3). Die Angabe des Atemschutzes bezieht sich auf den gelösten Katalysator im Extrusionsprozess.

Tabelle 3: Festlegung der persönlichen Schutzausrüstung am Beispiel von $Zn(OAc)_2$ nach dem Sicherheitsdatenblatt [10, 11].

Verarbeitung im Technikumsmaßstab		Unter Beachtung der Sicherheitshinweise möglich
PSA	Atemschutz	nicht notwendig
	Augenschutz	notwendig
	Hautschutz	notwendig

Ein wichtiger Faktor bei der Verarbeitung von Gefahrstoffen im Technikum ist der Explosionsschutz. Die Erstellung eines Explosionsschutzkonzepts gemäß TRGS (Technische Regeln für Gefahrstoffe) 722 [9] ist notwendig, sobald ein Material in eine der folgenden Kategorien eingestuft wird:

- Explosive Stoffe/Gemische
- Entzündbare Gase
- Entzündbare Flüssigkeiten
- Entzündbare Feststoffe
- Selbstzersetzliche Stoffe und Gemische / Organische Peroxide
- Temperaturklasse > T2

Diese Kategorien wurden in Anlehnung an GefStoffV [7], CLP-Verordnung [8] und TRGS 722 [9] sowie nach Einschätzung des gegebenen Extrusionsprozesses festgelegt.

Innerhalb des Forschungsprojekts wurden zunächst die Ex-Schutzzonen für einen Extrusionsprozess im Allgemeinen festgelegt (vgl. Tabelle 4).

Tabelle 4: Einteilung der Ex-Schutzzonen für die Extrusion im Allgemeinen nach [7] und [9].

Vor dem Treffen von Ex-Schutz-Maßnahmen gilt:	
Zone 0:	<p>Extruder-Inneres stellt das Reaktionsgefäß dar.</p> <p>Hohe Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur und höher als die maximale Oberflächentemperatur nach T-Klasse.</p> <p>„[...] Bereich, in dem gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln ständig, über lange Zeiträume oder häufig vorhanden ist.“ [7, S. 37]</p>
Zone 1:	<p>Direkte Umgebung der Anlage, sowie Dosier- und Werkzeugöffnung.</p> <p>Hohe Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur und höher als die maximale Oberflächentemperatur nach T-Klasse.</p> <p>Mögliches Austreten des Gefahrstoffs.</p> <p>„[...] Bereich, in dem sich bei Normalbetrieb gelegentlich eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln bilden kann.“ [7, S. 37]</p>

Zone 2: Weitere Umgebung der Anlage (z.B. im 3 m Umkreis).
„[...] Bereich, in dem im Normalbetrieb eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln normalerweise nicht auftritt, und wenn doch, dann nur selten und für kurze Zeit.“ [7, S. 37]

Nach erfolgreicher Einteilung der Ex-Schutzzonen wurden Explosionsschutzmaßnahmen entsprechend dem TRGS 722 Kapitel 3.2 [9, S. 5] bestimmt.

Folgende Explosionsschutzmaßnahmen wurden hierfür festgelegt:

1. Inertisierung für das Innere der Anlage

Durch eine kontinuierliche Zugabe von Stickstoff wird der Luftsauerstoff im Extruder-Inneren verdrängt. Es kann gelegentlich eine explosionsfähige Atmosphäre auftreten, ist allerdings nicht ständig oder über längere Zeiträume vorhanden.

2. Inertisierung der Dosier- und Beschickungsöffnungen

Eine zusätzliche Beschleierung der Dosier- und Beschickungsöffnungen soll das Nachströmen von Sauerstoff aus der Luft zusätzlich verhindern. Die Beschleierung setzt den Sauerstoffgehalt um die Dosiererelektronik herab und verhindert dadurch das Bilden einer explosionsfähigen Atmosphäre in Falle einer unzureichenden Inertisierung im Extruder-Inneren und eines Austretens des Gefahrstoffs an den Öffnungen.

3. Objektabsaugung über Punktabsaugung

Zusätzliche Sicherheit durch Punktabsaugungen zum Abtransport explosionsfähiger Gasgemische. Des Weiteren kann durch das kontinuierliche Nachströmen von Luft eine Verdünnung erfolgen.

4. Dichtheit von Anlagenkomponenten

Das Abdichten der Extrudergehäuse durch flachdichte Graphitdichtungen verhindert das Austreten des Gefahrstoffs.

Durch die festgelegten Ex-Schutz-Maßnahmen können die Ex-Schutzzonen für den Extrusionsprozess, wie in Tabelle 5, gezielt angepasst werden.

Tabelle 5: Einteilung der Ex-Schutzzonen nach Festlegung der Ex-Schutz-Maßnahmen nach [7] und [9].

Nach dem Treffen von Ex-Schutz-Maßnahmen gilt:	
Zone 1:	<p>Extruder-Inneres stellt das Reaktionsgefäß dar.</p> <p>Hohe Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur und höher als die Maximale Oberflächentemperatur nach T-Klasse.</p> <p>„[...] Bereich, in dem sich bei Normalbetrieb gelegentlich eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln bilden kann.“ [7, S. 37]</p>
Zone 2:	<p>Direkte Umgebung der Anlage, sowie Dosier- und Werkzeugöffnung.</p> <p>Hohe Temperaturen oberhalb der Siedetemperatur und höher als die maximale Oberflächentemperatur nach T-Klasse.</p> <p>Mögliches Austreten des Gefahrstoffs.</p> <p>„[...] Bereich, in dem im Normalbetrieb eine gefährliche explosionsfähige Atmosphäre als Gemisch aus Luft und brennbaren Gasen, Dämpfen oder Nebeln normalerweise nicht auftritt, und wenn doch, dann nur selten und für kurze Zeit.“ [7, S. 37]</p>

Resultierend aus den getroffenen Ex-Schutz-Maßnahmen sollten im Abstand zu 3 m zur Anlage keine explosionsfähigen Gemische auftreten. Dennoch ist eine Beachtung der allgemeinen Schutzmaßnahmen in Arbeitsbereich mit Brand- und Explosionsgefährdung zu empfehlen. Des Weiteren wurden Strategien festgelegt, die im Gefahrenfall zu verfolgen sind. Diese sind für die verschiedenen Anlagensysteme spezifisch zu bestimmen. Beispielsweise beinhaltet dies die Einhaltung einer Abschaltreihfolge bei Ausfall einer Dosierung, um das Austreten von explosionsfähigen und heißen Gasmischungen zu verhindern. [9]

Nach erfolgreicher Erfassung aller angegebenen Faktoren kann eine finale Bewertung der Verarbeitbarkeit der Gefahrstoffen im Technikum getroffen werden. Darauf aufbauend erfolgte auch innerhalb des Forschungsprojekts die Auswahl der Materialien für weiterführende Untersuchungen.

2.3 Arbeitspaket 3: Erschließung der Synthesebedingungen

Der Fokus des dritten Arbeitspaket lag auf der Erschließung der optimalen Labor-Synthesebedingungen zur Erzeugung einer hohen Ausbeute und homogener Produkte. Hierfür wurden die in Arbeitspaket 1 festgelegten Komponenten für Vorversuche genutzt. Daran wurde die Analytik etabliert und anhand der Produktanalyse eine Syntheseoptimierung vorgenommen.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Die Laborsynthesen wurden mit den in Kapitel 2.1 beschriebenen rPET-Flakes der Firma Texplast GmbH durchgeführt. Die PET-Flakes erwiesen sich jedoch als schwierig zu verarbeitender Rohstoff. Aus diesem Grund optimierte das SKZ die Flakes, indem es sie auf einer Prallscheibenmühle PU180 der Firma Herbold Meckersheim GmbH zu Pulver verarbeitete. Sowohl die PET-Flakes als auch das vorverarbeitete PET-Pulver werden in der Schmelze oder Lösung direkt mit Glykolen zu Polyolen umgesetzt. In Screeningversuchen wurden bewährte Mengenverhältnisse, Temperaturen und Katalysatormengen ermittelt und evaluiert, um ein zielgerichtetes Vorgehen zu ermöglichen.

Der Versuchsaufbau ist in Abbildung 3 dargestellt. Ein 4-Hals-Kolben ruht auf einem kugelförmigen Metallaufsatz, der die Wärme von einer Heizplatte aufnimmt. Ein Temperaturfühler ist in der Metallplatte und ein weiterer direkt in der Reaktionsmischung angebracht. Auf dem Kolben sitzt ein Dimrothkühler, die Reaktion wird mit Stickstoff beaufschlagt. Mittig sorgt ein mechanisches Rührwerk für die stetige Durchmischung der Komponenten.



Abbildung 3: Aufbau der Apparatur für die Glykolyse im Labormaßstab.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die Pilotversuche wurden mit PET Flakes durchgeführt. Das Mischungsverhältnis bzgl. Glykol und PET ist bei Vorlage von Flakes auf etwa 2:1 Gewichtseinheiten beschränkt. Dies birgt die Gefahr eines massiven Glykol-Überschusses. Angestrebt wird jedoch ein möglichst geringes Glykol/PET-Verhältnis. Durch den Ersatz der Flakes durch Pulver wurde die Verarbeitung höherer PET-Anteile möglich. Weitere Aspekte sind die Reproduzierbarkeit und die Reaktionszeit, die sich durch die Erhöhung der Oberfläche verbessert bzw. verkürzt. Die unter Verwendung der PET-Flakes für die Glykolyse ermittelten Mengenverhältnisse und Katalysatormengen wurden als Orientierung für das Pulver herangezogen und die Synthesen darauf optimiert (Reduktion des Verhältnisses Glykol/PET).

Im Rahmen der Charakterisierung der Produkte wurde neben der optischen Bewertung und der OH-Zahl Bestimmung weitere Analytik herangezogen wie Größenausschlusschromatographie (GPC), die Bestimmung des nichtflüchtigen Anteils (in Orientierung an DIN EN ISO 3251), der Schmelzbereiche und strukturaufklärende Methoden wie die matrixunterstützte Laser Desorption Ionisation-Flugzeit Massenspektrometrie (MALDI-ToF MS). Mittels letzterer Methode konnte die erfolgreiche Umsetzung des PET mit Ethylenglykol (EG), Propylenglykol (PG), TEG, PEG300 unter Katalyse von TBD, TMG, DBU und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ zu Oligomeren nachgewiesen werden (vgl. Abbildung 4).

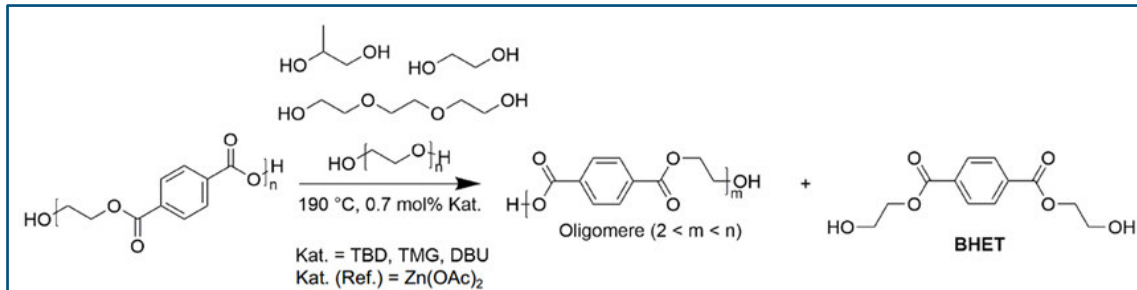


Abbildung 4: Reaktionsschema mit den erprobten Glykolen und Katalysatoren im Rahmen der Erschließung optimaler Labor-Synthesebedingungen für eine maximale Ausbeute; Bis(hydroxyethyl)terephthalat (BHET), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en (TBD), 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), weitere untersuchte Katalysatoren: DL-Tryptophan, DL-Prolin und L-Arginin (nicht gezeigt); ebenfalls nicht gezeigt das Polyol Glycerin, das anstelle eines Glykols eingesetzt wurde.

Konkret konnte dies anhand sich über die Zeit entwickelnder PET-Verteilungen im niedermolekularen Massenbereich (< 6 kDa) verfolgt werden. Da die Spektren in diesem Bereich auch einer Strukturaufklärung über die Massenlisten zugänglich sind, wurden die Syntheseprodukte einer Endgruppenanalyse unterzogen. Am Beispiel der Transesterifizierungsreaktion PG ist dies in Abbildung 5 gezeigt.

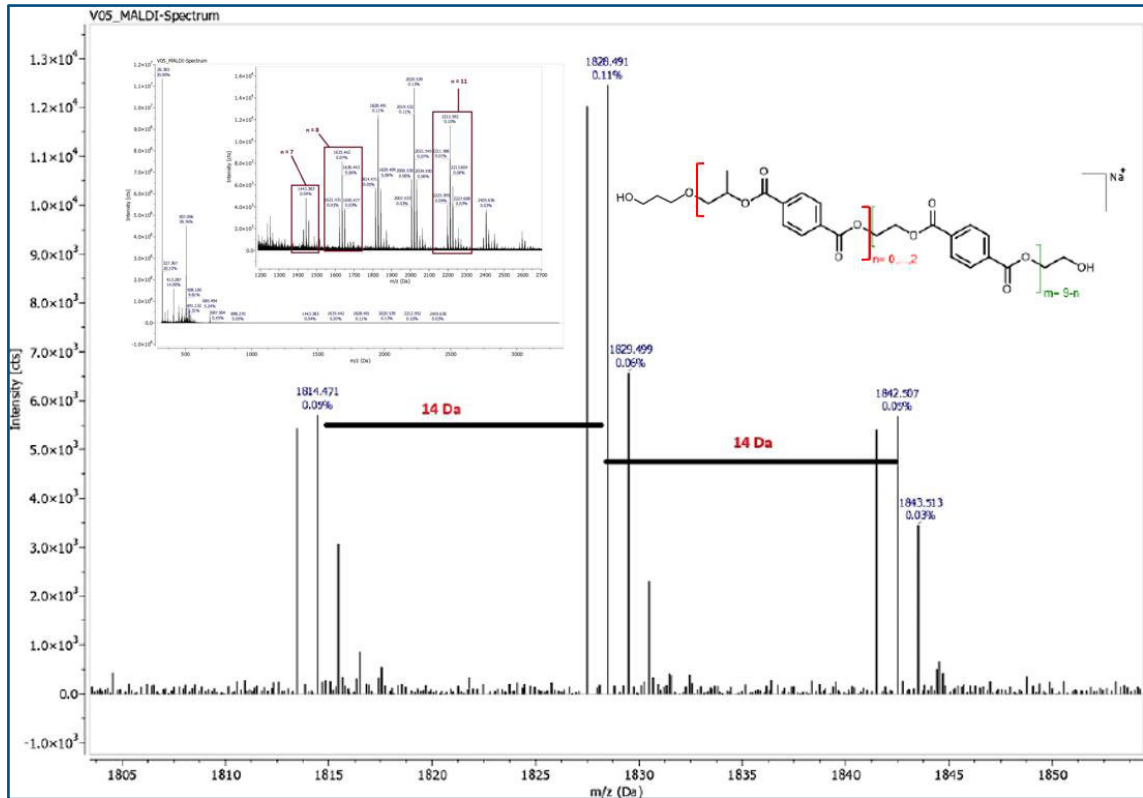


Abbildung 5: MALDI-ToF-MS-Spektrum eines mit PG umgesetzten PET; Vergrößerung der Nonamer Signalgruppe mit annotierten Massendifferenzen von 14 Da; Strukturvorschlag $[M_{n+m}+Na]^+$ zu konstitutionsisomeren Nonameren ($m = 9-n$; $n = 0-2$): eingebautes PG liefert eine Wiederholungseinheiten n (rot umklammert), die sich aufgrund der zusätzlichen CH_2 Einheit um 14 Da zur PET Wiederholungseinheit m (grün umklammert) unterscheidet; Matrix aus Dithranol, Lösemittel Hexafluorisopropanol (HFIP).

Anhand von Signalgruppen mit wiederkehrenden Massendifferenzen von 14 Da wurde der Rückschluss auf eingebautes PG gezogen. Die Wiederholungseinheiten des PET sind aus einer Ethylen- und einer Terephthalat Einheit aufgebaut ($[-CH_2-CH_2-CO-C_6H_4-CO-]_m$ = 192 Da). Die Massendifferenz von 14 Da ergibt sich aus der zusätzlichen CH_2 -Gruppe im PE ($[-CH_2-CH(CH_3)-CO-C_6H_4-CO-]_n$; Δm 14 Da = $m_{PG} - m_{EG}$).

Im gezeigten Beispielspektrum wurde ein Strukturvorschlag für die konstitutionsisomeren PET Nonamere $[M_{n+m}+Na]^+$ hergeleitet ($m = 9-n$; $n = 0-2$, grüne und rote Klammer resp.). Anhand der Endgruppenbestimmung konnte gezeigt werden, dass die Transesterifizierung wie postuliert abläuft und die erwarteten Oligomere gebildet werden, in denen das jeweilige Glykol eingebaut vorliegt.

Des Weiteren wurde die Eignung der biogenen Katalysatoren, A, T und P untersucht. Letzteres zeigte im Vergleich zu den beiden anderen Typen die höchste katalytische Aktivität. Dies wird auf eine spezifische reaktive Spezies zurückgeführt. Dieses Motiv findet

sich auch in 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-en (TBD), dem technischen Katalysator, der sich ebenfalls unter der Auswahl der untersuchten Katalysatoren befand.

Im Rahmen der Syntheseentwicklung wurde die Katalysatorkonzentration variiert und die Menge von 5 mol% um eine Größenordnung auf 0,5 mol% reduziert. Basierend auf diesem Ergebnis wurden die Synthesen auf das kosteneffizientere Verhältnis umgestellt. Der Annahme folgend, dass es sich bei den Synthesen um Umesterungen handelt, bei der jede umgesetzte Hydroxylgruppe aus dem Glykol eine äquivalente Menge aus dem PET freisetzt, bleibt die OH-Zahl konstant, vorausgesetzt, dass im Reaktionsverlauf kein gasförmiges Acetaldehyd zu Lasten der Gesamteinwaage freigesetzt wird, gemäß der Gleichung (1):

$$\frac{OHZ_{PET} \times Einwaage_{PET} + OHZ_{Glykol} \times Einwaage_{Glykol}}{Gesamteinwaage} \quad (1)$$

Nicht umgesetztes PET wird in der OHZ-Bestimmung nicht erfasst, da es nicht gelöst vorliegt. Dies übersetzt sich in einer Abnahme der kalkulierten OHZ. Die diesbezüglich festgestellte inverse Entwicklung bei der PET-Glykolyse mit EG, wird auf eine sich über die Zeit einstellende Zunahme an löslichen Oligomeren zurückgeführt. Nach drei Stunden liegt die OHZ auf einem niedrigeren Niveau, verglichen zur Probe nach einer Stunde Reaktionszeit. Das wird dem Verlust an Acetaldehyd aus dem PET unter Wärmelast zugeschrieben. Die zu diesem Zeitpunkt gebildeten Abbauprodukte liegen in ihrer Löslichkeit jedoch unter dem Niveau, den die Glykolyse mit Reaktionsfortschritt nach fünf Stunden erlangt.

Die Löslichkeit der Produkte wurde als zentraler Punkt in der Aufklärung identifiziert und daraufhin GPC-Messungen für ein Produkt mit unterschiedlichen Laufmitteln durchgeführt. Die Untersuchungen wurden mit einer Anlage der Firma PSS Polymer Standard Service durchgeführt. Die Probenvorbereitung beinhaltete das Abwiegen von 20 mg Probenmaterial und nachfolgend die Lösung des Probenmaterials in 10 ml THF (Tetrahydrofuran). Das Probenmaterial wurde über Nacht mithilfe eines Magnetrühers in THF gelöst. Die Messung wurde mit einem UV-Detektor durchgeführt. Das Laufmittel THF gilt als Laufmittel für polyesterbasierte Polyole [13]. Bei der Probenvorbereitung mit THF konnte festgestellt werden, dass noch Rückstände des Probenmaterials in der THF-Lö-

sung vorhanden waren. Vermutet wurde hier, dass sich noch hochmolekulare Rückstände in den Reaktionsprodukten befanden, welche mit THF nicht gelöst werden konnten. Als Alternative wurden nachfolgend GPC-Messungen mit dem Laufmittel Hexafluoroisopropanol (HFIP) durchgeführt. Dieses Laufmittel wird in der Analytik für PET verwendet und ermöglichte es somit auch hochmolekulare Rückstände zu analysieren. Dieses Verfahren wurde in Absprache mit der Firma PSS durchgeführt. Die Probenvorbereitung für die GPC-Messungen mit HFIP beinhaltete die gleichen Proben- und Laufmittelmengen, wie bei den Messungen mit THF. Das Probenmaterial wurde über 24 h mithilfe eines Magnetrührers in HFIP gelöst. Die Messung wurde mit einem IR-Detektor durchgeführt. Am Beispiel der TBD katalysierten Glykolyseprodukte aus der Umsetzung mit PEG300 und für das Produkt aus der $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ katalysierten Umsetzung mit EG, wurden die Elugramme, für die Laufmittel THF und in der Vergleichsmessung mit HFIP einander gegenübergestellt (vgl. Tabelle 6). Die gemessenen Glykolyseprodukte wurden in den Extrusionsversuchen in Kapitel 2.7 hergestellt. In HFIP lagen die Oligomere aus den Laborbatchversuchen nachweislich gelöst vor, dies wurde zuvor in der Methodenentwicklung für MALDI-ToF-MS sichergestellt.

Tabelle 6: Ergebnisse zu Untersuchung des Laufmitteleinflusses auf die Bestimmung des Molmassenmittels aus GPC-Messungen für zwei unterschiedliche Glykolyseprodukte aus den Extrusionsversuchen in Kapitel 2.7. M_n (Zahlenmittel der Molmasse) und M_w (Massenmittel der Molmasse).

Eluent	THF		HFIP	
	M_n	M_w	M_n	M_w
Glykol (Katalysator)				
PEG300 (TBD) in g/mol	764	1196	2746	7119
EG ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) in g/mol	246	291	730	2879

Die ermittelten M_n und M_w -Werte zeigen, dass ein deutlicher Einfluss durch das verwendete Laufmittel gegeben ist. Dadurch kann anhand der GPC Elugramme bestätigt werden, dass die Löslichkeit bei der OHZ-Bestimmung berücksichtigt werden muss.

2.4 Arbeitspaket 4: Produktbibliothek und Charakterisierung

Das vierte Arbeitspaket beinhaltet die Herstellung geeigneter Polyolverbindungen für die Klebstoffherstellung im Batchverfahren und die Festlegung von Varianten der Anwendung. Hierfür wurde aus den Möglichkeiten die Oligomere in eine klebtechnische Anwendung zu bringen, der Fokus auf drei Klebstofftypen gelegt: (1) Zum einen wurde die Eignung der Oligomere als Hotmelt geprüft. Hierfür war ein Feststoff mit hinreichender Schmelzviskosität erforderlich. (2) Weiterhin wurde die Eignung für einen heißapplizierbaren Haftklebstoff (HMPSA) evaluiert. Als dritte Variante (3) wurde das Eigenschaftsprofil mit den Anforderungen an die Polyolkomponente eines 2K-PU Klebstoffes abgeglichen. Die in diesem Arbeitspaket festgelegten Varianten wurden in Arbeitspaket 5 (vgl. Kapitel 2.5) eingehend betrachtet.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Zunächst erfolgte die Bestimmung der OH-Zahlen an den Oligomeren aus unterschiedlichen Glykolyse. Nachfolgend wurde der Einfluss der Erhöhung der spezifischen Oberfläche, sowie der Homogenität der Produkte bewertet. Begleitend zu diesen Untersuchungen wurden Infrarot (IR) spektroskopische Messungen durchgeführt und an ausgewählten Produkten MALDI-ToF MS Messungen aufgenommen.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die optische Beurteilung der Produkte reicht von wachsartigen, flüssigen bis hin zu festen Produkten. Dies ist das Ergebnis unterschiedlicher Einflussfaktoren, wie Prozessführung (spezifische Oberfläche des PET, Reaktionszeit), gewählter Katalysator, eingesetztes Glykol sowie das verwendete Glykol/PET-Verhältnis. Angestrebt werden homogene Produkte, wie die beiden rechts in Abbildung 6 gezeigten Oligomere.

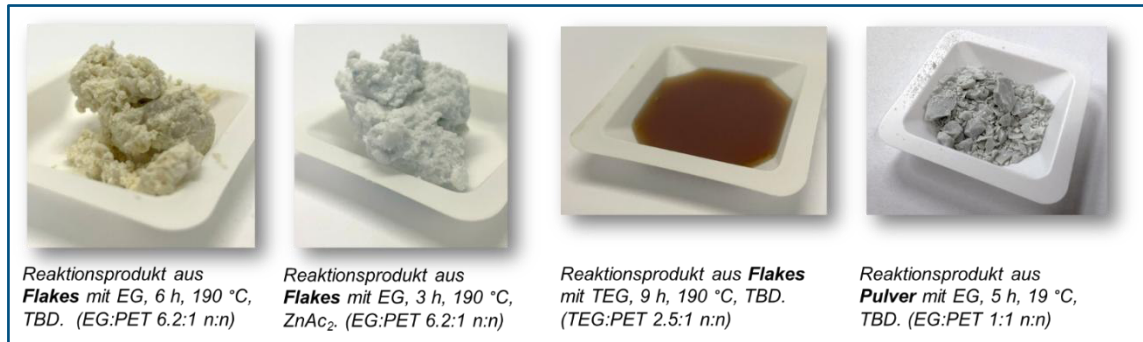
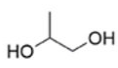
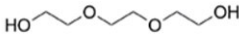


Abbildung 6: Produkteigenschaften lassen sich über die Wahl des Glykols, das Mengenverhältnis und den Prozess steuern.

