



(10) **DE 10 2021 129 921 B3** 2022.03.24

(12)

Patentschrift

(21) Aktenzeichen: **10 2021 129 921.7**
(22) Anmeldetag: **16.11.2021**
(43) Offenlegungstag: –
(45) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung: **24.03.2022**

(51) Int Cl.: **C08J 11/04** (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01)
C08J 11/28 (2006.01)
A62D 3/02 (2007.01)

Innerhalb von neun Monaten nach Veröffentlichung der Patenterteilung kann nach § 59 Patentgesetz gegen das Patent Einspruch erhoben werden. Der Einspruch ist schriftlich zu erklären und zu begründen. Innerhalb der Einspruchsfrist ist eine Einspruchsgebühr in Höhe von 200 Euro zu entrichten (§ 6 Patentkostengesetz in Verbindung mit der Anlage zu § 2 Abs. 1 Patentkostengesetz).

(73) Patentinhaber:
**Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden e.
V., 01069 Dresden, DE**

(74) Vertreter:
**Rauschenbach Patentanwälte
Partnerschaftsgesellschaft mbB, 01187 Dresden,
DE**

(72) Erfinder:
**Zimmerer, Cordelia, 01728 Bannewitz, DE; Kaiser,
Stephanie, 01097 Dresden, DE; Putzke, Sascha,
01737 Tharandt, DE; Simon, Frank, 01099
Dresden, DE**

(56) Ermittelte Stand der Technik:

**ŽGAJNAR GOTVAJN, Andreja; KALČÍKOVÁ,
Gabriela: Delamination of plastic-coated waste
paper by enzymes of the white rot fungus
Dichomitus squalens. In: Journal of
environmental management, Vol. 228, 2018, S.
165-168. - ISSN 0301-4797**

(54) Bezeichnung: **Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden**

(57) Zusammenfassung: Die Erfindung bezieht sich auf das Gebiet der Chemie und betrifft ein Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, wie es beispielsweise für lackierte, beschichtete oder bedruckte Bauteile eingesetzt werden kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens, welches im Wesentlichen zerstörungsfrei für die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde realisiert wird und bei dem Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in überwiegender Menge wiederverwertbar sind.

Gelöst wird die Aufgabe durch ein Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, bei dem Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde, die einen Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen aufweisen, in eine wässrige Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen eingebracht werden und nachfolgend die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein getrennt werden.

Beschreibung

[0001] Die Erfindung bezieht sich auf die Gebiete der Chemie und der Materialwirtschaft und betrifft ein Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, wie es beispielsweise für lackierte, beschichtete oder bedruckt Bauteile eingesetzt werden kann, die beispielsweise als metallisierte Kunststoffe, faserverstärkte Polymerkomposite, partikelgefüllte Kunststoffe, faserverstärkte Betone, kohlenstofffaserverstärkte Composite als leitfähige Leichtbauteile, als Leiterplatten oder auch für dekorative Anwendungen im Sanitärbereich oder als Schmuck oder Ziergegenstände zur Anwendung gekommen sind.

[0002] Ohne Zweifel kommen Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde bei der Produktion von Konsumgütern, im Massiv- und Ingenieurbau, bei der Konstruktion von Transportmitteln, beim Leichtbau und im Bereich der Elektronik, Mechatronik und Elektroindustrie eine besondere Rolle zu. Neben ihrer fundamentalen Rolle als Funktionsträger ermöglicht die Substitution von tradierten Materialien durch Verbundwerkstoffe infolge verwirklichter Leichtbaukonzepte Möglichkeiten zur Energieeinsparung und zur Ressourcenschonung.

[0003] Ein Verbundwerkstoff oder Kompositwerkstoff ist ein Werkstoff aus zwei oder mehr verbundenen Materialien, der andere Werkstoffeigenschaften besitzt als seine einzelnen Komponenten. Ein Verbundwerkstoff mit einem Kunststoffanteil kann auch als Compound bezeichnet werden.

[0004] Als Materialverbund werden generell dauerhafte, vom Letztverbraucher nicht leicht trennbare Kombinationen von zwei oder mehreren unterschiedlichen Packstoffen bezeichnet, wie Kunststoff-Metall-Verbunde, Papier-Kunststoff-Verbunde, Papp-Metall-Verbunde, Holz-Metall-Verbund, Holz-Kunststoff-Verbunde usw. (technische Definition Materialverbund).

[0005] Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sollen unter Verbundwerkstoffen auch Materialverbunde verstanden werden, und umgekehrt.

[0006] Bei vielen Verbundwerkstoffen bestimmen die bei der Verbundbildung entstehenden Phasengrenzen im Wesentlichen die Eigenschaften der Verbundwerkstoffe. Um den mechanischen und thermischen Beanspruchungen der Verbundwerkstoffe gerecht zu werden, werden haftvermittelnde Systeme (Haftvermittler) eingesetzt, die die Haftung zwischen den mindestens zwei zu kombinierenden Materialien (Komponenten), beispielsweise von Substrat und Deckschicht (Coating) realisieren. Dabei kann es vorteilhaft sein, wenn Reaktionen der Haftvermittler mit den jeweiligen Komponenten realisiert

werden, wie beispielsweise Reaktionen der zwischen den funktionellen Gruppen der haftvermittelnden Substanzen und den jeweiligen Komponenten. Solche Reaktionen führen in der Regel zu Ausbildung irreversibler Wechselwirkungen, wie beispielsweise kovalenten Bindungen, zu den jeweiligen Komponenten und damit zu stoffschlüssigen und kraftschlüssigen, meist auch formschlüssigen Verbindungen der Komponenten. Sollen so hergestellte Verbundwerkstoffe recycelt werden, geht dies mit der weitgehenden Zerstörung der einer oder beider verbundener Komponenten einher.

[0007] Die Metallisierung von Oberflächen setzt eine gute Haftung der aufzubringenden Metallschicht auf der Oberfläche des betreffenden Bauteiles voraus.

[0008] Dabei sollen auch die Oberflächen aus elektrisch nichtleitenden Materialien, wie Kunststoffen, Glas, Legierungen, Oxide, Halbleitern oder Keramiken, metallisiert werden.

[0009] Derartige Oberflächen werden bekanntermaßen beispielsweise vernickelt, verzinkt, verzinnt, verkupfert, verchromt oder mit anderen Materialien beschichtet, wie mit Aluminium- und Magnesiumlegierungen, Stahl, oder technische Legierungen dieser Metalle, oder auch mit Edelmetallen, wie Gold oder Silber oder deren Legierungen. Bevorzugte Legierungen für die Beschichtung von Oberflächen sind Kupfer, Zink, Legierungen aus Zink/Eisen, Zink/Mangan, Zink/Cobalt oder Zinn, Legierungen aus Zinn/Kupfer, Zinn/Zink, Zinn/Blei, Zinn/Silber, Zinn/Bismut.

[0010] Die Qualität der Metallisierung und Haftung der Schicht an der Oberfläche der Kunststoffteile wird unter anderem von der Art der Modifikation der Kunststoffoberfläche beeinflusst. Diese ist maßgeblich für eine hohe Haftung der gesamten Metallschicht an der Kunststoffoberfläche verantwortlich.

[0011] Nach der DE 10 2011 055 117 A1 ist ein Verfahren zur Metallisierung der Oberfläche eines Substrates, insbesondere eines Polymersubstrates, bekannt, bei dem das Substrat eine metallische Dotierung aufweist, mit wenigstens den Verfahrensschritten a) Aktivierung der zu metallisierenden Bereiche des Substrates durch Bestrahlung mit einem Laser, b) Benetzung der aktivierten Bereiche des Substrates mit einer alkalischen Lösung und c) Metallisierung der aktivierten Bereiche des Substrates durch chemische Abscheidung von Metall.

[0012] Aus der WO 2011/005258 A1 ist eine Polymerzusammensetzung zur Reduzierung, Beseitigung und Prävention von Biofilmen auf Oberflächen, insbesondere von Membranen, bekannt. Dazu wird

eine Polydopaminschicht auf die Oberfläche aufgebracht.

[0013] Gemäß der US 2010/0021748 A1 ist ein Verfahren zur Herstellung von Bauteilen von Laserdruckern (Fuser) bekannt, bei der die Metallisierung unter Beteiligung eines Polycatecholamins realisiert wird. Hergestellt wird das Bauteil, indem ein Substrat, vorzugsweise Polyimid, mit Catecholamin beschichtet wird und die entstandene Polycatecholaminschicht mittels stromlosen Metallisierens mit einer dünnen Metallschicht bedeckt wird und nachfolgend das so vormetallisierte Substrat mittels eines galvanischen Verfahrens mit einer Metallschicht auf der dünnen Metallschicht versehen wird. Als Catecholamin kann auch Dopamin eingesetzt werden.