Die Verwendung von gemahlenem PET-Pulver zeigte beispielsweise einen signifikanten Shift des Molmassenmittels im Vergleich zu den ebenfalls untersuchten Flakes (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7: Vergleich des Einflusses der PET-Beschaffenheit (Flakes oder zu Pulver vermahlen) und des Glykols auf das resultierende Molmassenmittel bestimmt mittels GPC-Detektor: UV ($\lambda = 280 \text{ nm}$), Eluent THF. M_n und M_w für Glykolyse mit PG und TEG.

			Faktor _{PG}			Faktor _{TEG}
	Flakes	Pulver		Flakes	Pulver	
M_n in g/mol	390	780	2,0	580	740	1,3
M_w in g/mol	510	1610	3,2	850	1420	1,7

Mit Bezug auf die in THF löslichen Oligomer-Bestandteile und den daraus erhaltenen GPC-Chromatogrammen zeigen die Ergebnisse einen eindeutigen Trend unter Berücksichtigung, dass die unlösliche Polymerfraktion nicht erfasst wurde. Dieser lässt sich mit der Erhöhung der spezifischen Oberfläche des rPET erklären. Der Shift zu höheren Massen bei Verwendung von PET-Pulver lässt sich durch deren fortgeschrittenen Glykolyse erklären, während bei den Flakes ein Großteil des Materials noch als unlösliches Polymer vorliegt.

Die OH-Zahlen konnten den Trend weder widerlegen noch bestätigen. Die Ergebnisse aus OH-Zahl Bestimmungen sind je nach Einsatz bezogen auf das Glykol sehr unterschiedlich und lassen sich nicht für alle Produkte erheben, da einige Produkte schwer bis unlöslich sind. Gemessenen OH-Zahlen solcher Produkte bilden nur das Ergebnis nach Lösemittelextraktion ab.

Vor dem Hintergrund der erhaltenen Ergebnisse wurden für die Klebstoffherstellung Varianten mit TBD oder $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ katalysierte Glykolyse festgelegt, die fünf Stunden bei 190 °C mit gemahlener rPET-Pulver oder Flakes umgesetzt werden. Die Glykole wurden entsprechend der Anforderungen an den Klebstoff ausgewählt unter der Maßgabe, dass sie in den Laborversuchen homogene Produkte hervorgebracht haben.

2.5 Arbeitspaket 5: Optimierung der Synthesen im Hinblick auf Reproduzierbarkeit, Produktzusammensetzung, Reaktionszeit und Robustheit als Voraussetzung einer industriellen Anwendung und Umsetzung auf Extrudern

Das Ziel des fünften Arbeitspaketes war es eine Produktmatrix mit definierten Mindestanforderungen für die Produktqualität und die Synthesebedingungen zu erarbeiten.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Wie bereits in den vorgelagerten Studien erfolgte an den Oligomeren aus den Glykolyse, die unter Einsatz unterschiedlicher Katalysatoren und Glykole hergestellt wurden eine OHZ-Bestimmung. Des Weiteren wurden Wiederholungen von Synthesen durchgeführt, um in Mehrfachbestimmungen die Reproduzierbarkeit sicherzustellen. Weitere Analytik der Produkte umfasste Infrarot (IR) Spektroskopie, die Bestimmung der Anteile nicht flüchtiger Bestandteile (NFA), MALDI-ToF-MS und GPC.

ERZIELTE ERGEBNISSE

In Tabelle 8 sind die OHZ, Molmassenmittel, der Anteil nicht flüchtiger Bestandteile (NFA) und der Polydispersitätsindex (PDI) für Glykolyse im 300 g Maßstab, entsprechend der in Abbildung 4 gezeigten Parameterauswahl (je vier Katalysatoren und Glykole) zusammengefasst. Der Einfluss der eingesetzten Glykole zeigte eine Korrelation zwischen Glykolgröße und Molmassenmittel, sowie der Polydispersität: kleinere Glykole (EG und PG) zeigen einen geringeren PDI von 1,3 im Vergleich zu größeren Glykolen wie TEG oder PEG300 (1,5 und 1,8 resp.). Ebenso steigt der NFA unter Verwendung höhermolekularer Glykole, während die OHZ in der Konsequenz sinkt. Die Angaben zur Molmassenverteilung beziehen sich auf GPC-Messungen unter Verwendung von THF als Laufmittel.

Neben des unter Abschnitt 2.3 diskutierten Einflusses der Löslichkeit, wird der Aspekt der thermischen Degradation, bezüglich der OHZ berücksichtigt. Infolge der Spaltung entsteht ein Enolether. Der Enolether steht in einem Hydrolysegleichgewicht unter Bildung von Acetaldehyd. Da Letzteres flüchtig ist, wird das Gleichgewicht auf die Seite des Acetaldehyds verlagert und entzieht auf diesem Weg dem System OH-Gruppen und führt zu einer reduzierten OHZ.

Tabelle 8: Ergebnisse aus Analysen an den Produkten von Glykolyse mit PET-Flakes im 300 g Maßstab (100 g PET, 200 g Glykol@190 °C, Katalysatormenge berechnet auf die Stoffmenge an PET-Wiederholeinheiten. t = Reaktionszeit, NFA = Nicht-flüchtiger Anteil, OHZ = Hydroxylzahl, M_n , M_w , PDI = Polydispersitätsindex, a = EG- und PG-Reaktionen 1 h@125 °C für Bestimmung des NFA, TEG- und PEG-Reaktionen 1 h@160 °C für Bestimmung des NFA; b = Reaktion unvollendet, Reste an Flakes.

Nr.	Glykol	Glykol/PET (n/n)	Kat.	Kat.-Menge [mol%]	t [h]	NFA [%] ^a	OHZ [mmol/g]	M_n [g/mol]	M_w [g/mol]	PDI
1	EG	6.2:1	TBD	0.7	6	46.6	18.9	327	414	1.3
2	EG	6.2:1	TMG	0.7	6	48.5	20.0	330	416	1.3
3	EG	6.2:1	DBU	0.7	5	45.4	20.3	330	417	1.3
4	EG	6.2:1	Zn(OAc) ₂	0.7	3	45.4	20.0	333	419	1.3
5	PG	5.2:1	TBD	0.7	5	49.6	16.5	388	509	1.3
6	PG	5.2:1	TMG	0.7	9	54.2	15.6	397	523	1.3
7	PG	5.2:1	DBU	0.7	5.5	48.8	17.0	393	515	1.3
8	PG	5.2:1	Zn(OAc) ₂	0.7	2	47.0	14.3	392	515	1.3
9	TEG	2.5:1	TBD	0.7	9	58.9	6.8	577	846	1.5
10	TEG	2.5:1	TMG	0.7	9 ^b	-	-	-	-	-
11	TEG	2.5:1	DBU	0.7	8	55.3	8.3	571	835	1.5
12	TEG	2.5:1	Zn(OAc) ₂	0.7	5	57.1	8.5	562	833	1.5
13	PEG300	1.3:1	TBD	0.7	9	82.5	3.9	798	1470	1.8
14	PEG300	1.3:1	DBU	0.7	9	81.5	4.1	773	1370	1.8
15	PEG300	1.3:1	Zn(OAc) ₂	0.7	7	82.7	3.7	827	1550	1.9

Der Katalysatoreinfluss auf die Transesterifizierung wurde bei der Umsetzung von Flakes mit EG untersucht (vgl. Abbildung 7). Es sind vergleichbar breite Verteilungen (1250 - 3000 Da) für die mit Zn(OAc)₂ und TMG geführten Reaktionen zu beobachten. Die gebildeten Oligomerspezies unterscheiden sich jedoch in ihren Endgruppen (Massen der zur Verteilung gehörenden Peaks unterscheiden sich). Die Verteilung der Oligomere aus TBD katalysierter Reaktion ist im Vergleich zu Zn(OAc)₂ und TMG enger, obgleich sich die Spezies (gleiche Massen innerhalb der Polymerverteilung) entsprechen. DBU wurde in den weiterführenden Synthesen, die mit PET-Pulver geführt wurden, nicht weiterverfolgt. Die höchsten OHZ lieferte die Umsetzung mit TBD und Zn(OAc)₂.

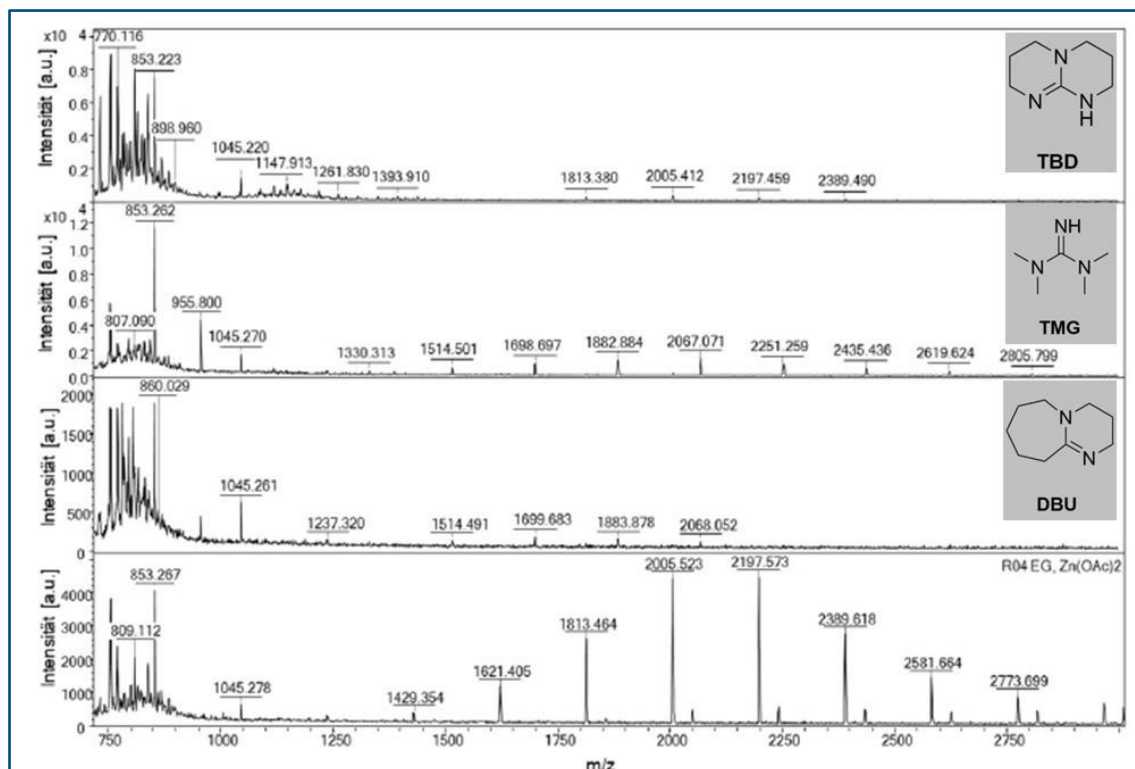


Abbildung 7: Ergebnisse aus der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Katalysatoren (TBD, TMG, DBU und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$) auf die Glykolyse am Beispiel von der Umsetzung von Flakes mit EG (MALDI-ToF-MS).

Ergänzend wurde anhand von IR-Analysen der Reaktionsfortschritt verfolgt und die Methode für die Qualitätssicherung etabliert. Beim Vergleich der Produkte aus unterschiedlich katalysierten Glykolyse von EG mit PET ist eine Abnahme der C-O-Ester-Valenzschwingung (970 cm^{-1}) zu beobachten (Vergrößerung in Abbildung 8). Daraus wird eine Abnahme der Kristallinität durch den Abbau der PET-Polymerketten geschlossen. Die Wellenzahlen der amorphen C-O-Valenzschwingungen verschiebt sich auf ca. 1080 cm^{-1} und 1035 cm^{-1} . Die Intensität der Banden bei $(1045 \pm 15)\text{ cm}^{-1}$ nimmt hingegen zu. Die Aufspaltung in bis zu drei Banden und die Verbreiterung der Schwingung um $(1095 \pm 15)\text{ cm}^{-1}$ der Produkte aus PG-, TEG- und PEG-Glykolyse, deuten auf die Bildung unterschiedlicher Endgruppen und eine breitere Kettenlängenverteilung hin.

Abseits der Analytik wurde die Synthese erfolgreich für drei Produkte aus Glykolyse mit Glycerin in unterschiedlichen Verhältnissen und EG auf 500 g skaliert. Zwei der Produkte wurden für die Bemusterung eines Projektpartners herangezogen, mit dem dritten Produkt wurden unterschiedliche Ansätze erprobt.

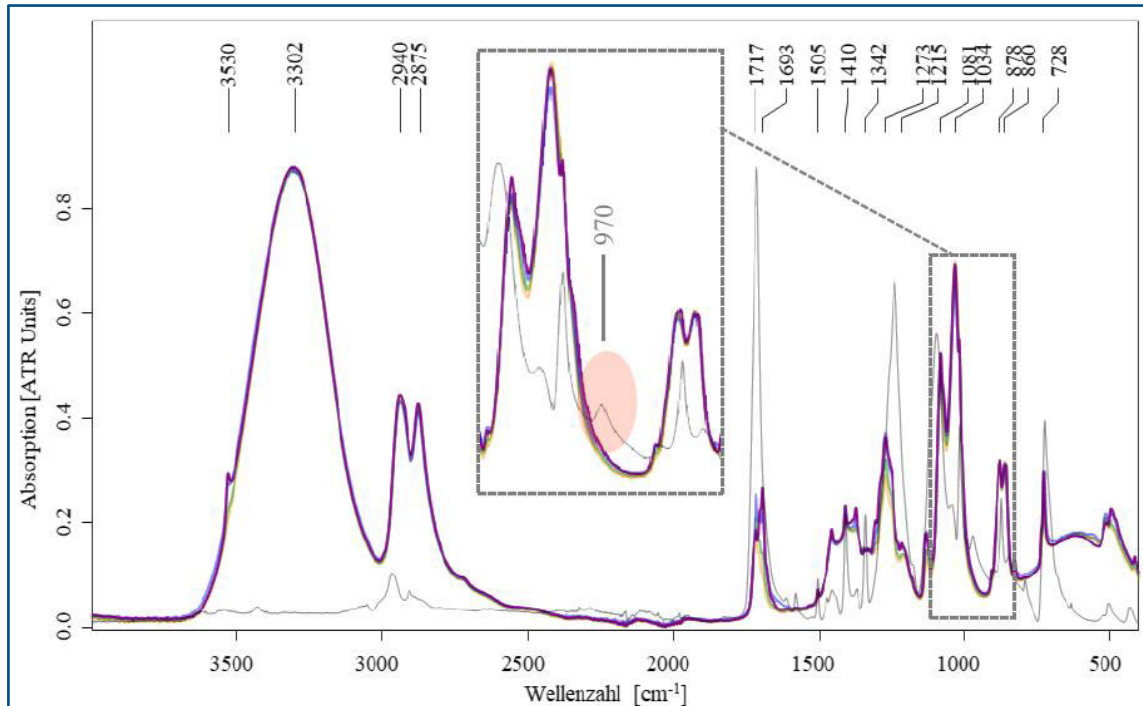


Abbildung 8: IR-Spektren der Glykolyse mit EG und PET Flakes im Vergleich zu Referenz PET (grau). Die kristalline C-O-Ester-Valenzschwingung des PET (rot hinterlegt) verschwindet infolge der Glykolyse. Blau = TBD katalysiert, Grün = TMG katalysiert, Gelb = DBU katalysiert, Violett = $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ katalysiert.

2.6 Arbeitspaket 6: Konzipierung und Aufbau der Versuchsanlage

In Arbeitspaket 6 erfolgte die Erstellung eines technisch und sicherheitstechnisch geeigneten Anlagenkonzepts, um die zuvor entwickelten Laborsynthesebedingungen auf einen kontinuierlichen Prozess zu übertragen.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Das Anlagenkonzept wird für die kontinuierlichen chemischen Recyclingversuche auf einer Laborextrusionsanlage ZSE 18 HPe – 45 D der Firma Leistritz Extrusionstechnik GmbH erstellt. Für die Extrusionsversuche wurden geeignete Gehäuse- und Schneckenkonfigurationen ausgewählt sowie der Vorgang des Einspritzens und Einmischens der verwendeten Glykole und Katalysatoren festgesetzt. Des Weiteren wurde eine Peripherie zur Probenentnahme festgelegt. Die Erstellung des Anlagenkonzepts beinhaltet auch die Umsetzung der in Arbeitspaket 2 (vgl. Kapitel 2.2) festgelegten Ex-Schutz-Maßnahmen.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die Abbildung 9 zeigt eine Prinzipskizze des gewählten Anlagenaufbaus für die Versuche im Labormaßstab (ca. 5 kg/h) auf dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder ZSE 18 HPe – 45 D.

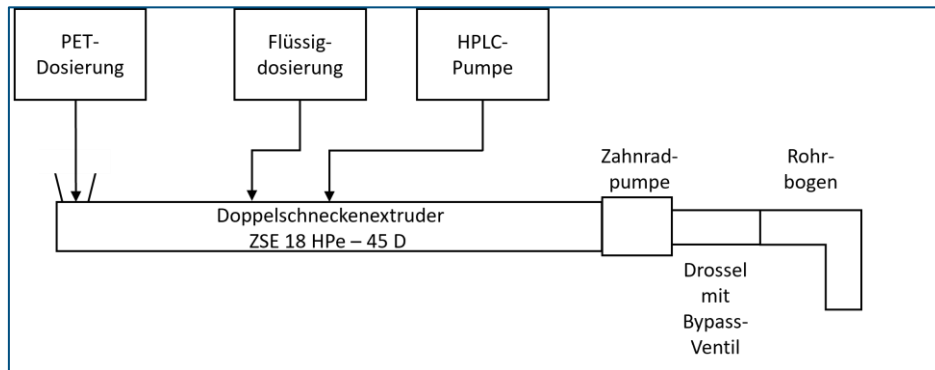


Abbildung 9: Prinzipskizze des Anlagenaufbaus für die Laborextrusionsversuche.

Das Anlagenkonzept für die kontinuierlichen Versuche beinhaltete die Verwendung von einem Dosierer ISC-CM DSR 28 von der Firma Kubota Brabender Technologie GmbH, um das PET-Reggranulat über den Hauteinzug gravimetrisch zudosieren zu können. Die ausgewählten Glykole für die Versuche wurden über eine Dosierpumpe E-P 31 der Firma BRAN + LUEBBE GmbH dem Prozess hinzugeben. Für das Einmischen der Katalysatoren musste ein Zwischenschritt erfolgen. Die ausgewählten Katalysatoren lagen als Feststoff (Pulver) vor und wurden in sehr geringen Mengen dem Prozess hinzugegeben. Um eine Dosierung der Katalysatoren zu ermöglichen, wurden diese zunächst im Glykol gelöst und anschließend die Lösung über eine HPLC-Pumpe P 4.1 S mit 10 ml Pumpenkopf der Firma KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH dem Prozess zugeführt. Die Katalysatoren wurden in den verwendeten Glykolen der Versuchspunkte gelöst. Ausnahme sind die Versuchspunkte mit der Verbindung von PEG300 und $Zn(OAc)_2$. Aufgrund von Löslichkeitsproblemen wurde $Zn(OAc)_2$ bei den PEG300 Versuchen in EG gelöst.

Im Anschluss zu dem gleichläufigen Doppelschneckenextruder wurde eine Zahnradpumpe CX 22 / 6 cinox® von der Firma MAAG GmbH positioniert. Die Zahnradpumpe (kurz: ZaPu) dient zu einem zur Druckkontrolle innerhalb des Extrusionsprozesses als auch für den Explosionsschutz zum Erzeugen eines Gegendrucks, um die Dampfbildung des Glykols zu minimieren. Des Weiteren kann die Zahnradpumpe auch ein Anstauen

der Schmelze erzeugen, um eine Erhöhung der Verweilzeit zu bewirken. Die Probenentnahme der hergestellten Reaktionsprodukte erfolgte durch eine Drossel mit Bypass-Ventil. Wurden innerhalb der Versuche keine Probenentnahmen durchgeführt, wurden die Reaktionsprodukte durch einen Rohrbogen in einen Behälter gesammelt.

Neben den genannten Komponenten ist ebenfalls die Schneckenkonfiguration ein wichtiger Einflussfaktor bei der Durchführung von Extrusionsversuchen. Die Schneckenkonfiguration für die Versuche auf der ZSE 18 – 45 D beinhaltete eine Aufschmelzzone aus einer Kombination von Knetelementen. Diese diente dazu, dass in den Extruder zudosierte PET-Regranulat aufzuschmelzen und zu homogenisieren. Nachdem Aufschmelzen der Kunststoffschmelze wurde in Gehäuse 5 das Glykol durch eine Flüssigeinspritzung dem Extrusionsprozess hinzugegeben. Um eine Förderung des Glykols in Extrusionsrichtung und ein Anstauen der Schmelze zu bewirken, wurde ein Linkselement in diesen Schneckenbereich eingesetzt. Wichtig bei dem Einspritzvorgang ist, dass eine Vollfüllung der Schnecke vorliegt, damit das Glykol homogen in die Kunststoffschmelze eingearbeitet werden kann. Hierfür wurden direkt unter der Einspritzung Knetelemente eingesetzt. Dieses Vorgehen mit den Knetelementen zur Einarbeitung des Glykols wurde außerdem bei der Zudosierung des gelösten Katalysators berücksichtigt. Um den benötigten Druck halten zu können und eine Homogenisierung der Schmelze erzeugen zu können, wurde eine Mischzone gegen Ende der Doppelschnecke in Gehäuse 7 und Gehäuse 8 eingebaut. Diese setzt sich aus Förder-, Misch- und Knetelementen zusammen.

Die gewählte Schneckenkonfiguration kann ebenfalls die Verweilzeit und damit die Reaktionszeit des Prozesses beeinflussen. Eine längere Verweilzeit wurde unter anderem durch die Wahl der Förderelemente in der Schneckenkonfiguration erzielt. Hierbei wurde eine große Anzahl an Förderelementen mit kleinerer Steigung und kleiner Elementlänge eingesetzt, um die Förderwirkung zu verringern und damit die Verweilzeit der Schmelze zu erhöhen. In der Aufschmelzzone, bei der Zudosierung der Flüssigkomponenten und in der Mischzone wurden neutrale Knetblöcke eingesetzt. Diese verfügen über keine Förderwirkung und verlängern damit die Zeit, bis das Material das Schneckenelement passiert hat. Das Linkselement bei der Glykolzudosierung bewirkt ein Anstauen der Schmelze und somit ebenfalls eine Erhöhung der Verweilzeit.

Bei der Erstellung des Anlagenkonzepts wurden auch die in Arbeitspaket 2 (vgl. Kapitel 2.2) festgelegten Ex-Schutz-Maßnahmen berücksichtigt. Die Inertisierung für das Innere des Extruders erfolgte über eine Stickstoffleitung im Haupteinzug. Des Weiteren wurden die Dosierung für das PET-Regranulat und den Katalysator zur Beschleierung mit Stickstoff eingehaust. Ab Gehäuse 5, in welchem die Zudosierung des Glykols erfolgte, wurden Graphitdichtungen zwischen den Gehäusen zusätzlich eingebaut, um die Gehäuse abzudichten und somit ein Austreten von Gefahrstoffen zu verhindern. Der potenziell austretende Dampf bei der Drossel mit Bypass-Ventil und dem Rohrbogen wurde durch eine Punktabsaugung abtransportiert.

2.7 Arbeitspaket 7: Extrusionsversuche im Labormaßstab

Das erstellte Anlagenkonzept wurde in Arbeitspaket 6 umgesetzt und erste Extrusionsversuche im Labormaßstab gefahren. Diese dienten dazu die zuvor entwickelten Syntheserouten im kontinuierlichen Prozess zu überführen und das Prozessfenster der ausgewählten Materialien bei den Versuchen zu ermitteln.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Das Anlagenkonzept aus Arbeitspaket 6 (vgl. Kapitel 2.6) wurden innerhalb dieses Arbeitspaketes umgesetzt. Dadurch konnten erste Extrusionsversuche mit kleinen Durchsätzen (ca. 5 kg/h) durchgeführt und erste Reaktionsprodukte hergestellt werden. Für die kontinuierlichen Versuche wurde ein Versuchsplan unter Variation der Prozessparameter und Komponenten entwickelt und umgesetzt. An den hergestellten Reaktionsprodukten wurden GPC-Messungen durchgeführt. Die erlangten Messdaten und Erkenntnisse aus den Extrusionsversuchen wurden zur weiteren Planung der Up-Scaling-Versuche in Arbeitspaket 8 (vgl. Kapitel 2.8) verwendet.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Zur Erprobung der Synthesebedingungen im kontinuierlichen Prozess und Herstellung der ersten Reaktionsprodukte wurde das zuvor erstellte Anlagenkonzept im SKZ-Technikum aufgebaut. Abbildung 10 zeigt den beschrifteten Anlagenaufbau für die durchgeführten Versuche im Labormaßstab.