[0014] Dopamin ist aus der Natur auch als „Superkleber“ von beispielsweise Gemeinen Miesmuscheln (*Mytilus edulis*) bekannt. An ihrem Fuß scheiden die Miesmuscheln Fäden zu ihrer Befestigung aus, die aus einem Proteinkleber bestehen, dessen wichtigster Bestandteil 3,4-Dihydroxyphenethylamin, kurz „Dopamin“ genannt, ist. Unter den im Wasser herrschenden Bedingungen reagiert Dopamin in mehreren Schritten zu einer Polymermatrix, einem stark vernetzten System aus Makromolekülen.

[0015] Weiter sind aus der DE 10 2016 222 943 A1 metallisierte Oberflächen bekannt, die aus einem Substratmaterial besteht, dessen Oberfläche mit elektrisch leitenden Materialien beschichtet ist, wobei zwischen Substratmaterial und elektrisch leitender Schicht eine Schicht aus Polydopamin angeordnet ist, die an der Oberfläche des Substratmaterials haftet. Über die Dicke der Polydopaminschicht mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche des Substratmaterial nimmt die Konzentration an mindestens teilweise reduzierten Metallatomen oder Metallclustern zu, die ein perkolierendes Netzwerk aus den Metallatomen oder Metallclustern bilden, und die Schicht aus elektrisch leitenden Material, welche auf der oder den Oberflächen der Polydopaminschicht positioniert ist, mit dem Netzwerk aus den Metallatomen oder Metallclustern mindestens elektrisch leitend und haftend verbindet.

[0016] Ein stoffliches Recycling generell, das in den Ländern der Europäischen Union als sinnvoll und ressourcenschonend angesehen wird und das durch eine Reihe administrativer und legislativer Maßnahmen umgesetzt werden soll, scheitert an Verbundwerkstoffen meist deshalb, da diese in der Regel nicht in ihre Komponenten sortenrein zerlegt werden können.

[0017] Daher lassen sich derartige Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde bisher nicht recyceln.

[0018] Nachteilig bei allen bekannten Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden ist, dass die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde nur mechanisch zerstört und zerkleinert werden können und ein Recycling der Einzelkomponenten im Wesentlichen nicht oder nicht sortenrein möglich ist.

[0019] Eine Delamination von kunststoffbeschichtetem Altpapier mittels der Enzyme Laccase, Lignin-Peroxidase und Mangan-Peroxidase, welche den Papieranteil der Kunststoffverbunde abbauen, ist bekannt aus: ŽGAJNAR GOTVAJN, Andreja ; KALČÍKOVÁ, Gabriela: Delamination of plastic-coated waste paper by enzymes of the white rot fungus *Dichomitus squalens*. In: Journal of environmental management, Vol. 228, 2018, S. 165-168. - ISSN 0301-4797.

[0020] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht in der Angabe eines Verfahrens zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, welches im Wesentlichen zerstörungsfrei für die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde realisiert wird und bei dem Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in überwiegender Menge wiederverwertbar sind.

[0021] Die Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen angegebene Erfindung gelöst. Vorteilhafte Ausgestaltungen sind Gegenstand der Unteransprüche, wobei die Erfindung auch Kombinationen der einzelnen abhängigen Ansprüche im Sinne einer und-Verknüpfung einschließt, solange sie sich nicht gegenseitig ausschließen.

[0022] Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden werden Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde, die einen Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen aufweisen, in eine wässrige Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen eingebracht und nachfolgend die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein getrennt.

[0023] Vorteilhafterweise werden als Verbundwerkstoffe metallisierte elektrisch nichtleitende Materialien eingesetzt, wie Kunststoffe, Glas, Legierungen, Oxide, Halbleiter oder Keramik, oder faserverstärkte Polymerkomposite, partikelgefüllte Kunststoffe, faserverstärkte Betone oder kohlenstofffaserverstärkte Composites.

[0024] Ebenfalls vorteilhafterweise werden als Haftvermittler aus niedermolekulare und/oder makromolekulare Stoffen mit mindestens phenolischen Grup-

pen biogene oder synthetische Polyphenole eingesetzt.

[0025] Weiterhin vorteilhafterweise werden als biogene Polyphenole Derivate von Dopamin, Huminsäure und/oder Lignin, sowie deren Polymere, einzeln oder gemeinsam, eingesetzt.