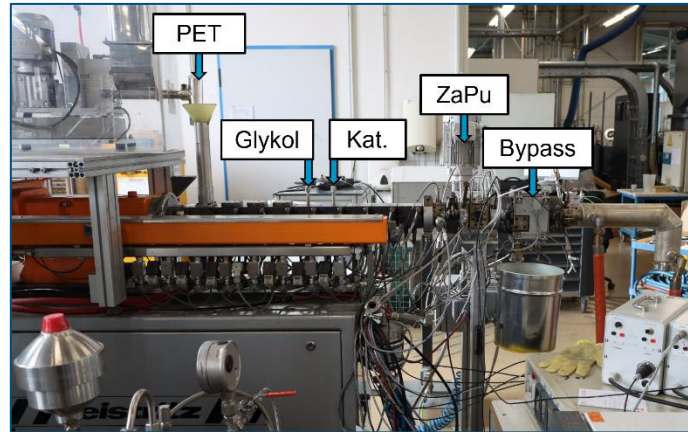


Abbildung 10: Anlagenaufbau der durchgeführten Extrusionsversuche auf der ZSE 18 HPe - 45D.

Komponentenauswahl für Extrusionsversuche im Labormaßstab:

Innerhalb der Extrusionsversuche im Labormaßstab wurden zwei Glykole und zwei Katalysatoren variiert, um einen Einfluss der verwendeten Komponenten auf den Abbauprozess im kontinuierlichen Verfahren zu untersuchen. Die Auswahl dieser Komponenten erfolgte durch die erzielten Ergebnisse aus den Laborbatchversuchen (vgl. Kapitel 2.3, 2.4 und 2.5) und im engen Austausch mit dem projektbegleitenden Ausschuss, indem unter anderem Materialhersteller, Polymerverarbeiter und Klebstoffhersteller vertreten waren. Als Glykole wurden EG und PEG300 und als Katalysatoren $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und TBD für die Versuche ausgewählt. Die Glykole EG und PEG300 bilden für die Versuche bezogen auf die Länge des Moleküls ($\text{EG} < \text{PEG300}$) ein großes Spektrum ab.

Versuchsplan für Extrusionsversuche im Labormaßstab:

Neben der Variation der Komponenten wurde der Einfluss der Prozessparameter auf den Umsatz untersucht. Hierfür wurde ein voll faktorieller 2k-Versuchsplan erstellt (vgl. Abbildung 11).

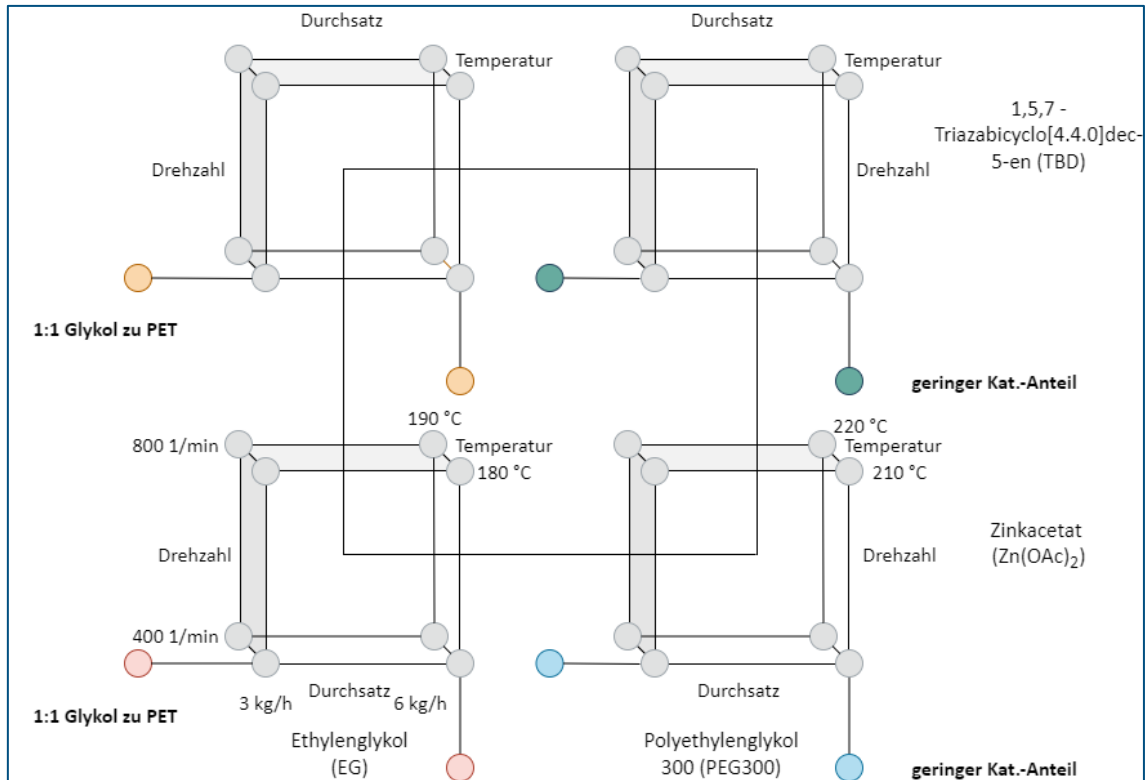


Abbildung 11: Versuchsplan für die Extrusionsversuche im Labormaßstab.

Der Versuchsplan beinhaltet folgende Variationen:

- Durchsatz (ca. 3 kg/h und 6 kg/h)
- Drehzahl (400 1/min und 600 1/min)
- Temperatur ab Glykolzugabe (180 °C, 190 °C, 210 °C und 220 °C)
- Glykol zu PET-Verhältnis (w:w) (1:1, 2:1)
- Katalysatoranteil (Standard und geringer Kat.-Anteil)
- Komponenten (EG, PEG300, Zn(OAc)₂ und TBD)

Eine tabellarische Darstellung des Versuchsplans kann dem Anhang (vgl. Kapitel 6) entnommen werden. Die gewählten Prozessparameter orientieren sich teilweise an den entwickelten Synthesebedingungen im Laborbatchverfahren.

Temperaturführung über Extrusionslinie:

Ein wichtiger Aspekt bei der Durchführung von Extrusionsversuchen ist die Temperaturführung über die Extrusionslinie. Der Extruder besteht aus mehreren Gehäusen, welche je nach Bedarf unterschiedlich temperiert werden können. In den Extrusionsversuchen wurde in Schmelze gearbeitet. Dadurch musste das zudosierte PET-Regnanulat zunächst aufgeschmolzen werden. Der Schmelzbereich von PET liegt bei ca. 255 °C [14]. Dementsprechend wurde ab dem gekühlten Einzug die Gehäusetemperatur auf 250 bzw. 230 °C

erhöht. Während der Versuche konnte festgestellt werden, dass das erste Gehäuse keine Temperatur von 250 °C erreicht, weshalb nachfolgend 230 °C eingestellt wurde. Diese wurde bis Gehäuse 4 konstant gehalten, um ein Aufschmelzen des PET-Regranulats zu bewirken. Ab Gehäuse 5 (Einspritzung Glykol) wurde die Temperatur reduziert. Hierbei konnte während der Versuche festgestellt werden, dass die Temperatur auf den Glykoltyp abgestimmt werden muss. Während der Versuche zeigte sich für EG eine konstante Temperatur von 180 °C und bei PEG300 von 210 °C als zielführend. Eine Erhöhung der Gehäusetemperatur bei den Versuchen mit EG führte zu einer erhöhten Dampfbildung und somit gegebenenfalls zu einer Hemmung der Reaktion. Eine Reduzierung der Gehäusetemperatur in den Versuchen mit PEG300 führte zu einem instabilen Prozess durch die Erhöhung der Viskosität des Reaktionsprodukts und zu Druckschwankungen innerhalb des Prozesses. In den Versuchen mit EG als Glykol wurde zunächst das Gehäuse 5 auf 190 °C und nachfolgend das Gehäuse 6 (Einspritzung Katalysator) auf die Zieltemperatur von 180 °C reduziert. Diese Zwischenstufe wurde gewählt, da eine direkte Reduzierung auf die Zieltemperatur ein Einfrieren der PET-Schmelze verursachen hätte können. Bei dem Glykol PEG300 konnte direkt in Gehäuse 5 auf die Zieltemperatur von 210 °C reduziert werden. Die gewählten Temperaturen wurden für EG bis einschließlich Gehäuse 9 konstant eingestellt und anschließend bis zum Rohrstück im Bereich von 200 °C gehalten. Bei PEG300 erfolgte ab der Zahnradpumpe eine stufenweise Erhöhung auf 240 °C bis zum Rohrstück. Diese Temperaturen wurden zum Erzeugen eines stabilen Prozesses gewählt.

Das Druck- und Temperaturverhalten über die Extrusionslinie wurde mithilfe von mehreren Messsensoren überprüft. Die Aufnahme der Verweilzeit mittels einer Stoppuhr wurde erprobt, konnte jedoch keine verlässlichen Daten liefern. Das Problem war die Inhomogenität der Viskosität innerhalb des Prozesses. Die Viskosität der Reaktionsprodukte schwankte bereits innerhalb des Prozesses von hochviskos zu niederviskos. Als mögliche Ursache wird die zu kurze Verfahrenslänge und damit einhergehend die zu kurze Verweilzeit vermutet.

Optischer Vergleich der Reaktionsprodukte:

Abbildung 12 zeigt zwei Varianten von Reaktionsprodukten, welche innerhalb der Extrusionsversuche im Labormaßstab hergestellt wurden.



Abbildung 12: Hergestellte Reaktionsprodukte aus den Extrusionsversuchen im Labormaßstab mit EG/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (links) und PEG300/TBD (rechts).

Die Farbgebung der Reaktionsprodukte kann auf das verwendete PET-Regranulat zurückgeführt werden. Dieses wurde aus bedruckten Folienfraktionen hergestellt. Des Weiteren konnte bei den abgekühlten Reaktionsprodukten teilweise die Bildung von Phasen festgestellt werden. Besonders die Reaktionsprodukte mit EG (Abbildung 12, links) zeigten eine Mehrphasenbildung. Die untere Phase war bei Raumtemperatur bei allen Proben hochviskos mit ungleichmäßigen Partikeln. Für die Mehrphasenbildung werden unterschiedliche Ursachen vermutet. Ein ungleichmäßiger Abbau im Extrusionsprozess oder Rückstände von Glykol aus dem Abbauprozess können mögliche Ursachen dafür sein. Durch die Inhomogenität der hergestellten Reaktionsprodukte ist eine Weiterverarbeitung erschwert.

Bewertung des Abbauprozesses der Reaktionsprodukte:

Die hergestellten Reaktionsprodukte wurden mittels GPC untersucht. Die GPC-Analysen wurden wie in Kapitel 2.3 beschrieben durchgeführt. Zu Beginn erfolgte die Messung der Molmassenverteilung mit dem Laufmittel THF. Es wurden sowohl die einzelnen Phasen der Reaktionsprodukte als auch eine Mischung der Phasen gemessen. Während den Messungen konnte jedoch festgestellt werden, dass sich nicht alle Bestandteile der Reaktionsprodukte in THF lösen. Es wird vermutet, dass hochmolekulare Rückstände ungelöst in der GPC-Probe vorlagen. An den bereits gemischten Reaktionsprodukten (Mischung der Phasen) wurden mit HFIP als Laufmittel Wiederholungsmessungen durchgeführt. HFIP ist ein Lösemittel für PET und gewährleistet das Lösen von möglichen höhermolekularen Bestandteilen in den Reaktionsprodukten. Die Tabelle 6 in Kapitel 2.3 zeigt

den deutlichen Einfluss des Laufmittels auf die erlangten GPC-Messdaten. Die GPC-Messungen zeigten, dass noch hochmolekulare Bestandteile in den Reaktionsprodukten vorhanden waren. Daraus resultierend werden nachfolgend ausschließlich die Messwerte mit HFIP bewertet. Als Referenzgröße wird M_n angegeben. Ziel war es dabei, zunächst ein M_n zu erlangen, welches im Molmassenbereich zwischen 500 bis 5.000 g/mol liegt. Die folgenden Diagramme stellen M_n im Vergleich zu den variierten Parametern (Durchsatz, Drehzahl, Temperatur, Glykol- und Katalysatoranteil) dar. Aufgrund des voll faktoriellen Versuchsplans und die teilweise Veränderung von mehreren Parametern können nicht alle Versuchspunkte direkt miteinander verglichen werden. Die Diagramme zeigen die Versuchspunkte bei geringem (ca. 3 kg/h) und hohem (ca. 6 kg/h) Durchsatz, welche untereinander verglichen werden können. Der Einfluss des Durchsatzes ist bei allen Diagrammen als Anhaltspunkt angegeben.

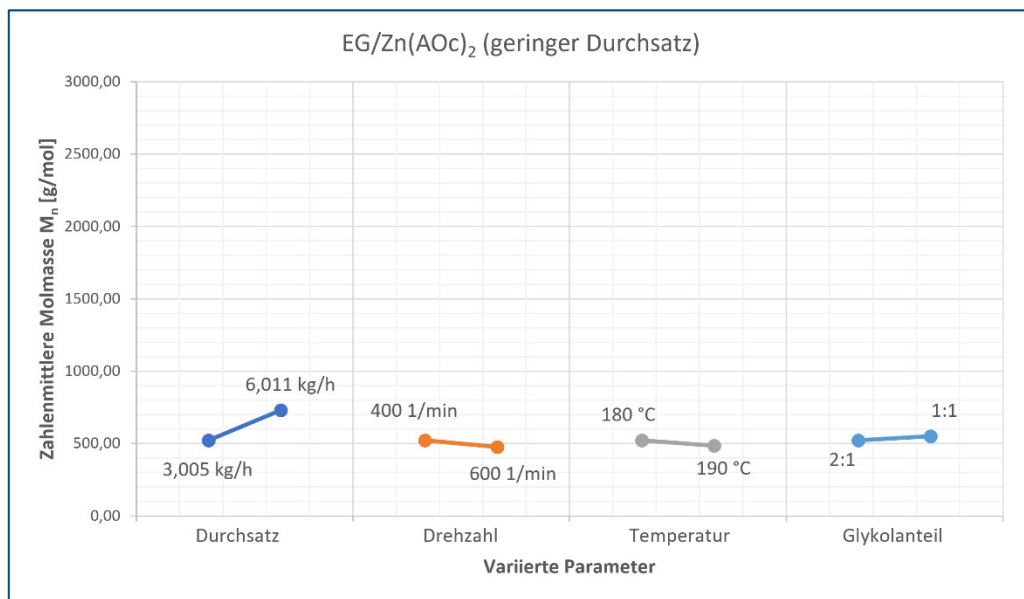


Abbildung 13: Abhängigkeit der varierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und $Zn(OAc)_2$ bei geringem Durchsatz.

Die Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der varierten Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Glykolanteil bei der Kombination von EG und $Zn(OAc)_2$. Die Parameter Drehzahl, Temperatur und Glykolanteil wurden bei einem geringen Durchsatz von etwa 3 kg/h variiert. Die dargestellten Ergebnisse zeigen, dass ein geringerer Durchsatz eine Verringerung von M_n bewirkt. Eine Ursache hierfür kann die Erhöhung der Verweil-

zeit durch einen geringeren Durchsatz sein. Das Material hat länger Zeit die Extrusionslinie durchzulaufen, wodurch die Reaktionszeit des Abbauprozesses verlängert wird. Die variierten Parameter Drehzahl, Temperatur und Glykolanteil zeigen keinen eindeutigen Einfluss auf M_n und damit auf den Abbauprozess von PET.

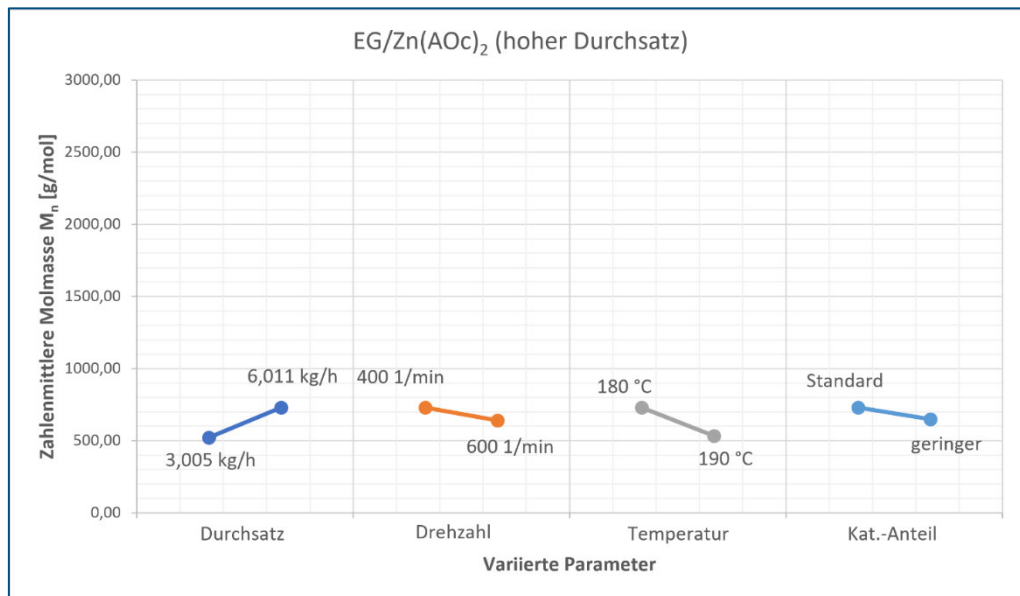


Abbildung 14: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und $Zn(OAc)_2$ bei hohem Durchsatz.

Die M_n in Abhängigkeit der Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Katalysatoranteil für die Kombination von EG und $Zn(OAc)_2$ bei höherem Durchsatz (ca. 6 kg/h) ist in Abbildung 14 dargestellt. Der Einfluss des Durchsatzes wurde bereits im vorherigen Diagramm (vgl. Abbildung 13) diskutiert. Die Abbildung 14 zeigt, dass bei den gegebenen Einstellungen eine Erhöhung der Temperatur von 180 °C auf 190 °C eine Verringerung von M_n und somit eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit zur Beschleunigung des Abbauprozesses bewirkt hat. Die variierten Parameter Drehzahl und der Katalysatoranteil zeigen einen geringen Einfluss auf den M_n und damit auf den Abbauprozess von PET.

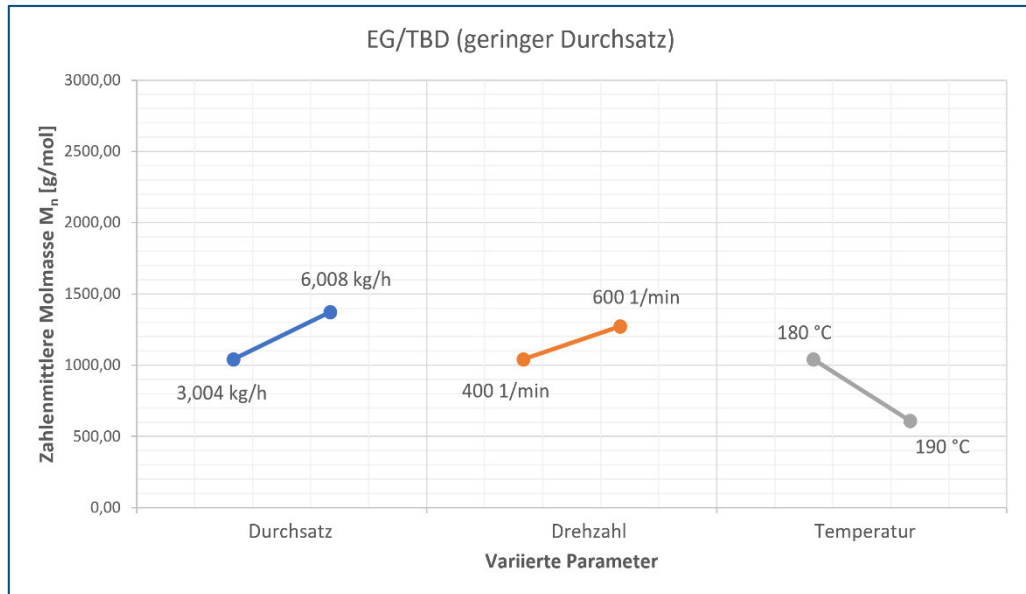


Abbildung 15: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und TBD bei geringem Durchsatz.

Das Diagramm in Abbildung 15 stellt die Abhängigkeit von M_n zu den variierten Parametern Durchsatz, Drehzahl und Temperatur für die Kombination von EG und TBD bei dem geringeren Durchsatz dar. Die Variation des Glykolanteils kann bei dieser Kombination der Komponenten nicht verglichen werden, da hier Unterschiede zum Referenzpunkt bei dem eingestellten Durchsatz bestanden. Es kann gezeigt werden, dass alle drei variierten Parameter einen Einfluss auf M_n und somit gegebenenfalls auf den Abbau von PET haben. Ein geringerer Durchsatz, eine geringere Drehzahl und eine erhöhte Temperatur bewirkten eine Verringerung von M_n .

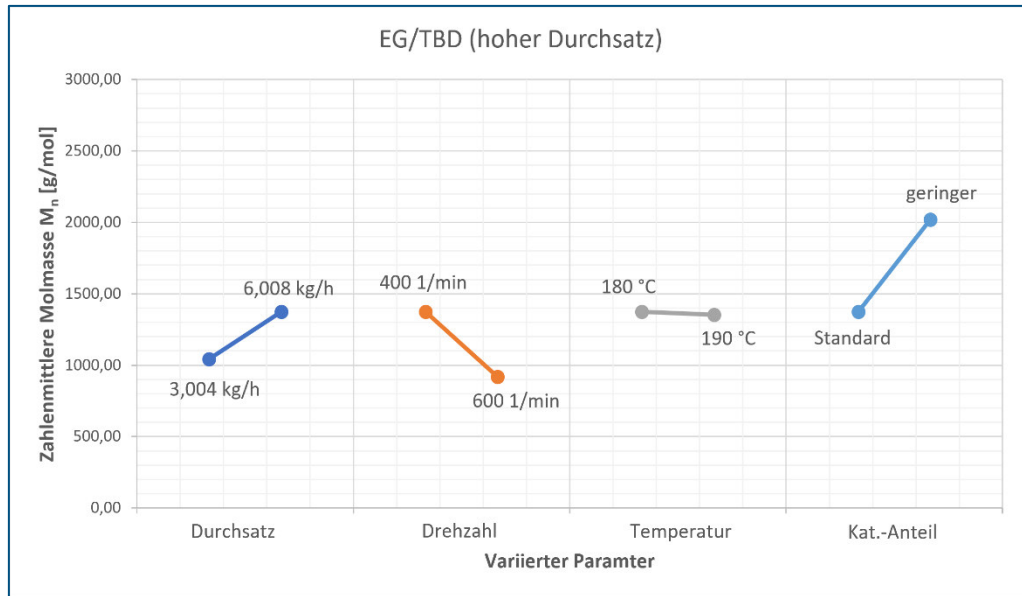


Abbildung 16: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und TBD bei hohem Durchsatz.

Die Abbildung 16 zeigt die Abhängigkeit der variierten Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Katalysatoranteil bei der Kombination von EG und TBD. Die Parametern Drehzahl, Temperatur und Katalysatoranteil wurden bei einem hohen Durchsatz variiert. Der Einfluss des Durchsatzes wurde bereits im vorherigen Diagramm diskutiert. Bei der Kombination von EG und TBD zeigt die Drehzahl und der Katalysatoranteil einen Einfluss auf M_n des Reaktionsprodukts. Eine Drehzahl von 600 1/min erzeugt im Vergleich zu einer Drehzahl von 400 1/min eine Verringerung von M_n . Der Standardkatalysatoranteil erzeugt im Vergleich zu einem geringeren Katalysatoranteil ein kleineres M_n . Hier liegt die Vermutung nahe, dass ein höherer Katalysatoranteil zur Beschleunigung der Reaktion führt und somit zu einem höheren Abbau bei sonst gleichbleibenden Parametern. Die Temperatur zeigt bei dieser Kombination keinen Einfluss auf M_n .

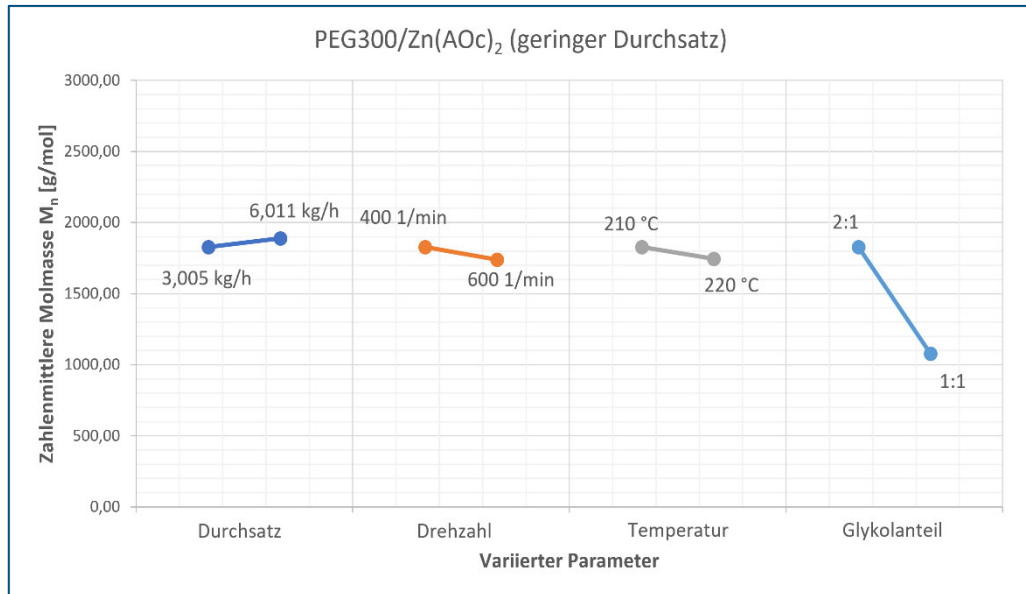


Abbildung 17: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und Zn(OAc)₂ bei geringem Durchsatz.

Das Diagramm in Abbildung 17 stellt die Abhängigkeit von M_n zu den variierten Parametern Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Glykolanteil für die Kombination von PEG300 und Zn(OAc)₂ bei geringem Durchsatz dar. Der Glykolanteil zeigt einen relativ hohen Einfluss auf das gemessene M_n. Ein Anteil von 1:1 von Glykol und PET bewirkt hierbei ein kleineres M_n als ein 2:1-Verhältnis. Die variierten Parameter Durchsatz, Drehzahl und Temperatur zeigen bei dieser Kombination von Komponenten keinen eindeutigen Einfluss auf M_n und damit auf den Abbauprozess von PET.

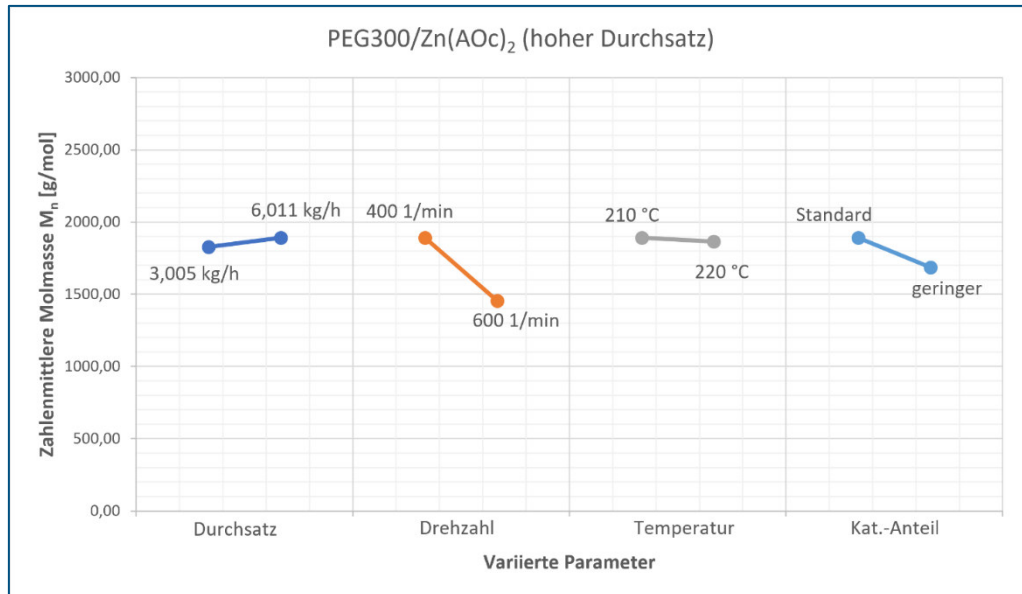


Abbildung 18: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und $Zn(OAc)_2$ bei hohem Durchsatz.

Die M_n in Abhängigkeit der Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Katalysatoranteil für die Kombination von PEG300 und $Zn(OAc)_2$ bei hohem Durchsatz ist in Abbildung 18 dargestellt. Die Auswirkungen des Durchsatzes auf M_n wurden im vorherigen Abschnitt diskutiert. Bei der Erhöhung der Drehzahl von 400 1/min auf 600 1/min ist eine Reduzierung von M_n feststellbar. Gegenteilig zu den Ergebnissen in Abbildung 16 zeigt der Standardkatalysatoranteil bei der Kombination von PEG300 und $Zn(OAc)_2$ ein höheres M_n als der geringere Katalysatoranteil. Die Temperatur zeigt keinen Einfluss auf M_n und damit gegebenenfalls auf den Abbauprozess von PET.

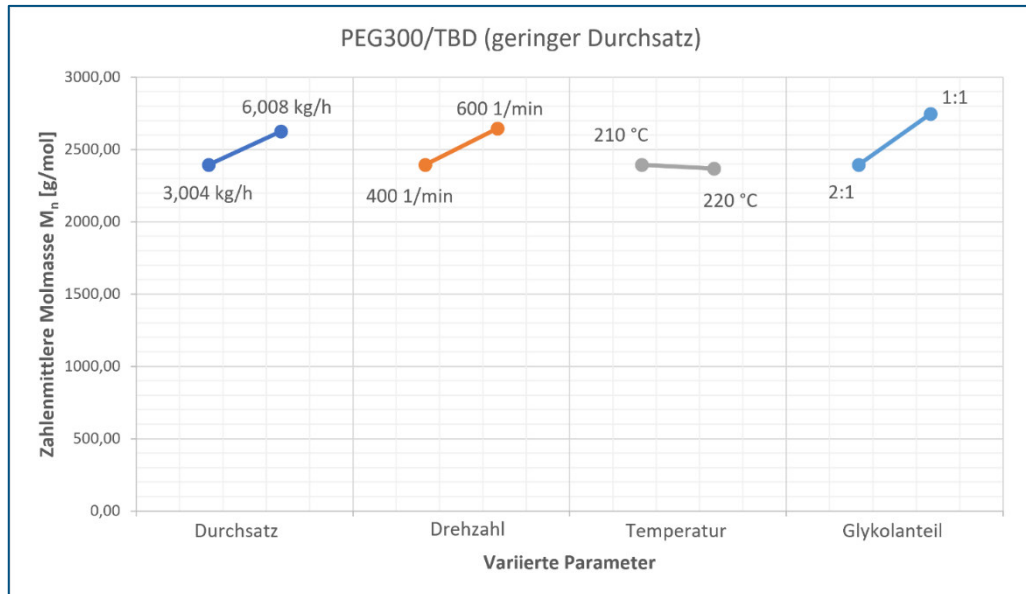


Abbildung 19: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und TBD bei geringem Durchsatz.

Der Einfluss der variierten Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur und Glykolanteil auf M_n bei der Kombination von PEG300 und TBD bei geringem Durchsatz ist in Abbildung 19 dargestellt. Der Durchsatz zeigt ein vergleichbares Verhalten zu den vorherigen Diagrammen. Mit einem geringeren Durchsatz ist ein etwas geringeres M_n feststellbar. Eine geringere Drehzahl und ein höherer Glykolanteil bewirkt eine Verringerung von M_n . Durch einen höheren Glykolanteil kann die ursprüngliche Gleichgewichtsreaktion durch den höheren Eduktanteil auf die Seite des Produkts verschoben werden. Die Temperatur zeigt in diesem Fall keinen Einfluss auf M_n und dadurch gegebenenfalls auf das Abbauverhalten.

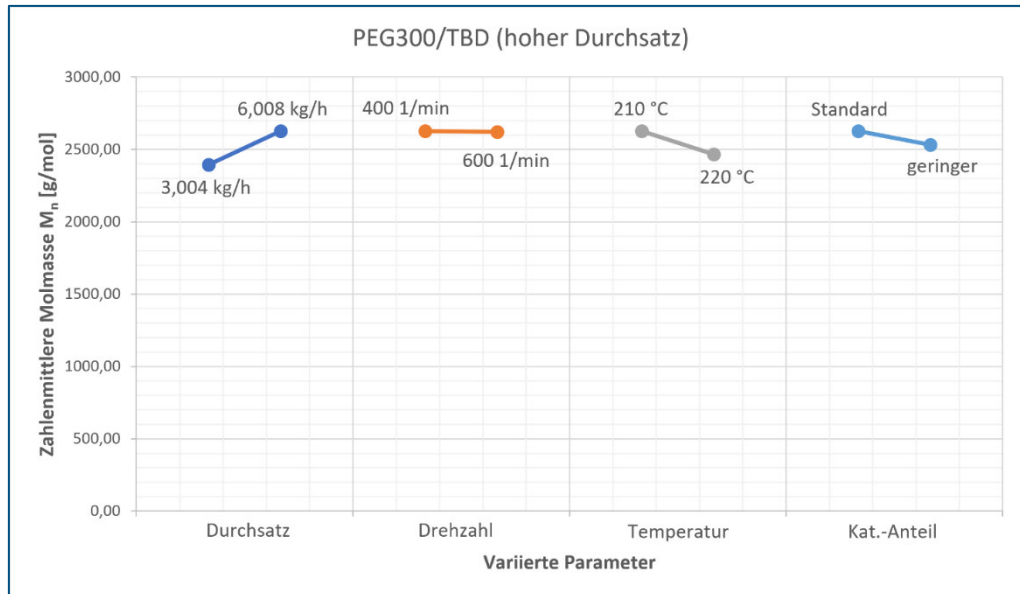


Abbildung 20: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und TBD bei hohem Durchsatz.

Der Vergleich der Parametereinstellungen von PEG300 und TBD bei einem hohen Durchsatz zeigt einen geringen Einfluss der Temperatur und des Katalysatoranteils (vgl. Abbildung 20). Bei einer höheren Temperatur und einem geringeren Katalysatoranteil ist ein kleineres M_n feststellbar. Die Drehzahl zeigt in diesem Fall keinen Einfluss auf M_n .

Die dargestellten GPC-Auswertungen haben gezeigt, dass bei fast allen Kombinationen der Komponenten ein geringerer Durchsatz zu einem niedrigerem M_n (Ausnahme: PEG300/ $Zn(OAc)_2$ kein eindeutiger Einfluss) führte als ein höherer Durchsatz. Eine Variation der Drehzahl bewirkte bei den Materialien keine konstanten Abhängigkeiten. Es konnten sowohl mit höherer als auch niedrigerer Drehzahl ein geringes M_n erlangt werden. Dies zeigte sich ebenfalls bei den Parametern Glykol- und Katalysatoranteil. Die Temperatur zeigte bei mehreren Versuchspunkten einen geringen oder keinen eindeutigen Einfluss auf M_n . Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass der Katalysator $Zn(OAc)_2$ im Vergleich zu TBD ein geringeres M_n sowohl bei den Versuchen mit EG als auch mit PEG300 hervorrufen hat.

Mithilfe der kontinuierlichen Versuche auf einem Extruder im Labormaßstab konnten erste Erfahrungen gesammelt werden. Es konnten bereits erste Reaktionsprodukte hergestellt und analysiert werden. Dies zeigt die generelle Machbarkeit des kontinuierli-

chen Recyclings auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder. Die erlangten Erkenntnisse sind die Planung der Scale-Up Versuche in Arbeitspaket 8 (vgl. Kapitel 2.8) eingeflossen.

2.8 Arbeitspaket 8: Up-Scaling und erste Optimierungsschleife

Das Arbeitspaket 8 beinhaltet die Hochskalierung der Extrusionsversuche aus Arbeitspaket 7. Innerhalb des Arbeitspakets sollten höhere Durchsätze und größere Mengen an Reaktionsprodukten zur Erprobung in Klebstoffformulierungen produziert werden.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Resultierend aus den ersten Erkenntnissen zu dem kontinuierlichen chemischen Recycling auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder im Labormaßstab wurden Versuche auf einem größeren Extrudermodell geplant und durchgeführt. Die Erkenntnisse aus vorherigen Versuchen wurden zur Optimierung des Prozesses genutzt. Wichtige Faktoren bei der Umsetzung der hochskalierten Extrusionsversuche waren die Umsetzung der zuvor festgelegten Ex-Schutz-Maßnahmen und die Anpassung dieser an den gegebenen Extrusionsprozess. Des Weiteren wurde die Extrusionslinie durch die Extruderlänge und den Einsatz eines statischen Mixers verlängert, um eine Erhöhung der Verweilzeit zu erlangen. Der Versuchsplan mit Variation der Prozessparameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur, Glykol- und Katalysatoranteil wurde an den vorherigen Versuchen orientiert. Es wurden zusätzliche Inline-Messsysteme zur Erfassung der Verweilzeit und der Veränderung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte genutzt.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die hochskalierten Versuche wurden auf einer ZSK Mc18 von der Firma Coperion GmbH geplant und durchgeführt. Zu Beginn des Arbeitspakets wurde ein Versuchsanlagenkonzept erstellt. Das Versuchsanlagenkonzept wurde in Hinblick auf die erlangten Erkenntnisse aus Arbeitspaket 7 (vgl. Kapitel 2.7) optimiert. Eine Prinzipskizze des geplanten und umgesetzten Anlagenaufbaus kann der Abbildung 21 entnommen werden.

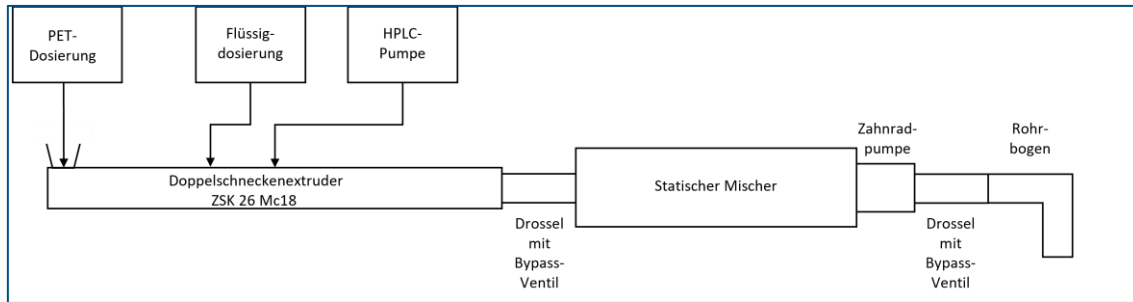


Abbildung 21: Prinzipskizze des Anlagenaufbaus für die hochskalierten Extrusionsversuche.

Die Dosierung des PET-Regranulats erfolgte gravimetrisch mithilfe eines Dosierers DDW-MD5-FW40/3-50 ISC von der Firma Kubota Brabender Technologie GmbH. Das Glykol wurde über eine Flüssigdosierung V25R-FFDW-MD3-DZP-6-EH von der Firma Kubota Brabender Technologie GmbH dem Prozess hinzugegeben. Die Zugabe des Katalysators erfolgte über eine HPLC-Pumpe P 4.1 S mit 50 ml Pumpenkopf der Firma KNAUER Wissenschaftliche Geräte GmbH, nachdem dieser in Glykol gelöst worden ist. Die Katalysatoren wurden bei den hochskalierten Versuchen in EG gelöst und nachfolgend erwärmt und mithilfe eines Taumelrollmischers RM10 CAT 10-70 von der Firma Axon Labortechnik GmbH gemischt. Als Extruder wurde der gleichläufige Doppelschneckenextruder ZSK 26 Mc18 verwendet. Zur Verlängerung der Extrusionsstrecke wurde ein L/D-Verhältnis von 60 gewählt. Eine weitere Methode zur Verlängerung der Strecke und damit der Verweilzeit der Reaktionsprodukte war die Verwendung von zwei statischen Mixern „Kühlmischer P1“ der Firma Promix Solutions AG. Diese wurden nach dem Extruder platziert. Der statische Mischer sollte durch seine integrierten Streben eine zusätzliche Mischwirkung und Verweilzeitverlängerung der Reaktionsprodukte bewirken. Nachgelagert an den statischen Mischer wurde zur Druckkontrolle und zum Erreichen eines Gegendrucks eine Zahnradpumpe CX 22 / 6 cinox® der Firma MAAG GmbH verwendet. Die Probenentnahme erfolgte wie bereits bei den vorherigen Versuchen über eine Drossel mit Bypass-Ventil nach der Zahnradpumpe. Zusätzlich wurde bei diesen Versuchen eine Drossel mit Bypass-Ventil zum Spülen der Anlage direkt nach dem Extruder platziert. Erfolgte keine Probenentnahme während der Versuche wurden die Reaktionsprodukte durch einen Rohrbogen in einen Behälter gesammelt.

Die Schneckenkonfiguration für die hochskalierten Extrusionsversuche orientierte sich an die Konfiguration der Laborextrusionsversuche und kann Kapitel 2.6 entnommen werden. Es wurden Schneckenelemente von der ZSK 26 Mc18 verwendet, welche sich

an den verwendeten Schneckenelemente der ZSE 18 HPe – 45D orientieren bzw. ähnliche Effekte hervorrufen sollen. Die Zudosierung des Glykols erfolgte in Gehäuse 6 und der gelöste Katalysator wurde in Gehäuse 8 dem Prozess hinzugegeben.

Die Erstellung des Anlagenkonzepts beinhaltet auch die Berücksichtigung der in Arbeitspaket 2 (vgl. Kapitel 2.2) festgelegten Ex-Schutz-Maßnahmen. Wie bei den vorherigen Extrusionsversuchen wurde das Innere des Extruders durch den Haupteinzug mit Stickstoff überlagert. Es wurde sichergestellt, dass der Extruder geerdet ist. Die Dosierung für das PET-Regranulat und den Katalysator wurden eingehaust und ebenfalls mit Stickstoff überlagert. Es erfolgte eine Abschirmung der Glykoldosierung von der restlichen Extrusionslinie, um das Explosionsrisiko zu minimieren. Des Weiteren wurden flachdichtende Graphitdichtungen ab Gehäuse 5 eingesetzt, um die Gehäuse abzudichten und somit das Risiko des Austretens von Gefahrstoffen zu reduzieren. Im Falle von austretendem Dampf während des Extrusionsprozesses wurden Punktabsaugungen an den Drosseln und dem Rohrbogen zum Abtransport platziert. Zusätzlich wurden als Optimierung im Vergleich zu den Laborextrusionsversuchen noch zwei Auffangbehälter an die Punktabsaugungen angeschlossen. Durch die Auffangbehälter wurde die entstehende Flüssigkeit aus dem kondensierten Dampf aufgefangen, um eine Verunreinigung der Absauganlagen zu verhindern.

Das Anlagenkonzept wurde nachfolgend für die hochskalierten Extrusionsversuche umgesetzt. In Abbildung 22 ist der beschriftete Versuchsaufbau auf der ZSK 26 Mc18 dargestellt.

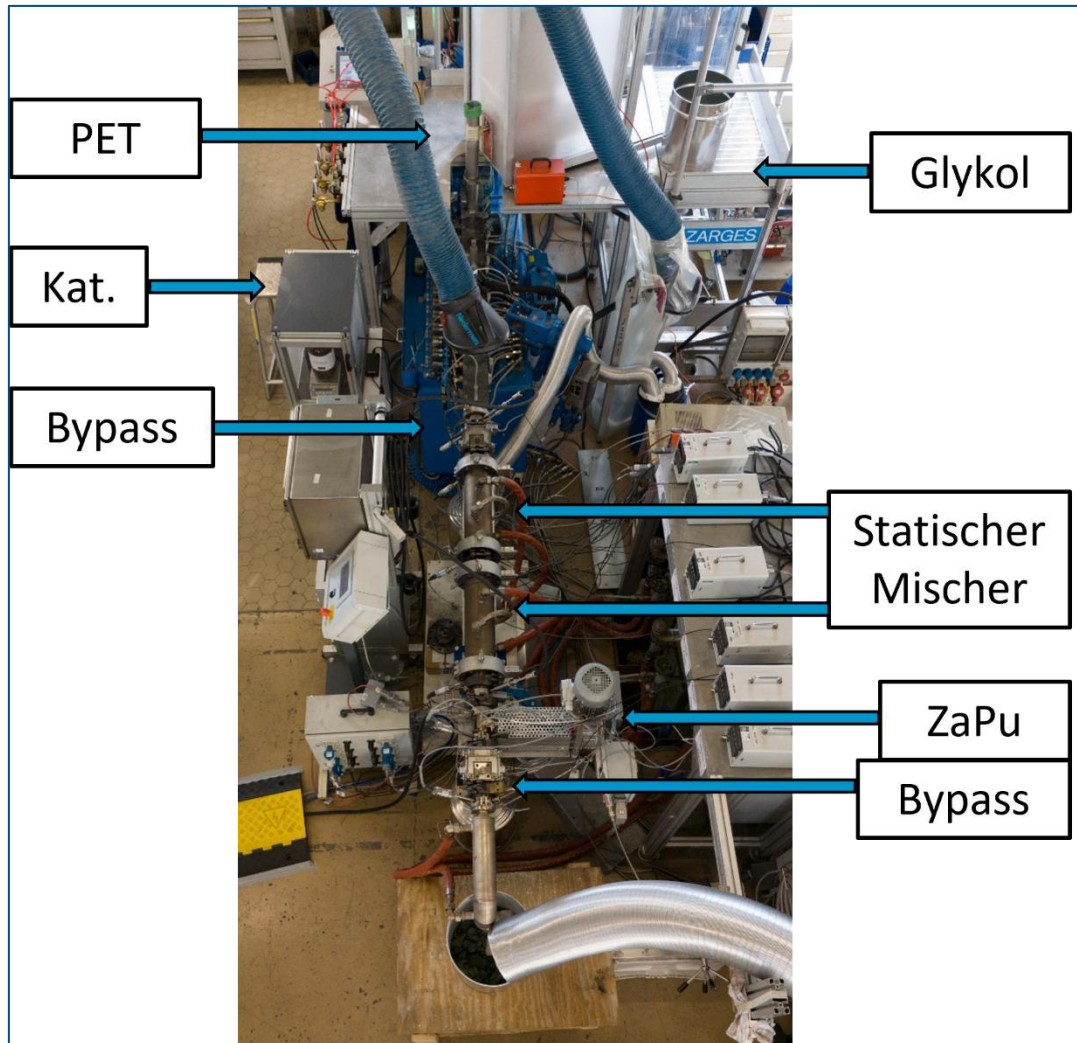


Abbildung 22: Anlagenaufbau der durchgeführten Extrusionsversuche auf der ZSK 26 Mc18.

Versuchsplan für hochskalierten Extrusionsversuche:

Innerhalb der hochskalierten Extrusionsversuche wurden ebenfalls die Komponenten und Parametereinstellungen variiert. Es wurde für eine bessere Vergleichbarkeit der Parametervariationen ein einfaktorier Versuchsplan bzw. Sternplan ausgewählt (vgl. Abbildung 23).

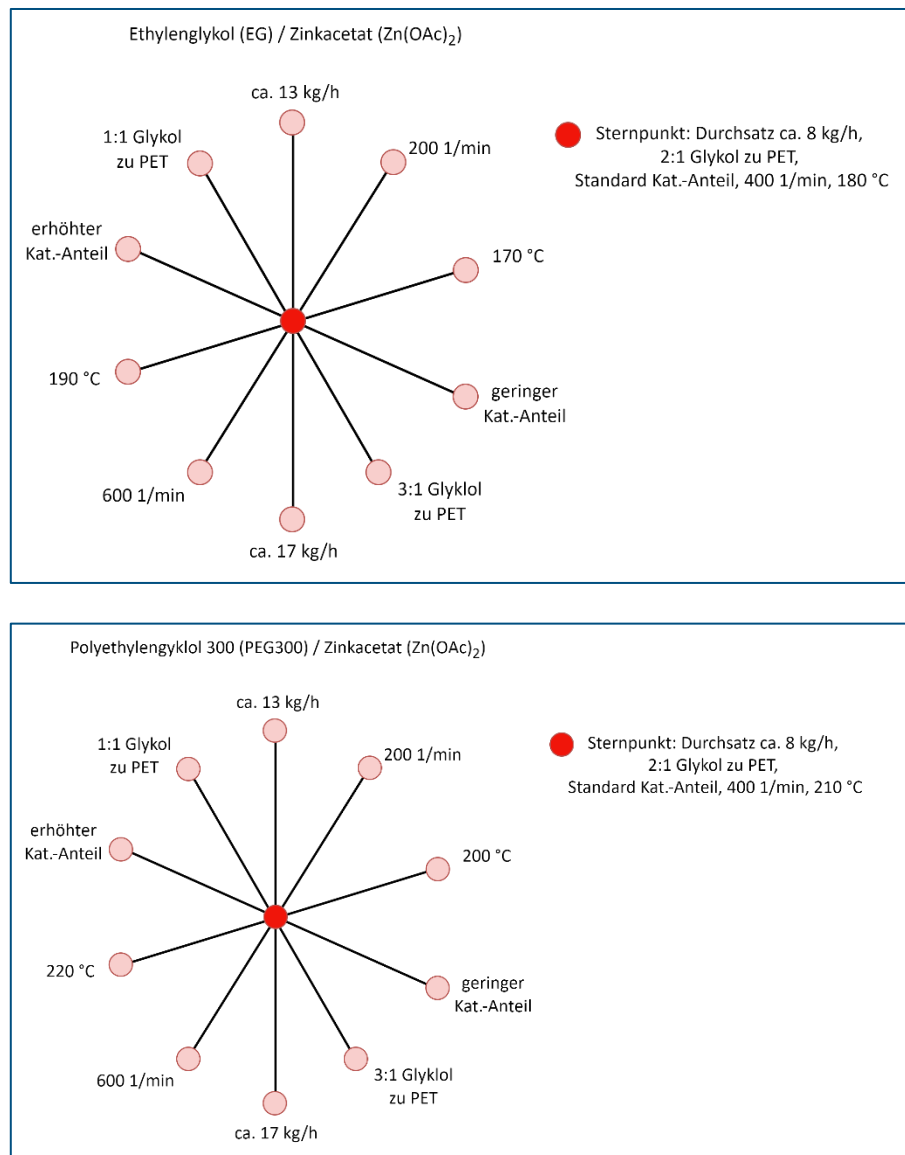


Abbildung 23: Versuchsplan für die hochskalierten Extrusionsversuche mit EG/Zn(OAc)₂ und PEG300/Zn(OAc)₂.