[0026] Und auch vorteilhafterweise werden als Enzyme Laccasen oder Peroxidasen oder als Enzyme Laccasen und Peroxidasen eingesetzt.

[0027] Vorteilhaft ist es auch, wenn die Menge oder Konzentration an Laccasen oder Peroxidasen in der wässrigen Lösung oder wässrigen Suspension in Abhängigkeit von ihrer Wirksamkeitsdauer, ihrer Aktivität und der Verfahrenstemperatur bestimmt wird, wobei je länger die Wirksamkeitsdauer und je höher die Aktivität der Enzyme ist, umso geringer ist die Menge und/oder Konzentration der Laccasen und/oder Peroxidasen und umso geringer kann die Verfahrenstemperatur gewählt werden.

[0028] Ebenfalls vorteilhaft ist es, wenn die Menge oder Konzentration an Laccasen und/oder Peroxidasen in der wässrigen Lösung oder wässrigen Suspension weiterhin von der Menge an phenolischen Gruppen in den niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen des Haftvermittlers bestimmt wird, wobei je mehr phenolische Gruppen vorhanden sind, umso mehr Laccasen und/oder Peroxidasen werden eingesetzt.

[0029] Weiterhin vorteilhaft ist es, wenn die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen mit Temperaturen zwischen 12 °C und 35 °C, vorteilhafterweise bei Raumtemperatur (23 °C), eingebracht werden.

[0030] Und auch vorteilhaft ist es, wenn die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen für 10 min bis 48 h, vorteilhafterweise für 30 min bis 10 h, noch vorteilhafterweise für 1 h bis 5 h, eingebracht werden.

[0031] Von Vorteil ist es auch, wenn zu der wässrigen Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen Puffer oder Puffersysteme zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung oder Suspension eingebracht werden.

[0032] Und auch von Vorteil ist es, wenn Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein in Abhängig-

keit von den jeweiligen Materialien mit bekannten Verfahren getrennt werden.

[0033] Mit der vorliegenden Erfindung wird es erstmals möglich, ein Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden anzugeben, welches im Wesentlichen zerstörungsfrei für die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde realisiert wird und bei dem Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in überwiegender Menge wiederverwertbar sind.

[0034] Erreicht wird dies durch ein Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, bei dem Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde, die einen Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen aufweisen, in eine wässrige Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen eingebracht werden.

[0035] Als Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde können metallisierte elektrisch nichtleitende Materialien, wie Kunststoffe, Glas, Legierungen, Oxide, Halbleiter oder Keramik, oder faserverstärkte Polymerkomposite, partikelgefüllte Kunststoffe, faserverstärkte Betone, kohlenstofffaserverstärkte Composite vorhanden sein.

[0036] Diese Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde weisen die Besonderheit auf, dass sie einen Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen aufweisen.

[0037] Solche niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen können biogene oder synthetische Polyphenole sein, wie beispielsweise Derivate von Dopamin, Huminsäure und/oder Lignin, sowie deren Polymere, die einzeln oder gemeinsam vorhanden sein können.

[0038] Beispielsweise kann Dopamin auf Kunststoffsubstraten zu Polydopamin (PDA) polymerisiert werden. Dabei kommt es infolge der Verringerung des molekularen Volumens der Dopamin-Sequenzen zum formschlüssigen Haften des PDA-Films auf den Kunststoffsubstraten. Die molekulare Struktur des PDA ist so beschaffen, dass es - vermutlich über koordinative Bindungen - Metallcluster bindet und so die Haftung zur stromlos oder galvanisch applizierten Metallschicht vermittelt.

[0039] Ebenso kann bei der Polymerisation des Dopamins aus der Lösung bei gleichzeitigem Vorhandensein von Metallionen in Lösung über die Dicke der Polydopaminschicht mit zunehmender Entfernung von der Oberfläche des Substratmaterial

durch Abnahme der Konzentration an Dopamin die Konzentration reduzierten Metallatomen oder Metallclustern zunehmen, die ein perkolierendes Netzwerk aus den Metallatomen oder Metallclustern bilden können.

[0040] Diese Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen können auch keine chemischen Reaktionen eingehen, also nur formschlüssig haften, oder nur reversible chemische Reaktionen eingehen.

[0041] Trotzdem ist ein komponentenspezifisches sortenreines Trennen der Materialien für ein Recycling bisher nicht möglich.