Der Versuchsplan beinhaltet folgende Variationen:

- Durchsatz (ca. 8 kg/h und 17 kg/h)
- Drehzahl (200 1/min, 400 1/min und 600 1/min)
- Temperatur ab Glykolzugabe (170 °C, 180 °C, 190 °C, 200 °C, 210 °C und 220 °C)
- Glykol zu PET-Verhältnis (w:w) (1:1, 2:1, 3:1)

- Katalysatoranteil (Standard, erhöhter, geringer Kat.-Anteil)
- Komponenten (EG, PEG 300 und Zn(OAc)₂)

Der Versuchsplan beinhalte ebenfalls folgende Zusatzpunkte:

- Variation von EG und PEG300 mit TBD als Katalysator (Einstellung gleich Sternpunkt)
- Kein Katalysator (Einstellung gleich Sternpunkt)

Eine tabellarische Darstellung des Versuchsplan kann dem Anhang (vgl. Kapitel 6) entnommen werden. Der Sternpunkt wurde nach den Erkenntnissen von Arbeitspaket 7 (vgl. Kapitel 2.7) erstellt. Als ein Haupteinflussfaktor auf den Abbau von PET innerhalb der Laborextrusionsversuche wurde der Durchsatz bestimmt. Dieser wurde nachfolgend auch als Ausgangspunkt für das Hochskalieren der Prozessparameter verwendet. Es wurde ein Skalierungsansatz nach Gleichung (2) [15] angewendet.

$$\frac{\dot{V}_y}{\dot{V}_x} = \left(\frac{D_y}{D_x} \right)^\chi \quad (2)$$

\dot{V}_y = Durchsatz der Produktionsmaschine (hier: ZSK 26 Mc18)

\dot{V}_x = Durchsatz der Versuchsmaschine (hier: ZSE 18 HPe – 45D)

D_y = Durchmesser der Produktionsmaschine (hier: 25,6 mm)

D_x = Durchmesser der Versuchsmaschine (hier: 18 mm)

χ = Scale-Up-Exponent mit Werten zwischen 2 und 3 (hier: 3) [15]

Dieser Ansatz wurde zur Berechnung der Durchsatzvariationen von ca. 8 kg/h und ca. 17 kg/h innerhalb der hochskalierten Extrusionsversuche verwendet. Der mittlere Durchsatz wurde aus dem Mittelwert der beiden Durchsätze errechnet.

Die anderen Parametereinstellungen, wie Drehzahl, Temperatur sowie Glykol- und Katalysatoranteil wurden von den Extrusionsversuchen im Labormaßstab übernommen und durch einen weiteren Wert ergänzt.

Während den Versuchen konnten aus technischen Gründen nicht alle geplanten Versuchspunkte umgesetzt werden. In der tabellarischen Darstellung des Versuchsplans (vgl. Kapitel 6) sind die durchgeführten Versuchspunkten markiert. Bei dem Versuchspunkt SV2 konnten durch technische Probleme keine Messdaten in Bezug auf NIR und Verweilzeit aufgenommen werden.

Temperaturführung über Extrusionslinie:

Die Temperaturführung über die Extrusionslinie orientierte sich an die Extrusionsversuche im Labormaßstab. Durch eine größeren Verfahrenslänge in Bezug auf Extruder und Nachfolgeeinrichtungen konnte eine präzisere Temperaturführung als zuvor erlangt werden. Nach dem gekühlten Einzug wurde die Gehäusetemperatur bis Gehäuse 3 stufenweise auf 250 °C erhöht, um das PET-Regranulat aufzuschmelzen. Im Anschluss erfolgte eine stufenweise Temperaturreduzierung von Gehäuse 4 bis Gehäuse 6. Ab der Einspritzung des Glykols in Gehäuse 6 wurde die Zieltemperatur von 180 °C bei den Versuchen mit EG und 210 °C bei den Versuchen mit PEG300 eingestellt. Diese Temperatur wurde konstant über den Extruder gehalten. Innerhalb der Nachfolgeneinrichtungen inkl. statische Mischer und Zahnradpumpe wurde die Temperatur nur leicht verändert, um eine Verlängerung der Reaktionszeit für den Abbauprozess zu bewirken. Das Rohrstück wurde bei den EG Versuchen auf 160 °C und bei den PEG300 Versuchen auf 190 °C eingestellt. Durch diese Temperaturen konnte ein stabiler Prozess erzeugt werden.

Das Druck- und Temperaturverhalten über die Extrusionslinie wurde mithilfe von mehreren Messensoren überprüft.

Optischer Vergleich der Reaktionsprodukte:

Innerhalb der hochskalierten Extrusionsversuche konnten, wie Abbildung 24 zeigt, Reaktionsprodukte hergestellt werden.



Abbildung 24: Hergestellte Reaktionsprodukte aus den hochskalierten Extrusionsversuche mit EG/Zn(OAc)₂ (links), getrennte Phasen mit EG/Zn(OAc)₂ (mitte) und PEG300/TBD (rechts).

Bei den Reaktionsprodukten aus den hochskalierten Versuchen konnte ein ähnliches optisches Verhalten, wie bei den Versuchen im Labormaßstab festgestellt werden. Die abgekühlten Reaktionsprodukte zeigten teilweise eine Mehrphasenbildung und eine hochviskose untere Phase. Die Mehrphasenbildung trat vermehrt bei den Reaktionsprodukten mit EG als Glykol auf.

Bewertung des Abbauprozesses der Reaktionsprodukte:

Die innerhalb der hochskalierten Extrusionsversuchen hergestellten Reaktionsprodukte sollten mittels GPC analysiert werden. Aufgrund von technischen Problemen des GPC-Messgerätes konnten in dem zur Verfügung stehenden Zeitraum keine Untersuchungen der Molmassenverteilung der Reaktionsprodukte durchgeführt werden. Dementsprechend können keine Aussagen zu dem Abbauprozess der Reaktionsprodukte aus den hochskalierten Versuchen mittels GPC getroffen werden.

Bewertung des Verweilzeitverhaltens der Reaktionsprodukte:

Die Verweilzeitmessung innerhalb der hochskalierten Versuche erfolgte sowohl spektroskopisch als auch optisch mittels Stoppuhr. Für die spektroskopischen Untersuchungen wurden ein Inline-Farbmessgerät InSpectro X UV/VIS-Spectrometer System der Firma ColVisTec AG mit zwei Reflexions-Sonden (Reflection Polymer Melt Probe, RPMP)

im Spektralbereich von Wellenlängenbereich 380 – 780 nm verwendet [16, 17]. Das Messgerät erfasst Änderungen der Farbwerte L^* , a^* und b^* durch Zugabe von Tracern in den Prozess [16]. Die Sonden wurden an zwei Positionen in den Extrusionsprozess integriert. Um den Verlauf der Verweilzeit im Extruder erfassen zu können wurde die erste Position der Sonde direkt nach dem Extruder gewählt. Die zweite Sonde wurde nach dem statischen Mischer und vor der Zahnradpumpe positioniert. Diese Position befindet sich nah an der Probenentnahme und ermöglicht somit eine möglichst nahe Betrachtung der Verweilzeit bis zum hergestellten Reaktionsprodukt. Die optische Messung mittels Stoppuhr erfolgte direkt an der Entnahmestelle der Reaktionsprodukte. Als Tracer wurde das Masterbatch LIFOCOLOR-SCHWARZ PBLXA-30 EST von der Firma LIFOCOLOR Farben GmbH & Co. KG verwendet. Innerhalb der Versuche stellte sich die Masterbatchzugabe von 4 g als zielführend heraus, um einen Effekt mittels Sonde sowie optisch zu erlangen. Sowohl bei den spektroskopischen als auch optischen Messungen wurden von den Sternpunkten SV1, SV13, SV14 und SV26 dreifach Bestimmungen durchgeführt. Bei den anderen Versuchspunkten wurden Einfachbestimmungen durchgeführt.

Es konnte während des Extrusionsprozesses Schwierigkeiten bei der Erfassung der Messdaten mittels spektroskopischer Messung festgestellt werden. Es konnten teilweise keine verwertbaren Messdaten generiert werden, da die Sonden kein eindeutiges Messsignal erfassen konnte bzw. die Farbwerte nicht mehr auf den Ursprungswert gesunken sind. In Abbildung 25 sind beide Szenarien exemplarisch dargestellt. Die dargestellten dL^* -Werte wurden für eine verständlichere Darstellung positiv umgerechnet.

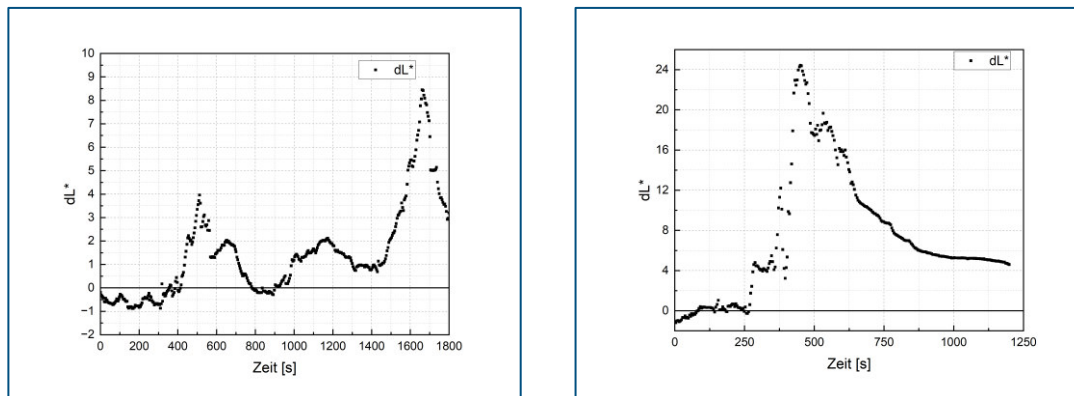


Abbildung 25: Beispielmessungen der Verweilzeit (dL^* = Differenz der gegebenen Helligkeit zum gesetzten Standard) für Messungen mit nicht eindeutigen Messsignal (links) und nicht Erreichen des Ursprungswerts (rechts).

Des Weiteren konnten schon während den Messungen festgestellt werden, dass die Sonden zu einem späteren Zeitpunkt ein Messsignal erlangt haben, als bei den optischen Messungen feststellbar war. Mögliche Ursachen für dieses Verhalten bei den spektroskopischen Untersuchungen können zu einem das veränderte Strömungsverhalten der Schmelze von Rand zur Mitte im Zylinder sein. Die Sonden wurden ca. 4 mm in den Zylinder (\varnothing 19 mm) eingeschraubt und konnten somit nur Veränderungen in der Nähe des Zylinderrandes aufnehmen. Eine weitere Ursache kann die mögliche Zersetzung des Masterbatch während des chemischen Abbauprozesses sein. Die verwendeten Inhaltsstoffe können mit den verwendeten Chemikalien ebenfalls reagieren und sich zersetzen, wodurch eine Veränderung der Farbpigmente und somit der erlangten Messdaten auftreten kann. Innerhalb dieses Forschungsprojekts konnte die Ursache nicht final erfasst werden. Eine Untersuchung und Optimierung der spektroskopischen Verweilzeitmessungen ist innerhalb von Nachfolgeprojekten geplant. Für die weitere Auswertung und Beurteilung der Verweilzeit im hochskalierten Extrusionsprozess wurden die erlangten Messdaten aus den optischen Messungen mittels Stoppuhr untersucht.

Innerhalb der optischen Stoppuhrmessungen wurde der Beginn der Verweilzeit (Erste Verfärbung des Reaktionsproduktes) und das Ende der Verweilzeit (Übergang auf die Ursprungsfarbe) gemessen. Eine optische Messung kann durch die während den Versuchen entstehenden Dämpfe und schwierige Einschätzung des Farbübergangs ebenfalls fehlerbehaftet sein. Dies muss bei der durchgeführten Auswertung beachtet werden. Im Folgenden wird der Beginn der Verweilzeit für die eingestellten Parametereinstellungen

dargestellt. Wie bereits zuvor erläutert wurden bei den Sternpunkten dreifach Bestimmungen durchgeführt. Von diesen Messpunkten wurde der Mittelwert gebildet. Für diese Sternpunkte lag die Standardabweichung für den Beginn der Verweilzeit im Bereich von 4 - 19 s.

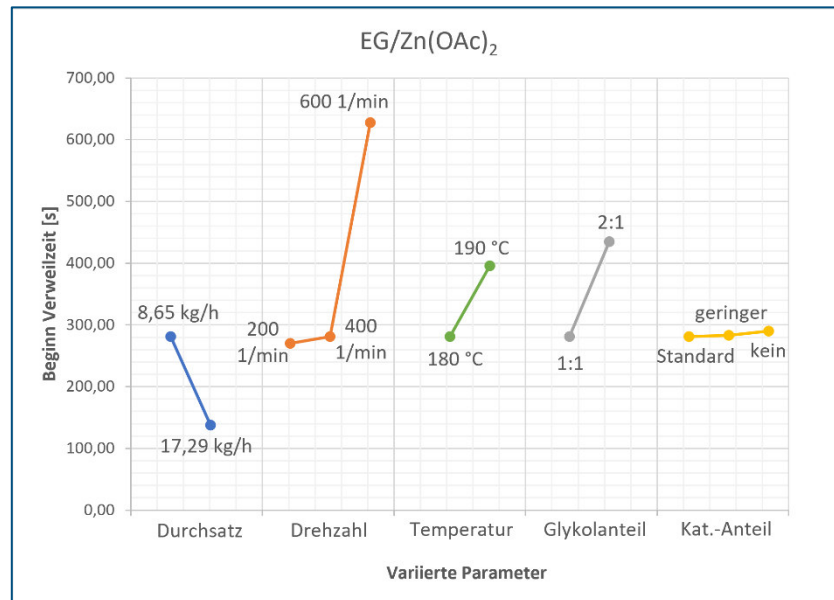


Abbildung 26: Abhängigkeit der variierten Parameter im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und Zn(OAc)₂.

Die Abbildung 26 zeigt die Abhängigkeit der variierten Parameter Durchsatz, Drehzahl, Temperatur, Glykol- und Katalysatoranteil auf den Beginn der Verweilzeit bei der Kombination von EG und Zn(OAc)₂. Durch die Erhöhung des Durchsatzes kann eine niedrigere Verweilzeit festgestellt werden. Die Drehzahl zeigt bei der Erhöhung von 200 1/min auf 400 1/min keinen eindeutigen Einfluss auf den Beginn der Verweilzeit. Gegenteilig zeigt die Erhöhung auf 600 1/min einen deutlichen Einfluss auf einen späteren Beginn der Verweilzeit. Ursache hierfür kann eine Erhöhung des Schereintrag und der Mischwirkung in den Prozess sein. Es konnte jedoch während den Messungen keine Änderung der Massetemperatur festgestellt werden. Eine weitere Ursache kann eine Erniedrigung der Viskosität durch einen höheren PET-Abbau sein. Ein Messfehler kann durch die Einfachbestimmung ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Eine Erhöhung der Temperatur von 180 °C auf 190 °C verursachte einen späteren Beginn der Verweilzeit. Dies kann damit erklärt werden, dass eine Erhöhung der Temperatur eine Erniedrigung der Viskosität herbeiführt. Eine Abnahme der Viskosität kann zu einer Erhöhung der Verweilzeit im

Prozess führen. Die Erhöhung des Glykolanteils führte innerhalb der Versuche ebenfalls zu einer Erhöhung des Beginns der Verweilzeit. Bei diesem Verhalten kann die Vermutung aufgeführt werden, dass durch einen höheren Glykolanteil die Viskosität der Schmelze sinkt und somit die Verweilzeit erhöht wird. Die Veränderung des Katalysatoranteil zeigt keinen eindeutigen Einfluss auf den Beginn der Verweilzeit der Reaktionsprodukten mit EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

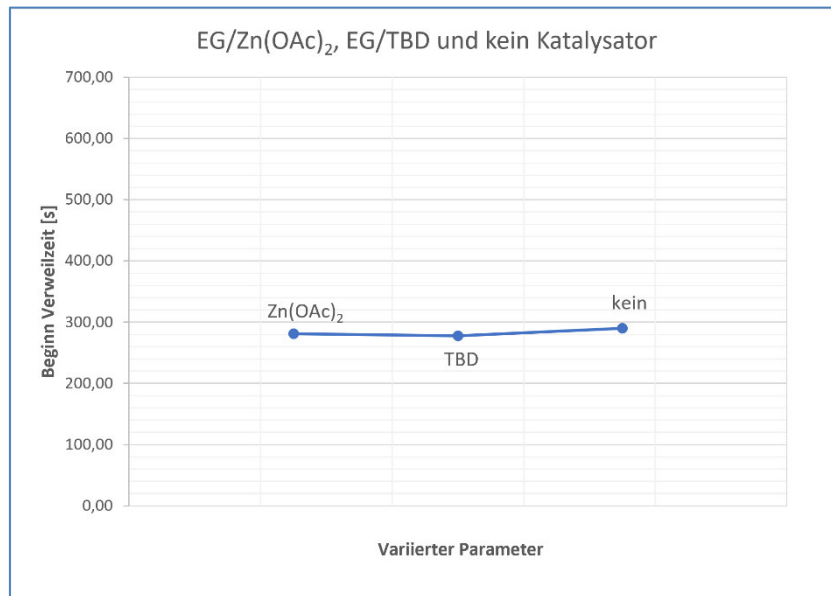


Abbildung 27: Abhängigkeit des Katalysatortyps im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG/ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, EG/TBD und kein Katalysator.

Die Abhängigkeit des Beginns der Verweilzeit auf den Katalysatortyp bei den Versuchen mit EG ist in Abbildung 27 dargestellt. Die Messdaten zeigen, dass sowohl $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ als auch TBD keinen Einfluss auf den Beginn der Verweilzeit haben. Dies kann ebenfalls bei dem Vergleich mit dem Versuchspunkt ohne Katalysator festgestellt werden.

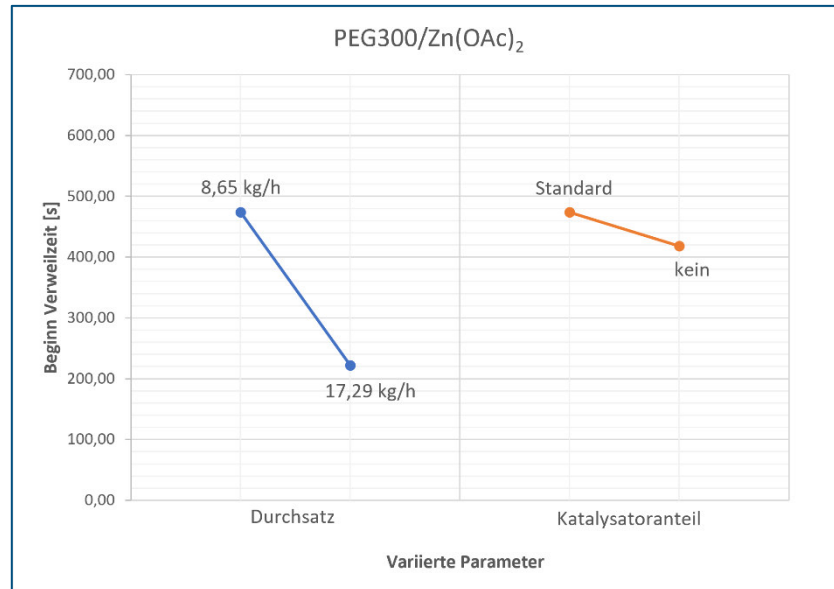


Abbildung 28: Abhängigkeit der variierten Parameter im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Die Abbildung 28 zeigt die Abhängigkeit der variierten Parameter Durchsatz und Katalysatoranteil auf den Beginn der Verweilzeit bei der Kombination von PEG300 und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Die Erhöhung des Durchsatzes führte bei den Versuchen mit PEG300 ebenfalls zu einer Verringerung des Verweilzeitbeginns. Der Zusatz des Katalysators $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ bewirkte eine Erhöhung des Beginns der Verweilzeit im Vergleich zur Zugabe keines Katalysators. Durch die Zugabe des Katalysators kann eventuell der Abbauprozess beschleunigt werden und somit eine niedrigere Viskosität erzeugt werden. Eine Verringerung der Viskosität könnte die Verweilzeit verlängern.

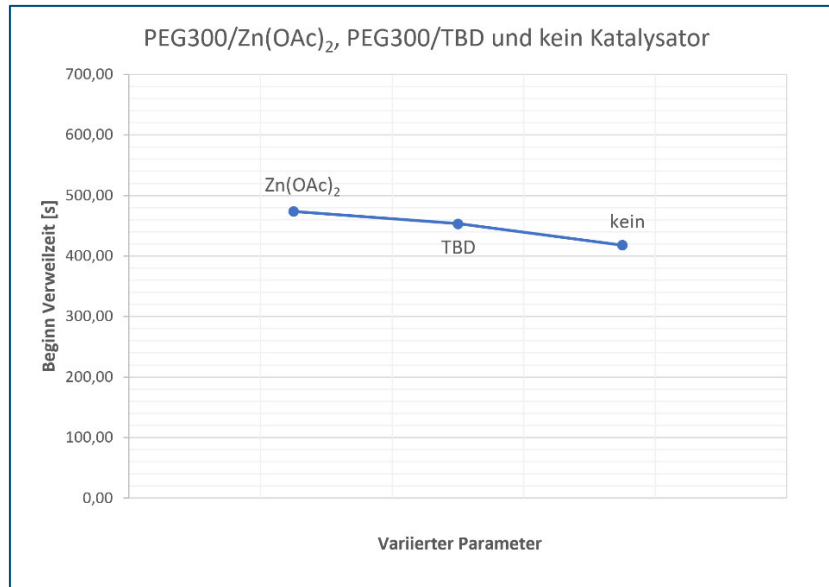


Abbildung 29: Abhängigkeit des Katalysatortyps im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300/Zn(OAc)₂, PEG300/TBD und kein Katalysator.

Die Abhängigkeit des Beginns der Verweilzeit auf den Katalysatortyp bei den Versuchen mit PEG300 ist in Abbildung 29 dargestellt. Die Messdaten zeigen, dass sowohl Zn(OAc)₂ als auch TBD keinen eindeutigen Einfluss auf den Beginn der Verweilzeit haben. Dieses Verhalten kann auch bei dem Vergleich von TBD zu keinem Katalysator festgestellt werden. Die Auswirkungen zwischen Zn(OAc)₂ und kein Katalysator auf den Beginn der Verweilzeit wurden im vorherigen Abschnitt diskutiert.

Resultierend aus den Ergebnissen und Erkenntnissen durch die Verweilzeitmessungen bei den hochskalierten Extrusionsversuchen können erste Tendenzen bei den Stoppuhrmessungen erfasst werden. Um diese Tendenzen zu bestätigen und somit verlässlichere Aussagen treffen zu können sind umfangreichere Messungen notwendig. Der chemische Recyclingprozess zeigte Einfluss auf das Verweilzeitverhalten besonders in Bezug auf die spektroskopischen Untersuchungen. Das Tracerverhalten und die Durchführung von Verweilzeitmessungen innerhalb eines chemischen Prozesses müssen in weiterführenden Forschungsprojekten umfangreicher erforscht werden.

Bewertung der chemischen Zusammensetzung der Reaktionsprodukte:

Als Inline-Materialanalyse-Messmethode wurde Nah-Infrarot (NIR) verwendet. Innerhalb dieses Forschungsprojekts wurde die NIR-Messung als mögliche Analysemethode zur Erfassung der Abhängigkeiten bezogen auf Polymerabbau und Parametereinstellungen eingesetzt.

Bei der Infrarot Strahlung werden Molekülschwingungen chemischer Gruppenelemente erzeugt. Die Gruppen geraten in Resonanzschwingung bei unterschiedlichen Wellenlängen der angeregten Strahlung. Dadurch soll ein Rückschluss auf die chemische Zusammensetzung und auf mögliche Veränderungen gezogen werden. Bei der NIR-Messung wird der nahinfrarote Spektralbereich genutzt. Dieser liegt in der Regel zwischen 700 nm bis etwa 2500 nm. [18, 19]

Die NIR-Messung erfolgte bei den hochskalierten Extrusionsversuchen durch eine Reflexions-Sonde (Reflection Polymer Melt Probe, RPMP) als NIR-Sonde der Firma Col-VisTec AG (Wellenlängenbereich 300 – 2400 nm, mit Sondenöhse und abnehmbarer Faseroptik) [17]. Diese wurde in den Extrusionsprozess integriert und direkt nach dem statischen Mischer und vor der Zahnradpumpe positioniert. Die Sonde befindet sich dadurch nah an der Probenentnahme und ermöglicht somit eine möglichst nahe Betrachtung des erlangten Reaktionsproduktes. Die NIR-Messung wurden mit einem IR-Spektrometer BTS2048-IR-F der Firma Gigahertz Optik GmbH (Wellenlängenbereich 955 – 2150 nm, integrale Integrationszeit 200 – 1000 ms, Auflösung 2,3 nm, Mittelung über 3 bis 10 Werte) durchgeführt [20]. Die Messung erfolgte in Reflexion. Es wurde Licht im Bereich von 955 bis 2100 nm eingestrahlt. Zu Beginn jedes Versuchstages wurden drei Messungen des Weißstandard durchgeführt. Dieser wurde für die Auswertung der Messdaten verwenden, indem der Quotient aus gemessenen Versuchsdaten und den Weißstandarddaten berechnet worden ist. Damit konnten sondenbedingte Einflüsse minimiert werden. Je Versuchspunkt wurden drei Messungen mit 20 Aufnahmen aufgenommen. Die Aufnahmen erfolgten vor den Verweilzeitmessungen, um einen Einfluss mit dem verwendeten Masterbatch zu vermeiden.

Die Auswertung spektraler Unterschiede erfolgte multivariat mithilfe einer Partial-Least-Squares-Regression (PLSR). Durch die PLSR wird eine Datenreduktion und eine Regression durchgeführt. Innerhalb der Datenreduktion werden drei Matrizen erstellt. Diese

heißen Punktmatrix (engl. Scores), Faktorenladungsmatrix (engl. Loadings) und Residuenmatrix. Durch die Varianz der Gesamtdaten werden Hauptkomponenten berechnet. Die Auswertung der Messdaten liefert am Ende Graphen, welche im Folgenden interpretiert werden.

Die Vorverarbeitung für die Auswertung der Spektren beinhaltet folgende Schritte:

1. Glättung (Polynomial Order = 1, Smoothing Point = 7)
2. Baseline (Detrend)
3. Savitzky-Golay (Derivate Order = 1, Polynomial Order = 2, Smoothing Point = 9)

Durch ein Rauschen ab ca. 1570 nm erfolgte die Betrachtung der Spektren für den Wellenlängenbereich von 965 – 1570 nm.

Innerhalb der Auswertung wurde ein Abgleich von relevanten Wellenlängen aus verarbeiteten Spektraldaten mit der entsprechenden Schwingung der Molekülendgruppen aus Abbildung 30 durchgeführt. Die dargestellten Molekülgruppen orientieren sich an den bekannten Reaktionskomponenten im Extruder.

PET	+	EG	→	PET + EG	PET	+	PEG300	→	PET + PEG300
Ester R-COO-R		Hydroxygruppe R-OH		Säure R-COOH	Ester R-COO-R		Hydroxygruppe R-OH		Säure R-COOH
Carbonylgruppe R-C(=O)-R				Carbonylgruppe R-C(=O)-R	Carbonylgruppe R-C(=O)-R				Carbonylgruppe R-C(=O)-R
Aromat R-Ar				Aromat R-Ar	Aromat R-Ar				Aromat R-Ar
Methylgruppe R-CH ₂ -R		Methylgruppe R-CH ₂ -R		Methylgruppe R-CH ₂ -R			Ethergruppe R-C-O-C-R		Ethergruppe R-C-O-C-R
					Methylgruppe R-CH ₂ -R		Methylgruppe R-CH ₂ -R		Methylgruppe R-CH ₂ -R

Abbildung 30: Angenommene Molekülgruppen von Komponenten und Reaktionsprodukte mit PET + EG (links) und PET + PEG300 (rechts).

Zunächst erfolgt die Betrachtung der Kombination von EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ bei unterschiedlichen Parametereinstellungen.

Vergleich Durchsatz

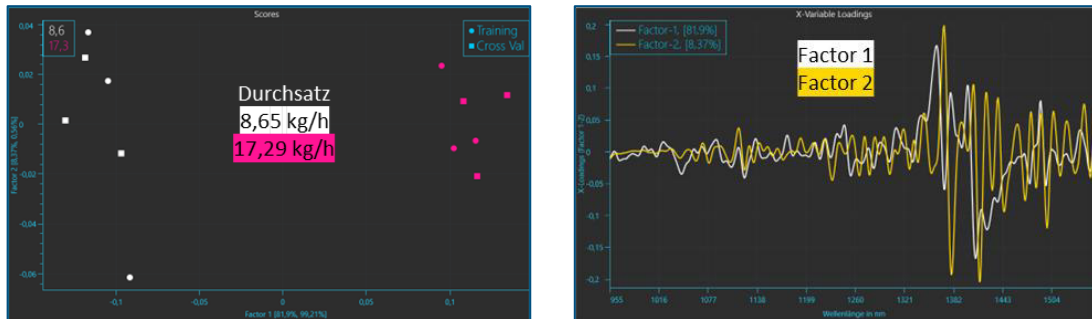


Abbildung 31: NIR-Auswertung für den Vergleich des Durchsatzes (8,65 kg/h vs. 17,29 kg/h) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ mit links Scores und rechts Loadings.

Die Variation des Durchsatzes zeigt eine Zunahme bei Factor 1 (vgl. Abbildung 31). Die Banden weisen darauf hin, dass Oligomere mit terminalen Hydroxy- (1420 nm) und Carboxylgruppen (1379 nm) entstehen. Dies kann für einen PET-Abbau hindeuten. Die erlangten Daten lassen vermuten, dass ein höherer PET-Abbau bei höherem Durchsatz festgestellt werden kann.

Vergleich Drehzahl

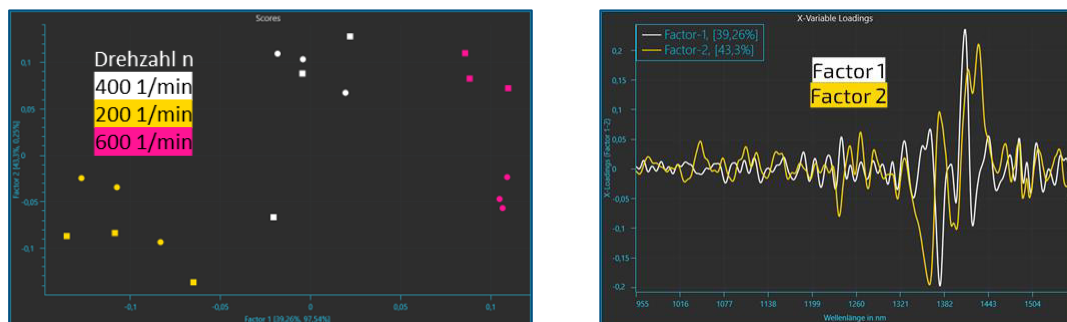


Abbildung 32: NIR-Auswertung für den Vergleich der Drehzahl (200 1/min, 400 1/min und 600 1/min) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. mit links Scores und rechts Loadings.

In Abbildung 32 ist der Vergleich der NIR-Auswertung der variierten Drehzahlen (200 1/min, 400 1/min und 600 1/min) dargestellt. Es ist eine Zunahme des Factor 1 mit Anstieg der Drehzahl bei ca. 1420 nm (1. Oberton $2\nu(\text{OH})$) erkennbar. Dies kann durch die Entstehung von Oligomeren mit terminalen OH-Gruppen hervorgerufen worden sein. Dadurch besteht die Vermutung, dass ein höherer PET-Abbau stattgefunden hat und somit eine höhere Drehzahl zu einem höheren PET-Abbau führen kann.

Vergleich Temperatur

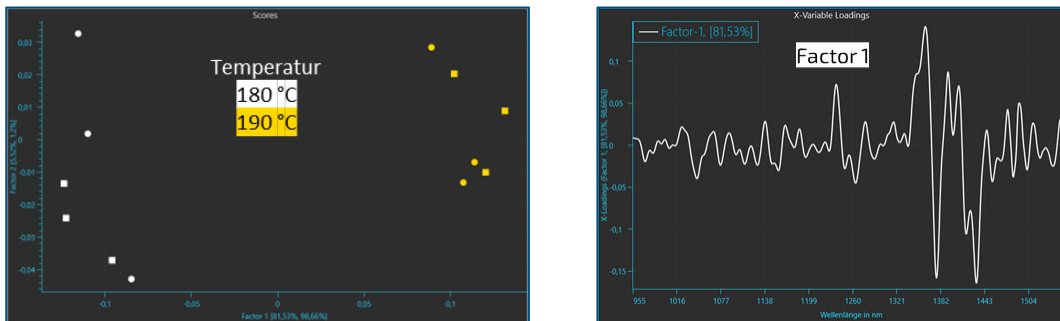


Abbildung 33: NIR-Auswertung für den Vergleich der Temperatur (180 °C und 190 °C) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ mit links Scores und rechts Loadings.

Abbildung 33 zeigt die Variation der Temperatur. Mithilfe der Messdaten ist eine Zunahme von Factor 1 mit höherer Temperatur feststellbar. Bei einer Wellenlänge von 1379 nm ist ein Ausschlag erkennbar. Dieser kann durch die Entstehung von Oligomeren mit terminalen Carboxygruppen hervorgerufen worden sein. Ein weiterer Ausschlag bei ca. 1420 nm (1. Oberton $2\nu(\text{OH})$) deutet auf die Bildung von Oligomeren mit terminalen OH-Gruppen hin. Die erlangten Messdaten lassen vermuten, dass ein höherer PET-Abbau bei höherer Temperatur vorliegt. Dies stimmt mit der Annahme überein, dass eine höhere Temperatur eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit erzeugen kann.

Vergleich Glykolanteil

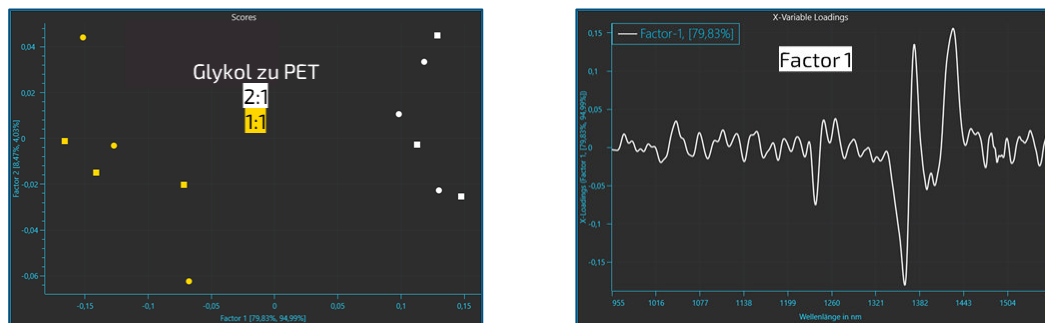


Abbildung 34: NIR-Auswertung für den Vergleich des Glykolanteils (Glykol:PET 2:1 und 1:1) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ mit links Scores und rechts Loadings.

Die Diagramme in Abbildung 34 zeigen die Variationen des Glykolanteils. Mithilfe der Messdaten ist eine Zunahme von Factor 1 mit Glykol:PET-Anteil feststellbar. Das bedeutet, dass der Factor 1 mit höheren EG-Anteil zunimmt. Bei der Wellenlänge von 1379 nm ist ein deutlicher Ausschlag erkennbar, welcher auf eine Entstehung von Oligomeren mit terminalen Carboxygruppen zurückgeführt werden kann. Dadurch besteht die Vermutung, dass ein höherer PET-Abbau durch einen höheren Glykolanteil verursacht werden kann. Eine Ursache kann sein, dass die ursprüngliche Gleichgewichtsreaktion durch einen höheren Eduktanteil auf die Seite des Produkts verschoben wird.

Vergleich Katalysatoranteil

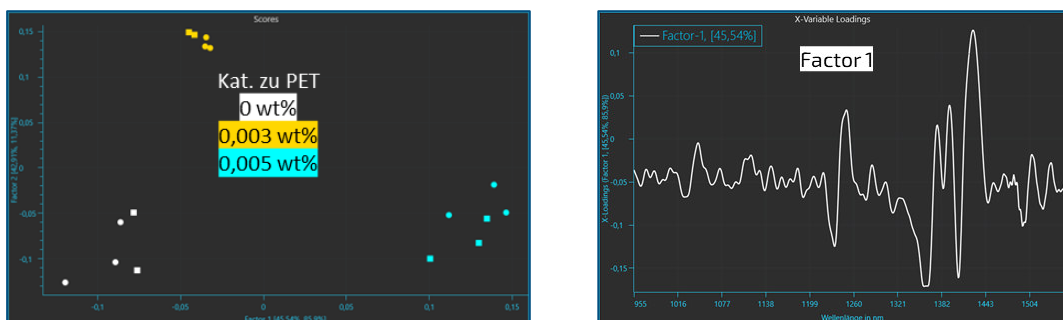


Abbildung 35: NIR-Auswertung für den Vergleich des Katalysatoranteils (Standard (0,005 w%), geringer (0,003 w%) und kein Katalysator (0 w%)) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ mit links Scores und rechts Loadings.

Der Vergleich der Variationen von Katalysatoranteil ist in Abbildung 35 dargestellt. Innerhalb der Diagramme ist eine Zunahme des Factor 1 mit Anstieg des Katalysatoranteils bei ca. 1420 nm (1. Oberton $2\nu(\text{OH})$) erkennbar. Dies deutet auf die Bildung von Oligomeren mit terminalen OH-Gruppen hin und somit ggf. auf einen höheren PET-Abbau.

Durch die dargestellten Ergebnisse zu den variablen Katalysatoranteilen wird vermutet, dass ein höherer PET-Abbau durch einen höheren Katalysatoranteil verursacht werden kann. Eine mögliche Ursache kann sein, dass ein höherer Katalysatoranteil zu einer Beschleunigung der Abbaureaktion führt.

Im Folgenden ist die NIR-Auswertung für den Vergleich der Katalysatortypen bei den Versuchen mit EG als Glykol dargestellt.

Vergleich Katalysatoren

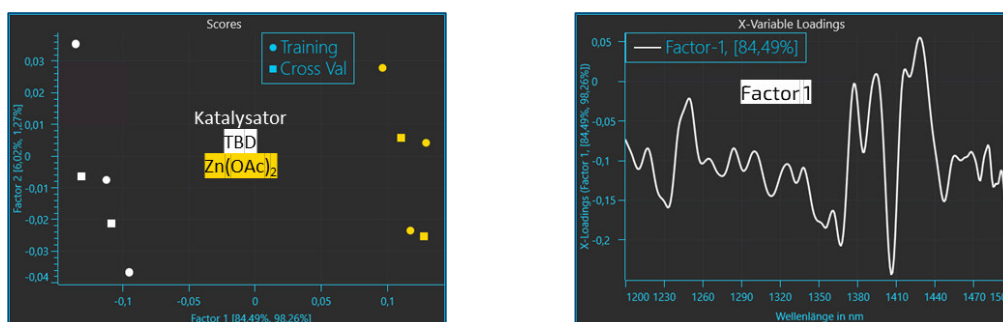


Abbildung 36: NIR-Auswertung für den Vergleich der Katalysatoren $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und TBD bei den hergestellten Reaktionsprodukten in der Kombination mit EG mit links Scores und rechts Loadings.

Abbildung 36 zeigt die Variation des Katalysatortyps ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$ und TBD) mit EG als Glykol. Es kann eine Zunahme von Factor 1 für $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ als Katalysator festgestellt werden. In dem Loadingsdiagramm ist eine signifikante Wellenlänge bei 1249 nm erkennbar. Dies weist auf einen 4. Oberton Carboxylat-Ion R-COO^- hin. Es ist jedoch unklar, ob dies durch den Katalysator oder durch gespaltete Ketten verursacht worden ist. Die signifikante Wellenlänge bei 1377 nm kann auf einen 3. Oberton R-COOH und somit auf die Entstehung einer terminalen Carboxylgruppe hinweisen. Dies würde für einen PET-Abbau sprechen. Es kann aber auch für einen 1. Oberton O-H-Valenzschwingung von freien OH-Gruppen stehen. Bei 1416 / 1428 nm ist ebenfalls eine signifikante Wellenlänge erkennbar, welche auf einen 1. Oberton $2\nu(\text{OH})$ hinweisen kann. Dies deutet auf eine Bildung von Oligomeren mit terminalen OH-Gruppen hin und somit auf einen potenziellen PET-Abbau. Insgesamt wird durch die dargestellten Ergebnisse vermutet, dass der Katalysator $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ einen höheren PET-Abbau bei den Versuchen verursacht hat. Die deckt sich mit den Ergebnissen aus dem Laborbatchverfahren und den Extrusionsversuchen im Labormaßstab.

Bei den Extrusionsversuchen mit PEG300 als Glykol wurden ebenfalls NIR-Spektren aufgenommen. Durch die NIR-Auswertung konnten jedoch keine verlässlichen Aussagen getroffen werden, da nur geringe oder nicht eindeutige Unterschiede der Wellenlängen feststellbar waren. Des Weiteren konnten bei den Versuchen mit PEG300 im Vergleich zu EG weniger Versuchspunkte erfasst werden, weshalb ein Parametervergleich erschwert ist. Die NIR-Auswertungen für EG als Glykol zeigten bei den Parametereinstellungen leichte Tendenzen. Um diese Tendenzen bestätigen zu können und somit verlässliche Aussagen treffen zu können sind jedoch mehr Vergleichsmessungen bei unterschiedlichen Parametereinstellungen notwendig.

Die kontinuierlichen Versuche auf einem größeren Extruder im Labormaßstab konnten ebenfalls erfolgreich durchgeführt werden und weitere Erfahrungen gesammelt werden. Es konnten Reaktionsprodukte hergestellt werden. Eine weitere Anpassung der In-line-Messmethoden auf den gegebenen chemischen Prozess ist nachfolgend notwendig. Die durchgeführten Versuche zeigen die generelle Machbarkeit des kontinuierlichen Recyclings auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder mit den verwendeten Material- und Anlagenkomponenten.

2.9 Arbeitspaket 9: Herstellen von Modellformulierungen für die Klebstoffanwendung und Auswahl der Klebsubstrate

Die im Labormaßstab (AP 5 und AP 7) und im Technikumsmaßstab (AP 8) synthetisierten Oligomere wurden in diesem Arbeitspaket auf ihre Eignung als Rohstoff für Klebstoffe geprüft. Die Beschaffenheit der Rohstoffe aus den Laborversuchen variierte stark, abhängig von den eingesetzten Glykolen und Katalysatoren. Die Produkte aus der Extrusion lieferten für die Glykolyse mit EG stark inhomogene Muster, während die Muster aus der Glykolyse mit PEG300 homogener waren (vgl. Kapitel 2.7 und 2.8). Dennoch handelt es sich um Produkte, die sedimentieren. Das Sediment lässt sich ggf. nicht umgesetztem rPET zuschreiben. Aufgrund der Beschaffenheit, wurde nur an einem Muster mit der stabilsten Dispersion (SV14), der Tack auf PET-Folie untersucht. Die Probe benetzte gut und zeigt Potential als Weichmacher für Formulierungen mit anderen Rezy-

Bond Typen. Letztlich konnten nur solche Rohstoffe berücksichtigt werden, die hinreichend homogen und frei von Partikeln waren. SV14 konnte nicht als Hotmelt verarbeitet werden. Für die 2K-PU-Formulierung erfüllte SV14 das Kriterium der Verträglichkeit mit dem zweiten eingesetzten Polyol nicht und konnte daher auch für diesen Anwendungsfall nicht erprobt werden. Aus diesem Grund wurden für die Erprobung ausschließlich Labormuster herangezogen.

Angestrebt und realisiert wurden Modellformulierungen, die ausschließlich aus RezyBond Oligomeren bestehen oder durch deren anteiliges Verblenden hervorgehen. Als Anwendungsbereiche kommen, Haftschmelzstoffe (HMPSA) für PET-Etiketten auf PET-Flaschen für die Verpackungsindustrie (Getränke- und Kosmetika) in Frage. Auf diese Weise sind Monomaterialien zugänglich, die ausschließlich aus PET bestehen und sich sortenrein rezyklieren lassen. Daneben ist der Einsatz in 2K-PU Systemen für technische Anwendungen z. B. im Automotive Bereich vorstellbar. Die klebtechnische Untersuchung ist Bestandteil des Arbeitspaktes 10.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN UND ERZIELTE ERGEBNISSE

Es wurden Modellformulierungen für die oben genannten Klebstofftypen erarbeitet.

HMPSA Klebstoffe für Klebungen von PET-Folien:

Konkret wurde für die Etikettenklebung ein Hotmeltsystem favorisiert, da die erhaltenen RezyBond Produkte bei Raumtemperatur hauptsächlich als Feststoffe vorlagen. Entsprechend wurden drei RezyBond Produkte, die sich in ihrer Schmelzviskosität unterscheiden ausgewählt und untersucht. Die Auswahl beschränkte sich auf Typen, die homogen waren und keine Phasenseparation zeigten. Die Wahl fiel auf Glykolyseprodukt aus der Umsetzung von rPET mit PG und TBD im Laborbatchverfahren (RezyBondV23), zwei aus der Transesterifizierung mit Glycerin und TBD in unterschiedlichen Glycerin:rPET (n:n) Verhältnissen von 1:1 und 2:1 im Laborbatchverfahren (RezyBondV25-2; RezyBondV27-2, resp.) sowie ein Produkt aus der Extrusion im hochskalierten Maßstab von rPET mit PEG300 und $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ (RezyBondSV14), das bei Raumtemperatur flüssig ist und damit für weitergehende Versuche als weichmachender Zusatz in Frage kommen könnte. Für die Produkte aus den Laborbatchversuchen (AP 5) wurden rheologische Untersuchungen durchgeführt und Schmelzviskositäten ermittelt (vgl. Abbildung 37).

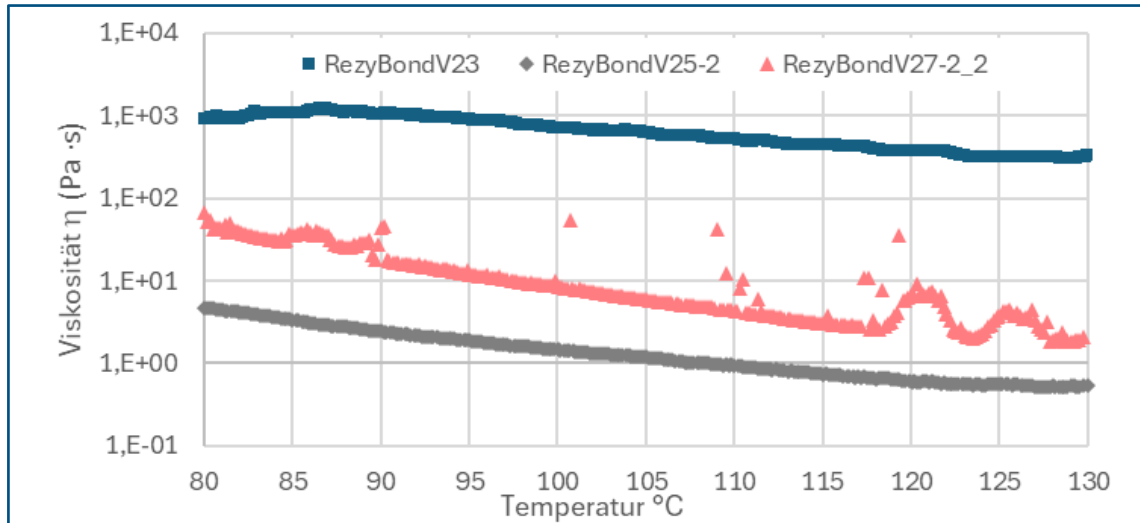


Abbildung 37: Schmelzviskositäten von drei unterschiedlichen RezyBond Produkten aus Laborversuchen, gemessen an einer Discovery HR-2, 25 mm Platte (Alu)/Platte Spalt 500 μm Spalt von 130 °C bis 80 °C mit einer Scherrate von 1 s^{-1} .

Bei technischen Applikationstemperaturen von 120 °C reichen die Schmelzviskositäten von 383.000 mPas für RezyBondV23 über 6.620 mPas für RezyBondV27-2 bis 605 mPas beim RezyBondV25-2. Damit sind diese Viskositäten ohne den Zusatz von Weichmachern für RezyBondV23 zu hoch. Zwecks Vergleiches wurden die genannten Typen jedoch ohne weitere Zuschlagsstoffe der klebtechnischen Prüfung in AP 10 unterzogen.

2K-PU Klebstoffe für strukturelle Klebungen von AlMg3 und PC:

Ferner wurde seitens des pbA die Formulierung einer bei Raumtemperatur verarbeitbaren RezyBond Type vorgeschlagen, um diesen als Rohstoff für beispielsweise reaktive 2K-PU Klebstoffe nutzen zu können. Hierfür wurde im Nachgang der Glykolyse, das eingesetzte Glykol als Verdünner in das noch warme Produkt eingearbeitet und der Firma WEVO-CHEMIE GmbH als Muster zur Verfügung gestellt.

Die Formulierung von 2K-PU Klebstoffen wurde auch intern als Ansatz gewählt, um das Potential der RezyBond Polyole als Klebrohstoffe zu untersuchen. Die Formulierungen orientiert sich an einer Richtrezeptur, deren Polyetherpolyolkomponente anteilig mit einem RezyBond-Produkt (RezyBondV27-2) verblendet wurde. Es wurden neben der unsubstituierten Variante als Benchmark/Referenz drei Masterbatches hergestellt, mit RezyBondV27-2 Anteilen von 5 %, 10 % und 20 %. Der komplette Austausch der Polyolkomponente durch RezyBond ist aktuell nicht möglich, da wie bereits erwähnt die meis-

ten Typen bei RT als Feststoff vorliegen. Mit Ausblick auf das Überführen solcher Rohstoffe in die Praxis erscheint der Weg über das Verblenden einer oder mehrerer der übrigen Polyole als realistisch, da solche Blends bei RT flüssig sind.

Orientierende Versuche zu 2K-PU Klebstoffen begannen bereits in einer Frühphase des Vorhabens und werden an diese Stelle inhaltlich passend dokumentiert. Für diesen Zweck wurden PU-Materialien aus verschiedenen Glykolyseprodukten durch Vernetzung mit monomeren Isocyanaten hergestellt. Es wurden Formulierungen unter Verwendung von 4,4'-MDI, IPDI und HMDI als Isocyanate hergestellt. Die Vernetzungsreaktion setzte bereits bei niedrigen Temperaturen ein und zeigte eine hohe Reaktivität. Daher wurde die Verarbeitungstemperatur auf RT herabgesetzt. Die festen Produkte und Suspensionen aus den Glykolyseprodukten mit Ethylenglykol waren mit keinem der getesteten Isocyanate im Temperaturbereich von RT bis 100 °C verträglich, daher wurden Folgeversuche auf flüssige Glykolyseprodukte beschränkt. Die offenen Zeiten aller Formulierungen lagen deutlich unter einer Sekunde. Neben dieser Herausforderung ist das Schäumen während der Reaktion, ausgelöst durch Restfeuchte aus den Glykolyseprodukten, ein klebtechnisch kritischer Aspekt. Diese Formulierungen gingen auf Produkte zurück, die aus rPET Flakes gewonnen wurden. Die hohe Reaktivität korreliert mit den sehr kurzen offenen Zeiten und ist vermutlich auf den anfänglich hohen Katalysatoreinsatz während der Glykolyse zurückzuführen, da die verwendeten Katalysatoren potenziell geeignet sind auch die Vernetzungsreaktion zwischen Glykolyseprodukten und Isocyanaten zu beschleunigen. Dies war ein weiterer Grund weshalb die gewonnenen RezyBond Typen lediglich anteilig als Polyolkomponente genutzt wurden, da durch das Verblenden der Katalysatorgehalt verdünnt wird. Die Neigung zum Schäumen ist bei der Verarbeitung von Isocyanaten allgemein bekannt und auf die Gegenwart von Wasser in den hygroskopischen Polyolen zurückzuführen. Aus diesem Grund werden den Formulierungen 4 Gew. % Zeolith Pulver zugesetzt, welches als Molsieb Wasser bindet und als Zuschlagsstoff in 2K-PU Klebstoffen allgemein verwendet wird. Um sicherzustellen, dass kein Wasser enthalten ist, wurde die gesamte Polyolkomponente vor der Klebstoffapplikation 30 Minuten bei 120 °C im Vakuum getrocknet. Anstelle der oben genannten monomeren Isocyanate wurde mit Desmodur E21 ein toxikologisch unbedenklicheres und zugleich verträg-

licheres präpolymeres Isocyanat verwendet, das für 2K-PU Klebstoffe geeignet ist. Neben RezyBondV27-2, einem Oligomer aus der Glykolyse mit Glycerin im Verhältnis 2:1 (Glycerin/rPET) besteht die Polyolkomponente aus zwei weiteren Polyolen, einem di- und einem trifunktionellen Polyetherpolyol (Desmophen2060BD und Desmophen1380BT resp.). Weiterhin wurden der Polyolkomponente Kreide (Omya BHS) als Füllstoff und Kalknatronglaskugeln zur Einstellung des Klebspalts beigemischt. Die Zusammensetzung ist für die einzelnen Rezepturen in Tabelle 9 gezeigt.

Tabelle 9: Rezepturen der 2K-PU Formulierung mit RezyBondV27-2.

Gewichtsprozent in der Formulierung	RezyBondV27-2 Index 105			
	Referenz 0 %	5 %	10 %	20 %
Desmophen 1380BT	17,10 %	15,46 %	13,86 %	10,66 %
Desmophen 2060BD	12,67 %	12,70 %	12,75 %	12,80 %
Kalknatronglaskugeln 250 - 300 µm	0,04 %	0,04 %	0,04 %	0,04 %
Omya BHS	29,98 %	30,05 %	29,96 %	30,07 %
Zeolith	3,98 %	3,95 %	3,97 %	3,98 %
RezyBond V27-2	0,00 %	1,48 %	2,96 %	5,85 %
Desmodur E21	36,23 %	36,31 %	36,46 %	36,59 %

2.10 Arbeitspaket 10: Präparation und Prüfung von Klebverbindungen

Inhalt des zehnten Arbeitspakets ist die Charakterisierung und Beurteilung der hergestellten Klebstoffformulierungen.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Mit den in Arbeitspaket 9 beschriebenen Formulierungen und Mustern wurden Zug-Scher (2K-PU und HM) bzw. T-Peelproben (HMPSA) hergestellt, geprüft und bewertet. Dem ging eine Evaluierung der Rezepturen voraus, die sich an der Applikation und den

Härtungsbedingungen orientierte. Tabelle 10 zeigt eine Übersicht über die ausgewählten RezyBond Produkte und die damit präparierten Klebverbindungen.

Tabelle 10: Übersicht zu Klebverbindungen unter Angabe der Fügeiteilspezifikation (FGT) und des Klebstofftyps, unterschieden nach Hotmelt (HM) bzw. Hotmelt Haftklebstoff (HMPSA) und 2K-PU, die mit RezyBond Mustern präpariert wurden (Angabe zu Produktspezifikation bezüglich Glykol zu rPET-Verhältnis bezogen auf die Stoffmenge).

RezyBond-Muster	Glykol (Glykol/rPET)	Katalysator	HM	HMPSA	2K-PU	2K-PU
RezyBondV23	PG (0,89 / 1)	TBD	A-PET	PET-Folie		
RezyBondV24	PG (0,89 / 1)	Zn(OAc) ₂	A-PET			
RezyBondV25-2	Glycerin (1 / 1)	TBD		PET-Folie		
RezyBondV27-2	Glycerin (2 / 1)	TBD		PET-Folie	AlMg3	PC

ERZIELTE ERGEBNISSE

HM und HMPSA Klebstoffe für Klebungen von PET-Folien:

Die Präparation einer Klebverbindung mit einem Schmelzklebstoff verlangt eine gut benetzende Schmelze und ein hinreichend schnelles Abbinden. Hierfür wurden drei RezyBond Typen auf Basis der rheologischen Ergebnisse aus Arbeitspaket 9 (vgl. Kapitel 2.9) und einem Vorversuch auf A-PET Fügeiteilen ausgewählt. Für den Vorversuch wurden RezyBond23 und -24 im Vergleich zu einem kommerziellen Klebstoff als Referenz präpariert. Die als Schmelzklebstoff eingesetzten Oligomere zeigen für die TBD katalysierte Variante (RezyBondV23) in Klebungen auf A-PET 100 % Kohäsionsbruch bei einer Festigkeit von $1,1 \pm 0,2$ MPa. Die Varianten aus der Katalyse mit Zn(OAc)₂ (RezyBondV24), zeigen Mischbrüche, mit 25 % Kohäsionsbruch. Die Festigkeiten waren entsprechend geringer mit $0,8 \pm 0,1$ MPa. Die Referenz (Rapid Haftklebstoff auf EVA-Basis) zeigte höhere Festigkeiten, jedoch benetzte sie das PET-Substrat nicht und wies 100 % Adhäsionsbruch aus. In Abbildung 38 sind die Bruchbilder und die Boxplots der drei Zug-Scher-Prüfungen in Anlehnung an DIN EN 1465 gezeigt.

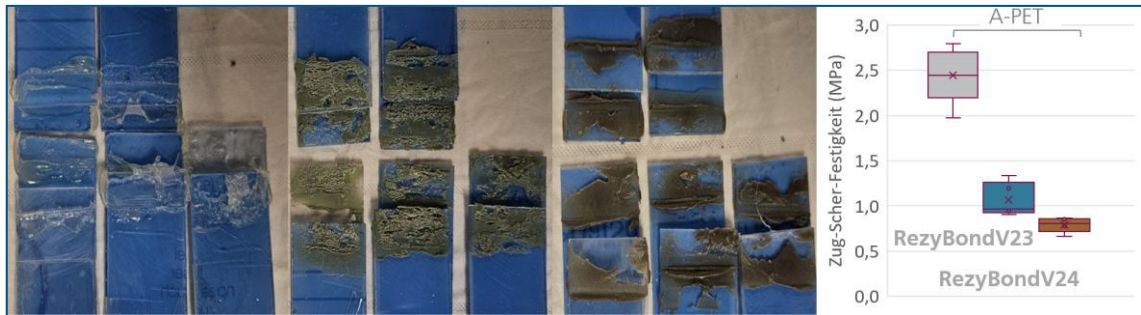


Abbildung 38: Bruchbilder und Boxplots der in Anlehnung an DIN EN 1465 geprüften Klebungen (Zug-Scher-Prüfungen) auf A-PET für eine kommerzielle EVA basierte Referenz (links) im Vergleich zu zwei RezyBond-Produkten aus Glykolyse mit PG, katalysiert mit TBD oder $Zn(OAc)_2$ (RezyBondV23 und -24 resp.).

Aufgrund der signifikant höheren Zug-Scher-Festigkeiten für das Produkt RezyBondV23 gegenüber seinem anorganisch katalysierten Pendant (RezyBondV24) wurden dieses und zwei weitere, später synthetisierte, Muster für die Fertigung von Schälproben auf PET-Folie herangezogen. Die Ergebnisse aus den Schälprüfungen in Anlehnung an DIN EN ISO 11339 sind in Abbildung 39 gezeigt. Der Median der Messpunkte aus Klebungen mit RezyBondV25-2 liegt nur 0,1 N unterhalb von RezyBondV27-2. Beide Muster streuen stark, was auf Schichtdickenunterschiede zurückgeführt wird. Die Ergebnisse für die mit RezyBondV23 geklebten Proben, liegen signifikant unter den Kräften (Median 0,8 N) der beiden anderen Muster in der Messkampagne (Median 1,8 N für RezyBondV25-2 bzw. 2,0 N für RezyBondV27-2.). Ursache für das schwächere Abschneiden von RezyBondV23 ist vmtl. dessen vergleichsweise hohe Schmelzviskosität (vgl. Abbildung 37), die keine hinreichend gute Benetzung der Folien zulässt. Die Zugabe von weichmachenden Zusätzen lässt eine Reduktion der Viskosität erwarten und sollte Benetzung und Festigkeit verbessern. Hierfür kämen flüssige oder niedrigschmelzende Fraktionen aus der PET-Glykolyse in Frage oder direkter Einsatz des verwendeten Glykols. Dennoch liegt dieses Produkt mit einer Zug-Scher-Festigkeit von $1,1 \pm 0,2$ MPa sehr nah an den Spezifikationen vergleichbarer EVA oder PO Schmelzklebstoffe auf Kunststoff oder Papier, die sich im Bereich 1-3 MPa bewegen. Die Schälfestigkeiten (nicht gezeigt) liegen mit durchschnittlich 0,03 N/mm deutlich unter den Werten für EVA oder APAO Schmelzklebstoffe mit 1-3 N/mm. Die beiden anderen RezyBond Typen ordnen sich bezüglich der Schälfestigkeit ebenfalls noch unterhalb der Vergleichswerte ein, jedoch liegen sie mit durchschnittlichen Schälfestigkeiten von 0,07 N/mm und 0,09 N/mm um einen Faktor 2,3 bis 3 höher. Für Verpackungen werden Schälfestigkeiten von 1-2 N/mm vorgegeben. Um

diesen Sprung um eine Größenordnung bezüglich der Schälfestigkeiten für die RezyBond Produkte realisieren zu können, bedarf es weiterer Optimierung in der Formulierung. Die bereits genannte Flexibilisierung und das Verblenden unterschiedlicher RezyBond-Typen stellen in dieser Hinsicht einen potenziellen Ansatz dar.

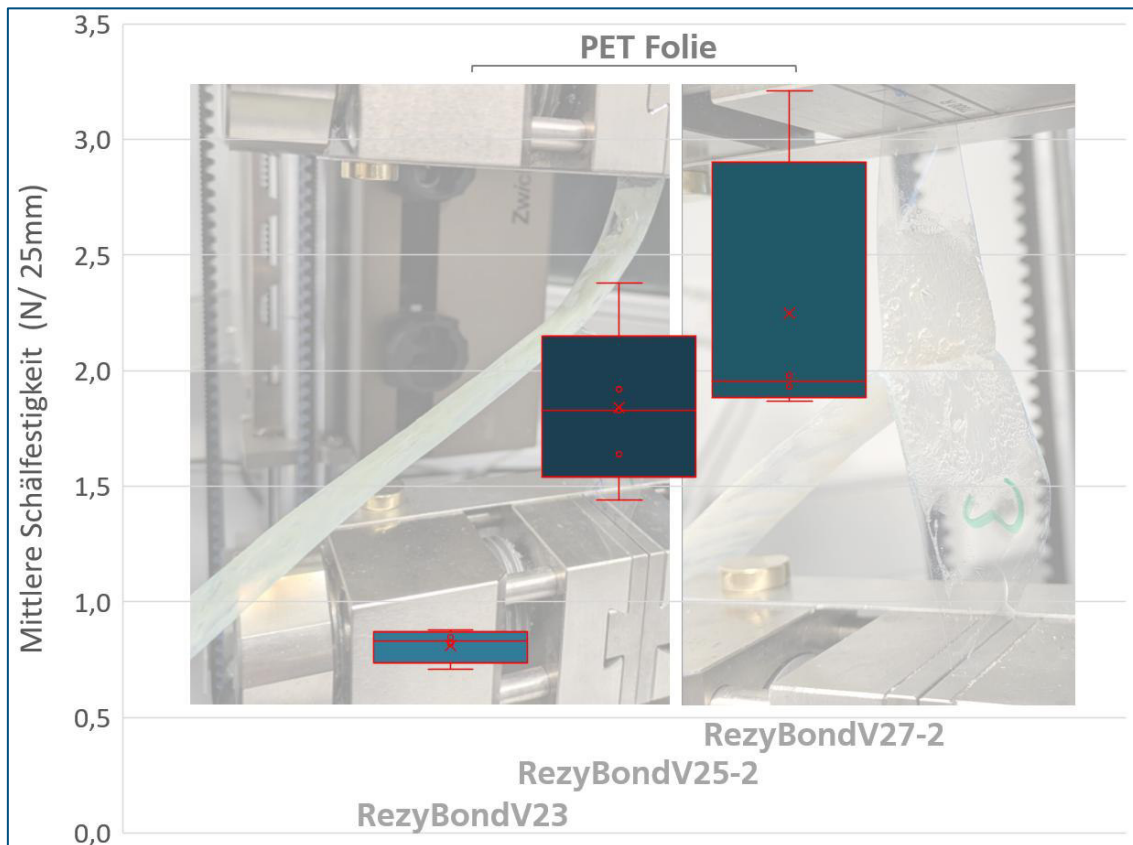


Abbildung 39: Bilder zweier Schälprüfungen und Boxplots der durchschnittlich angelegten Zugkraft zur Schälung in Anlehnung an DIN EN ISO 11339 (T-Peelprüfungen) auf PET-Folie für drei RezyBond-Produkte aus Glykolyse mit PG in unterschiedlichen Molverhältnissen 0,89 / 1 und 1 / 1 (RezyBondV23 und -25-2 resp.) und aus Glykolyse mit Glycerin im Molverhältnis 2 / 1 (RezyBondV27-2).

2K-PU Klebstoffe für strukturelle Klebungen von AlMg3 und PC:

Als weiterer Klebstofftyp wurde eine 2K-PU-Formulierung erprobt. Für jede der vier Rezepturen wurde ein Polyolmasterbatch vorbereitet. Diese Komponente wurde sorgfältig getrocknet und im Anschluss mit dem Isocyanat gemischt (vgl. Tabelle 9). Die so vorbereiteten 2K-PU wurde in zwei Serien appliziert. Zum einen auf zuvor gebeiztes AlMg3 und zum anderen auf mit Isopropanol gereinigtes Polycarbonat (PC). Beide Serien wurden für 48 Stunden bei 80 °C gehärtet und anschließend in Anlehnung an DIN EN 1465 geprüft. Die Ergebnisse (vgl. Abbildung 40) zeigen für alle drei RezyBond Formulierungen (blau) im Vergleich zur Referenz (beige) auf AlMg3 ein bis fünf MPa niedrigere

Festigkeiten (Median), während die Werte auf PC auf einem vergleichbaren Niveau verbleiben. Dieser positive Eindruck wird durch die Bruchbildanalyse bestätigt. Es wird bei allen Proben Kohäsionsbruch protokolliert. Bei den Proben mit RezyBond wird mit zunehmendem Anteil sogar eine Häufung an Fügeteilbrüchen gefunden (von 20 auf 60 %). Damit würde dem Ersatz eines Teils der Polyetherpolyolkomponente mit einer RezyBond Type für Klebungen mit PC nichts entgegenstehen. Auch für die Klebungen auf Aluminium liegen die Werte für die Rezepturen mit 5 % und 20 % RezyBondV27-2 Anteil in der Polyetherpolyol Komponente oberhalb von 10 MPa (Median). Die für die 10 % Rezeptur durchläuft der 2K-PU Ansatz ein Festigkeitsminimum. Dies könnte auf eine Unverträglichkeit der Polyetherpolyolkomponenten in diesem Mischungsfenster zurückgeführt werden. Während der Herstellung des entsprechenden Masterbatches zeigte sich eine deutliche Trübung. Ein ähnlicher Trend bei der Bruchbildern, wie bei den Klebungen auf PC zeigt sich auch auf AlMg3. Mit zunehmendem RezyBond Anteil steigen die Kohäsionsbrüche von 80 über 90 auf 100 %. Die abnehmende Kohäsion lässt sich mit dem weichmachenden Effekt höhermolekularer Bestandteile erklären, die auf Grund ihrer schlechten Löslichkeit nicht in das PU-Netzwerk eingebaut werden und die Kohäsion schwächen. Es war nicht das Ziel die Klebformulierung zu optimieren, sondern grundsätzlich den Einfluss der RezyBond Anteile auf die klebtechnischen Eigenschaften zu untersuchen. Im Zuge einer künftigen Optimierung könnte die Kohäsion durch Erhöhung die Vernetzungsdichte über den Gehalt an trifunktionellem Polyol eingestellt werden, was gegebenenfalls auch die Festigkeiten ansteigen lässt.

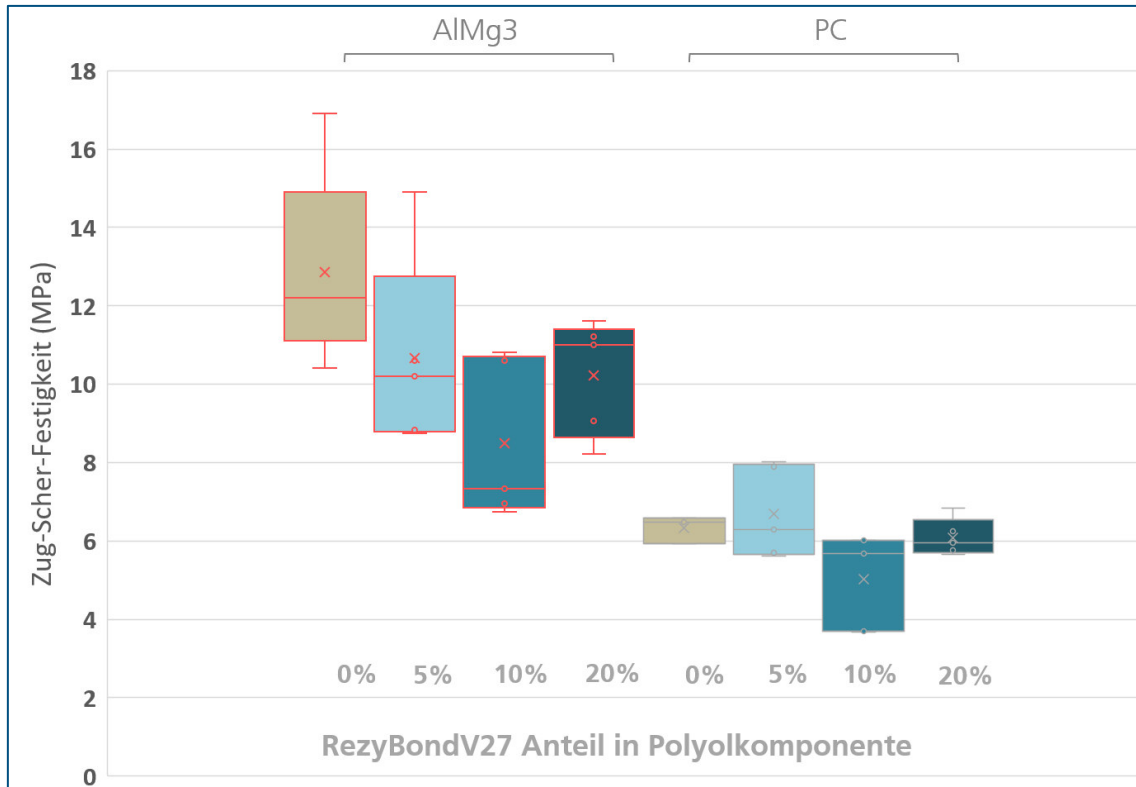


Abbildung 40: Boxplots zu Ergebnissen aus Zug-Scher-Prüfungen nach DIN EN 1465 der beiden Serien (Klebungen auf AlMg3, links und auf PC, rechts), die mit vier 2K-PU Rezepturen geklebt wurden, in denen RezyBondV27-2 in unterschiedlichen Anteilen enthalten ist: 0 % = Referenz (beige); 5 % (hellblau); 10 % (blau) und 20 % (dunkelblau).

Es besteht die Möglichkeit über Verblenden unterschiedlicher RezyBond Typen die Eigenschaften der einzelnen Klebstofftypen zu optimieren. Letzteres könnte Bestandteil weiterführender Arbeiten sein. In RezyBond wurde erfolgreich auf 500 g Ansätze skaliert, jedoch konnten nicht alle Muster in den Mengen vorgehalten werden. Aus diesem Grund wurde jeweils in Fünffachbestimmung geprüft. Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass das Konzept der Glykolyse im Laborbatchmaßstab Produkte hervorbringt, die sich als Rohstoffe für die Klebstoffentwicklung potenziell eignen.

2.11 Arbeitspaket 11: Demonstratoranlage

Das Arbeitspaket 11 beinhaltet die Bereitstellung einer Demonstratoranlage für weiterführende Versuche und die Weiterentwicklung des Verfahrens.

DURCHGEFÜHRTE ARBEITEN

Die umgesetzten Anlagenkonzepte aus Arbeitspaket 6 und Arbeitspaket 8 (vgl. Kapitel 2.6 und 2.8) stehen der Forschungseinrichtung und interessierte Unternehmen zur Verfügung, um weiterführende Versuche durchzuführen. Des Weiteren wurden aus den erlangten Erkenntnissen aus den Extrusionsversuche innerhalb des Forschungsprojektes erste Optimierungen des Prozesses definiert.

ERZIELTE ERGEBNISSE

Die innerhalb dieses Forschungsprojekts entwickelten Versuchsaufbauten für die Extrusionsversuche im Labormaßstab auf der ZSE 18 HPe - 45D und die hochskalierten Extrusionsversuche auf der ZSK 26 Mc18 dienen als Demonstratoranlagen. Mithilfe dieser Anlagen können interessierte Unternehmen Versuche mit eignen Materialkombinationen durchführen. Hierfür ist eine vorherige Gefährdungsbeurteilung der Materialien von hoher Relevanz. Ebenfalls besteht für die Forschungsinstitute SKZ und IFAM die Möglichkeit weiterführende Forschung in diesem Bereich zu betreiben.

Durch die erlangten Erkenntnisse aus dem Forschungsprojekt können mögliche Optimierungen des Prozesses definiert werden. Sowohl bei den Versuchen im Labormaßstab als auch bei den hochskalierten Versuchen kann gegebenenfalls eine Optimierung des Prozesses durch einen Kaskadenaufbau mit einem zweiten Doppelschneckenextruder erreicht werden. Ein zweiter Doppelschneckenextruder kann im Vergleich zu einem statischen Mischer eine zusätzliche und aktive Mischwirkung durch die Schnecken hervorrufen. Ein zusätzlicher Schereintrag kann vom Vorteil für einen hinreichenden PET-Abbau sein. Ebenfalls können wie bereits bei dem ersten Extruder je nach Bedarf Anpassungen an den Schneckenkonfigurationen durchgeführt werden. Des Weiteren kann im Vergleich zu einem statischen Mischer gegebenenfalls ein Materialwechsel leichter umgesetzt werden.

3 Zusammenfassung

Innerhalb des Forschungsprojekts „RezyBond“ konnten zahlreiche Erkenntnisse über das kontinuierliche chemische Recycling mittels Glykolyse auf einem Doppelschneckenextruder gesammelt und die Weiterverarbeitung der hergestellten Polyole in Klebstoffanwendungen aufgezeigt werden.

Zunächst erfolgte die Auswahl der Materialien für eine Glykolyse mit rPET im engen Austausch mit dem projektbegleitenden Ausschuss. Es wurden verschiedene Glykole/Polyole, Katalysatoren und rPET-Qualitäten ausgewählt. Parallel zur Materialauswahl wurde eine Gefährdungsbeurteilung der Materialsysteme durchgeführt. Es wurden mögliche Risiken erfasst und Maßnahmen zur Gefahrvermeidung getroffen. Neben der Erfassung der physikalischen Eigenschaften und der GefahrstoffEinstufung nach CLP-Verordnung wurden die notwendige persönliche Schutzausrüstung und die Expositionsschutzmaßnahmen für den kontinuierlichen Prozess festgelegt.

Für die ausgewählten Materialien wurden die Reaktionsbedingungen im Batchverfahren erschlossen und optimiert. Dies beinhaltete auch die ausführliche analytische Untersuchung der hergestellten Reaktionsprodukte. Bei den Batchversuchen konnte durch Austausch der PET-Flakes gegen PET-Pulver der PET-Anteil erhöht werden. Des Weiteren konnten die Reproduzierbarkeit und die Reaktionszeit, durch die Erhöhung der Oberfläche verbessert bzw. verkürzt werden.

Die erschlossenen Synthesebedingungen wurden für ausgewählte Glykole und Katalysatoren auf den kontinuierlichen Prozess übertragen. Für die Extrusionsversuche wurde ein Anlagenkonzept erstellt, welches die festgelegten Sicherheitsmaßnahmen beinhaltet. Die Übertragung der Synthesebedingungen wurde zunächst im Labormaßstab auf einem gleichläufigen Doppelschneckenextruder ZSE 18 HPe – 45 D im Durchsatzbereich von ca. 3 – 6 kg/h durchgeführt. Nachfolgend wurden die Erkenntnisse aus den Versuchen im Labormaßstab genutzt für ein Hochskalieren des kontinuierlichen Glykolyseprozesses auf eine ZSK 26 Mc18 im Durchsatzbereich von ca. 8 – 17 kg/h. Die Extrusionsversuche beinhalteten die Variation der Parameter Drehzahl, Durchsatz, Temperatur, Glykol- und Katalysatoranteil sowie der ausgewählten Komponenten. Innerhalb der kontinuierlichen Versuche konnten erfolgreich Reaktionsprodukte hergestellt werden, welche ebenfalls analytisch charakterisiert worden sind.

Die synthetisierten Oligomere innerhalb des Forschungsprojekts wurden auf ihre Eignung als Rohstoff für die Klebstoffanwendung geprüft. Drei Reaktionsprodukte wurden für Anwendungen als Schmelz- bzw. Haftschmelzklebstoffe für Klebungen von PET-Folien untersucht. Des Weiteren wurde der Anwendungsfall 2K-PU Klebstoffe für strukturelle Klebungen von AlMg3 und PC genauer betrachtet. Hierfür wurde ein Reaktionsprodukt ausgewählt und anteilig in eine Formulierung eingebracht. Mithilfe der Untersuchungen konnte gezeigt werden, dass sich die hergestellten Reaktionsprodukte als Rohstoffe für die Klebstoffentwicklung potenziell eignen.

Zum Ende des Forschungsprojekts stehen dem SKZ zwei Demonstratoranlagen zur Verfügung, welche für weitere Forschungstätigkeiten in diesem Bereich und von interessierten Unternehmen aus der Wirtschaft genutzt werden können.

Innerhalb von weiteren Forschungsarbeiten können Prozessoptimierungen des kontinuierlichen chemischen Recyclingprozesses durch einen Kaskadenaufbau mit einem zweiten Doppelschneckenextruder untersucht werden. Des Weiteren sind Optimierungen in Bezug auf die Phasenbildung/Homogenität, das Abbauverhalten und die klebtechnischen Eigenschaften möglich.

Mithilfe des Forschungsprojekts „RezyBond“ konnte die Machbarkeit der kontinuierlichen Glykolyse mit den verwendeten Materialsystemen und Anlagenkomponenten festgestellt werden. Des Weiteren konnte das Potenzial für die Nutzung der hergestellten Glykolyseprodukte in Klebstoffanwendungen aufgezeigt werden. Die erzielten Erkenntnisse aus dem Projekt können sowohl für Materialhersteller und kunststoffverarbeitende Betriebe als auch für Klebstoffhersteller genutzt werden, um eine Steigerung der Recycling- und Rezyklatquoten zu erreichen, ihre Ökobilanz zu verbessern und neue Geschäftszweige zu generieren.

4 Literaturverzeichnis

- [1] PlasticsEurope Deutschland e.V.: *Chemisches Recycling – Alle Fragen auf einen Blick*.
<https://plasticseurope.org/de/nachhaltigkeit/kreislaufwirtschaft/recycling/chemisches-recycling/>. Abrufdatum: 17.07.2025.
- [2] J. Vogel, F. Krüger, M. Fabian: *Chemisches Recycling*, 2020.
https://www.umweltbundesamt.de/system/files/medien/1410/publikationen/2020-07-17_hgp_chemisches-recycling_online.pdf. Abrufdatum: 20.02.2026.
- [3] L. Biermann, E. Brepohl, C. Eichert, M. Paschetag, M. Watts, S. Scholl: *Development of a continuous PET depolymerization process as a basis for a back-to-monomer recycling method*. *Green Processing and Synthesis* (Ed.), 2021, 10, 361–373, DOI: 10.1515/gps-2021-0036.
- [4] T. Forster, H. Malatyali, J. Rudloff, A. Hartwig, B. Mayer: *Kontinuierliches chemisches Recycling von Polyethylenterephthalat (PET)*. A. Seefried, M. Stommel (Eds.). Technische Universität Chemnitz; Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.V., Technomer 2025, 29. Fachtagung über Verarbeitung und Anwendung von Polymeren, 2025, 1–9, 978-3-939382-17-1.
- [5] P. Benyathiar, P. Kumar, G. Carpenter, J. Brace, D. K. Mishra: *Polyethylene Terephthalate (PET) Bottle-to-Bottle Recycling for the Beverage Industry: A Review*. *Polymers* (Ed.), 2022, 14(12), 2366, 1–29, DOI: 10.3390/polym14122366.
- [6] Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie: *A 016 - Gefährdungsbeurteilung - Sieben Schritte zum Ziel*. Berufsgenossenschaft Rohstoffe und chemische Industrie (Ed.), Heidelberg, 2025, Ausgabe 5/2025.
- [7] Bundesministerium der Justiz, Bundesamt für Justiz: *Verordnung zum Schutz vor Gefahrstoffen*) (Gefahrstoffverordnung - GefStoffV)*. Bundesministerium der Justiz, Bundesamt für Justiz (Ed.), 2010, Ausgabe 26.11.2010, Fassung 02.12.2024.
- [8] Europäisches Parlament und Rat der Europäischen Union: *VERORDNUNG (EG) Nr. 1272/2008*, 2008.
- [9] Bundesanstalt für Arbeitsschutz und Arbeitsmedizin: *TRGS 722 Vermeidung oder Einschränkung gefährlicher explosionsfähiger Gemische*, Ausgabe Februar 2021,

- Fassung 14.03.2022. <https://www.baua.de/DE/Angebote/Rechtstexte-und-Technische-Regeln/Regelwerk/TRGS/TRGS-722.html>. Abrufdatum: 30.01.2025.
- [10] Carl Roth GmbH + Co. KG: *Sicherheitsdatenblatt: Zinkacetat >= 95 %, wasserfrei, rein*. Carl Roth GmbH + Co. KG (Ed.), 2022. <https://www.carlroth.com/de/de/von-a-bis-z/zinkacetat/p/9625.3>. Abrufdatum: 05.03.2026.
- [11] TCI EUROPE N.V.: *Sicherheitsdatenblatt: Zinkacetat >98,0%(T)*. TCI EUROPE N.V. (Ed.), 2021. <https://www.tcichemicals.com/DE/de/p/Z0044>. Abrufdatum: 05.03.2026.
- [12] BG BAU - Berufsgenossenschaft der Bauwirtschaft: *Gefahrenklassen*. <https://www.bgbau.de/themen/sicherheit-und-gesundheit/gefahrstoffe/sicherheitsdatenblatt/ Gefahrenklassen>. Abrufdatum: 12.02.2026.
- [13] A. Bivens: *Polymer-to-Solvent Reference Table for GPC/SEC: Technical Overview*. Agilent Technologies (Ed.), USA, 2016, 5991-6802EN.
- [14] F. Henning, J. Diemert, B. Sandoz: *Polyethylenterephthalat (PET)*, in *Kunststoffe: Eigenschaften und Anwendungen* (Hrsg.: H. Domininghaus, P. Elsner, P. Eyerer, T. Hirth), Springer-Verlag, Heidelberg, 2012. 978-3-642-16172-8, S. 798 - 799.
- [15] K. Kohlgrüber: *Der gleichläufige Doppelschneckenextruder: Grundlagen, Technologie, Anwendungen*, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2016, 978-3-446-43361-8. S. 535 - 536.
- [16] ColVisTec AG: *Inline Spektroskopie*. <https://www.colvistec.de/inline-spektroskopie.aspx>. Abrufdatum: 09.02.2026.
- [17] ColVisTec AG: *Sonden für Inline Spektroskopie*. <https://www.colvistec.de/Sonden.aspx>. Abrufdatum: 25.02.2026.
- [18] R. Dahlmann, E. Haberstroh, G. Menges: *Menges Werkstoffkunde Kunststoffe*, 7. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, 2022, 978-3-446-45801-7. S. 458 - 460.
- [19] L. G. Weyer: *Near-Infrared Spectroscopy of Organic Substances*. Applied Spectroscopy Reviews (Ed.), 1985, 21:1-2, 1-43, DOI: 10.1080/05704928508060427.

[20] Gigahertz Optik GmbH: *BTS2048-IR*. <https://www.gigahertz-optik.com/de-de/produkt/bts2048-ir/>. Abrufdatum: 25.02.2026.

5 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Komponenten der Reaktion für die Glykolyse von PET (links: rezykliertes PET und Glykol), Katalysator und erwartetes Produkt (Oligomer).	3
Abbildung 2: Schema der GefahrstoffEinstufung und Gefährdungsbeurteilung innerhalb des Forschungsprojekts.....	6
Abbildung 3: Aufbau der Apparatur für die Glykolyse im Labormaßstab.....	13
Abbildung 4: Reaktionsschema mit den erprobten Glykolen und Katalysatoren im Rahmen der Erschließung optimaler Labor-Synthesebedingungen für eine maximale Ausbeute; Bis(hydroxyethyl)terephthalat (BHET), 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]-dec-5-en (TBD), 1,1,3,3-Tetramethylguanidin (TMG), 1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU), weitere untersuchte Katalysatoren: DL-Tryptophan, DL-Prolin und L-Arginin (nicht gezeigt); ebenfalls nicht gezeigt das Polyol Glycerin, das anstelle eines Glykols eingesetzt wurde.	14
Abbildung 5: MALDI-ToF-MS-Spektrum eines mit PG umgesetzten PET; Vergrößerung der Nonamer Signalgruppe mit annotierten Massendifferenzen von 14 Da; Strukturvorschlag $[M_{n+m}+Na]^+$ zu konstitutionsisomeren Nonameren ($m = 9-n$; $n = 0-2$): eingebautes PG liefert eine Wiederholungseinheiten n (rot umklammert), die sich aufgrund der zusätzlichen CH_2 Einheit um 14 Da zur PET Wiederholungseinheit m (grün umklammert) unterscheidet; Matrix aus Dithranol, Lösemittel Hexafluorisopropanol (HFIP).	15
Abbildung 6: Produkteigenschaften lassen sich über die Wahl des Glykols, das Mengenverhältnis und den Prozess steuern.	19
Abbildung 7: Ergebnisse aus der Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Katalysatoren (TBD, TMG, DBU und $Zn(OAc)_2$) auf die Glykolyse am Beispiel von der Umsetzung von Flakes mit EG (MALDI-ToF-MS).	22
Abbildung 8: IR-Spektren der Glykolyse mit EG und PET Flakes im Vergleich zu Referenz PET (grau). Die kristalline C-O-Ester-Valenzschwingung des PET (rot hinterlegt)	

verschwindet infolge der Glykolyse. Blau = TBD katalysiert, Grün = TMG katalysiert, Gelb = DBU katalysiert, Violett = Zn(OAc) ₂ katalysiert.....	23
Abbildung 9: Prinzipskizze des Anlagenaufbaus für die Laborextrusionsversuche.....	24
Abbildung 10: Anlagenaufbau der durchgeführten Extrusionsversuche auf der ZSE 18 HPe - 45D.	27
Abbildung 11: Versuchsplan für die Extrusionsversuche im Labormaßstab.	28
Abbildung 12: Hergestellte Reaktionsprodukte aus den Extrusionsversuchen im Labormaßstab mit EG/Zn(OAc) ₂ (links) und PEG300/TBD (rechts).	30
Abbildung 13: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und Zn(OAc) ₂ bei geringem Durchsatz.	31
Abbildung 14: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und Zn(OAc) ₂ bei hohem Durchsatz.	32
Abbildung 15: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und TBD bei geringem Durchsatz.	33
Abbildung 16: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und TBD bei hohem Durchsatz.	34
Abbildung 17: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und Zn(OAc) ₂ bei geringem Durchsatz.	35
Abbildung 18: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und Zn(OAc) ₂ bei hohem Durchsatz.	36
Abbildung 19: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M _n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und TBD bei geringem Durchsatz.	37

Abbildung 20: Abhängigkeit der variierten Parameter im Laborextrusionsprozess auf M_n der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und TBD bei hohem Durchsatz.	38
Abbildung 21: Prinzipskizze des Anlagenaufbaus für die hochskalierten Extrusionsversuche.	40
Abbildung 22: Anlagenaufbau der durchgeführten Extrusionsversuche auf der ZSK 26 Mc18.....	42
Abbildung 23: Versuchsplan für die hochskalierten Extrusionsversuche mit EG/ $Zn(OAc)_2$ und PEG300/ $Zn(OAc)_2$	43
Abbildung 24: Hergestellte Reaktionsprodukte aus den hochskalierten Extrusionsversuche mit EG/ $Zn(OAc)_2$ (links), getrennte Phasen mit EG/ $Zn(OAc)_2$ (mitte) und PEG300/TBD (rechts).	46
Abbildung 25: Beispielmessungen der Verweilzeit (dL^* = Differenz der gegebenen Helligkeit zum gesetzten Standard) für Messungen mit nicht eindeutigem Messsignal (links) und nicht erreichen des Ursprungswerts (rechts).....	48
Abbildung 26: Abhängigkeit der variierten Parameter im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG und $Zn(OAc)_2$	49
Abbildung 27: Abhängigkeit des Katalysatortyps im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von EG/ $Zn(OAc)_2$, EG/TBD und kein Katalysator.	50
Abbildung 28: Abhängigkeit der variierten Parameter im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300 und $Zn(OAc)_2$	51
Abbildung 29: Abhängigkeit des Katalysatortyps im hochskalierten Extrusionsprozess auf den Beginn der Verweilzeit der hergestellten Reaktionsprodukte bei der Kombination von PEG300/ $Zn(OAc)_2$, PEG300/TBD und kein Katalysator.....	52
Abbildung 30: Angenommene Molekülgruppen von Komponenten und Reaktionsprodukte mit PET + EG (links) und PET + PEG300 (rechts).	54

Abbildung 31: NIR-Auswertung für den Vergleich des Durchsatzes (8,65 kg/h vs. 17,29 kg/h) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und Zn(OAc) ₂ mit links Scores und rechts Loadings.	55
Abbildung 32: NIR-Auswertung für den Vergleich der Drehzahl (200 1/min, 400 1/min und 600 1/min) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und Zn(OAc) ₂ . mit links Scores und rechts Loadings.	55
Abbildung 33: NIR-Auswertung für den Vergleich der Temperatur (180 °C und 190 °C) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und Zn(OAc) ₂ mit links Scores und rechts Loadings.	56
Abbildung 34: NIR-Auswertung für den Vergleich des Glykolanteils (Glykol:PET 2:1 und 1:1) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und Zn(OAc) ₂ mit links Scores und rechts Loadings.	57
Abbildung 35: NIR-Auswertung für den Vergleich des Katalysatoranteils (Standard (0,005 w%), geringer (0,003 w%) und kein Katalysator (0 w%)) bei den hergestellten Reaktionsprodukten aus EG und Zn(OAc) ₂ mit links Scores und rechts Loadings.....	57
Abbildung 36: NIR-Auswertung für den Vergleich der Katalysatoren Zn(OAc) ₂ und TBD bei den hergestellten Reaktionsprodukten in der Kombination mit EG mit links Scores und rechts Loadings.	58
Abbildung 37: Schmelzviskositäten von drei unterschiedlichen RezyBond Produkten aus Laborversuchen, gemessen an einer Discovery HR-2, 25 mm Platte (Alu)/Platte Spalt 500 µm Spalt von 130 °C bis 80 °C mit einer Scherrate von 1 s ⁻¹	61
Abbildung 38: Bruchbilder und Boxplots der in Anlehnung an DIN EN 1465 geprüften Klebungen (Zug-Scher-Prüfungen) auf A-PET für eine kommerzielle EVA basierte Referenz (links) im Vergleich zu zwei RezyBond-Produkten aus Glykolyse mit PG, katalysiert mit TBD oder Zn(OAc) ₂ (RezyBondV23 und -24 resp.).....	65
Abbildung 39: Bilder zweier Schälprüfungen und Boxplots der durchschnittlich angelegten Zugkraft zur Schälung in Anlehnung an DIN EN ISO 11339 (T-Peelprüfungen) auf PET-Folie für drei RezyBond-Produkte aus Glykolyse mit PG in unterschiedlichen Molverhältnissen 0,89 / 1 und 1 / 1 (RezyBondV23 und -25-2 resp.) und aus Glykolyse mit Glycerin im Molverhältnis 2 / 1 (RezyBondV27-2).	66

Abbildung 40: Boxplots zu Ergebnissen aus Zug-Scher-Prüfungen nach DIN EN 1465 der beiden Serien (Klebung auf AlMg3, links und auf PC, rechts), die mit vier 2K-PU Rezepturen geklebt wurden, in denen RezyBondV27-2 in unterschiedlichen Anteilen enthalten ist: 0 % = Referenz (beige); 5 % (hellblau); 10 % (blau) und 20 % (dunkelblau).

.....68

6 Anhang

Tabelle 11: Versuchsplan für die Extrusionsversuche im Labormaßstab in Arbeitspaket 7 (vgl. Kapitel 2.7).

Versuchsnummer	Gesamtdurchsatz [kg/h]	Glykol			Katalysator				Polymer				
		Typ	Gewichtsanteil auf Polymer	Durchsatz [kg/h]	Typ	Gewichtsanteil auf Polymer	Durchsatz [kg/h]	Konzentration Dosierung [g/l]	Typ	Gewichtsanteil auf Glykol	Durchsatz [kg/h]	Drehzahl [1/min]	Temperatur [°C]
V1	3,004	EG	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	400	180
V2	6,008	EG	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	400	180
V3	3,004	EG	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	600	180
V4	6,008	EG	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	600	180
V5	6,004	EG	0,67	4,0	TBD	0,002	0,004	30,0	PET	0,33	2,0	400	180
V6	4,008	EG	0,50	2,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,50	2,0	400	180
V7	3,004	EG	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	400	190
V8	6,008	EG	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	400	190
V9	3,004	EG	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	600	190
V10	6,008	EG	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	600	190
V11	3,005	EG	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	400	180
V12	6,011	EG	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	400	180
V13	3,005	EG	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	600	180
V14	6,011	EG	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	600	180
V15	6,005	EG	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,003	0,005	30,0	PET	0,33	2,0	400	180
V41	3,008	EG	0,50	1,5	Zn(OAc) ₂	0,005	0,008	30,0	PET	0,50	1,5	400	180
V17	3,005	EG	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	400	190
V18	6,011	EG	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	400	190
V19	3,005	EG	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	600	190
V20	6,011	EG	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	600	190
V21	3,005	PEG300	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	400	210
V22	6,011	PEG300	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	400	210
V23	3,005	PEG300	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	600	210
V24	6,011	PEG300	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	600	210
V25	6,005	PEG300	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,003	0,005	30,0	PET	0,33	2,0	400	210
V26	3,008	PEG300	0,50	1,5	Zn(OAc) ₂	0,005	0,008	30,0	PET	0,50	1,5	400	210
V27	3,005	PEG300	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	400	220
V28	6,011	PEG300	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	400	220
V29	3,005	PEG300	0,67	2,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,005	30,0	PET	0,33	1,0	600	220
V30	6,011	PEG300	0,67	4,0	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,33	2,0	600	220
V31	3,004	PEG300	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	400	180
V31.2	3,004	PEG300	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	400	210
V32	6,008	PEG300	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	400	210
V33	3,004	PEG300	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	600	210
V34	6,008	PEG300	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	600	210
V35	6,004	PEG300	0,67	4,0	TBD	0,002	0,004	30,0	PET	0,33	2,0	400	210
V36	3,006	PEG300	0,50	1,5	TBD	0,004	0,006	30,0	PET	0,50	1,5	400	210
V37	3,004	PEG300	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	400	220
V38	6,008	PEG300	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	400	220
V39	3,004	PEG300	0,67	2,0	TBD	0,004	0,004	30,0	PET	0,33	1,0	600	220
V40	6,008	PEG300	0,67	4,0	TBD	0,004	0,008	30,0	PET	0,33	2,0	600	220

Tabelle 12: Versuchsplan für die hochskalierten Extrusionsversuche in Arbeitspaket 8 (vgl. Kapitel 2.8) mit gelb = Sternpunkte und gelb/grün = durchgeführte Versuchspunkte.

Versuchsnummer	Gesamtdurchsatz [kg/h]	Glykol			Katalysator				Polymer				
		Typ	Gewichtsanteil auf Polymer	Durchsatz [kg/h]	Typ	Gewichtsanteil auf Polymer	Durchsatz [kg/h]	Konzentration Dosierung [g/l]	Typ	Gewichtsanteil auf Glykol	Durchsatz [kg/h]	Drehzahl [1/min]	Temperatur [°C]
SV1	8,65	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	180
SV2	12,97	EG	0,67	8,63	Zn(OAc) ₂	0,005	0,023	30,0	PET	0,33	4,32	400	180
SV3	17,29	EG	0,67	11,51	Zn(OAc) ₂	0,005	0,031	30,0	PET	0,33	5,75	400	180
SV4	8,64	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,003	0,008	30,0	PET	0,33	2,88	400	180
SV5	8,66	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,011	0,031	30,0	PET	0,33	2,88	400	180
SV6	8,67	EG	0,50	4,32	Zn(OAc) ₂	0,005	0,023	30,0	PET	0,50	4,32	400	180
SV7	8,66	EG	0,75	6,48	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,25	2,16	400	180
SV8	8,65	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	170
SV9	8,65	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	190
SV10	8,65	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	200	180
SV11	8,65	EG	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	600	180
SV12	8,63	EG	0,67	5,75					PET	0,33	2,88	400	180
SV13	8,64	EG	0,67	5,75	TBD	0,004	0,012	30,0	PET	0,33	2,88	400	180
SV14	8,65	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	210
SV15	12,97	PEG300	0,67	8,63	Zn(OAc) ₂	0,005	0,023	30,0	PET	0,33	4,32	400	210
SV16	17,29	PEG300	0,67	11,51	Zn(OAc) ₂	0,005	0,031	30,0	PET	0,33	5,75	400	210
SV17	8,64	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,003	0,008	30,0	PET	0,33	2,88	400	210
SV18	8,66	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,011	0,031	30,0	PET	0,33	2,88	400	210
SV19	8,67	PEG300	0,50	4,32	Zn(OAc) ₂	0,005	0,023	30,0	PET	0,50	4,32	400	210
SV20	8,66	PEG300	0,75	6,48	Zn(OAc) ₂	0,005	0,011	30,0	PET	0,25	2,16	400	210
SV21	8,65	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	200
SV22	8,65	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	400	220
SV23	8,65	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	200	210
SV24	8,65	PEG300	0,67	5,75	Zn(OAc) ₂	0,005	0,015	30,0	PET	0,33	2,88	600	210
SV25	8,63	PEG300	0,67	5,75					PET	0,33	2,88	400	210
SV26	8,64	PEG300	0,67	5,75	TBD	0,004	0,012	30,0	PET	0,33	2,88	400	210