[0042] Mit der erfindungsgemäßen Lösung wird ein Trennen der zuvor haftenden Komponenten ermöglicht, wobei diese in ihren jeweilige materiellen Beschaffenheiten vollständig erhalten bleiben. Dieses komponentenspezifische Trennen der Verbundbildung ist eine grundlegende Voraussetzung für jedes Recycling-Konzept, das eine stoffliche Wiederverwertung der einzelnen Komponenten anstrebt.

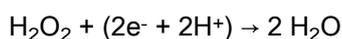
[0043] Ausgehend von derartigen Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden werden diese erfindungsgemäß mit wässrigen Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen in Kontakt gebracht.

[0044] Laccasen katalysieren die gekoppelte Oxidation phenolischer Substanzen mit der Reduktion von Sauerstoff. Laccasen sind nach dem numerischen Klassifikationssystem für Enzyme als EC 1.10.3.2. klassifiziert. Dabei wird die Phenolgruppe zu einem Radikal oxidiert, während Sauerstoff zu Wasser reduziert wird:

Laccase



[0045] Peroxidasen sind Enzyme, welche die Reduktion von Peroxiden katalysieren.



[0046] Peroxidasen sind nach dem numerischen Klassifikationssystem für Enzyme als EC 1.11.1. klassifiziert. Durch diese katalysierte enzymatische Reaktion werden die phenolischen Gruppen des Haftvermittlers zerstört und in flüssige oder gasförmige Zersetzungsprodukte überführt.

[0047] Catechol oder Brenzcatechin oder 1.2-Dihydroxybenzol ist ein zweiwertiges Phenol, und betrifft im Rahmen der vorliegenden Erfindung die phenolischen Gruppen der niedermolekularen und/oder

makromolekularen Stoffe, die die Haftvermittler in den Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden sind.

[0048] Die wässrige Lösung oder wässrige Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen kann erfindungsgemäß nur wirksam sein, wenn die eingesetzten Enzyme oder Enzymmischungen noch aktiv sind. Daher muss in Abhängigkeit von den jeweils eingesetzten Enzymen oder Enzymmischungen die Zeit und/oder die Konzentration und/oder die Temperatur und/oder die Aktivität des Verfahrens an den zu recycelnden Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden geprüft und gegebenenfalls mit einigen wenigen Versuchen getestet werden. Von den Enzymen sind grundsätzlich Wirksamkeitsdauer, bei welcher Temperatur und Aktivität bekannt, so dass in Abhängigkeit von der Menge an Haftvermittler im Verbundwerkstoff oder Materialverbund die Menge an notwendig einzusetzenden Enzymen berechnet werden kann.

Je länger die Wirksamkeitsdauer und je höher die Aktivität der Enzyme, umso geringer muss die eingesetzte Menge an Enzymen sein.

[0049] Unter Aktivität der Enzyme soll im Rahmen der vorliegenden Erfindung deren Aktivität bei der Zersetzung der phenolischen Gruppen der niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffe, die die Haftvermittler in den Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden sind, verstanden werden. Je aktiver ein Enzym ist, umso geringer kann die eingesetzte Menge und/oder die Temperatur und/oder die Umsetzungszeit angesetzt werden.

[0050] Für zu recycelnde Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde können diese Mengen, Temperaturen und/oder Umsetzungszeiten auch mit einigen wenigen Versuchen ermittelt werden.

[0051] Für die vorhandenen Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde ist aus der Herstellung die Menge an eingesetztem Haftvermittler bekannt und daraus ist auch die Menge an phenolischen Gruppen einfach ermittelbar. Diese Menge wird üblicherweise in mg Catechol angegeben.

[0052] Für bekannte Laccasen mit einer mittleren Aktivität sollten mindestens 2 mg Laccase je 1 mg Catechol eingesetzt werden.

[0053] Für bekannte Peroxidasen mit einer mittleren Aktivität sollten mindesten 0,01 mg Peroxidase je 1 mg Catechol eingesetzt werden.

[0054] Für die erfindungsgemäß eingesetzten wässrigen Lösungen oder wässrigen Suspensionen gelten die gleichen Angaben.

[0055] Die Enzyme können einzeln oder im Gemisch nacheinander oder gleichzeitig gelöst oder suspendiert werden.

[0056] Als Lösungs- oder Suspendiermittel kommt Wasser zum Einsatz.

[0057] Es hat sich gezeigt, dass die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen mit Temperaturen zwischen 12 °C und 40 °C, vorteilhafterweise bei Raumtemperatur (23 °C), eingebracht werden können.

[0058] Entscheidend bei der Temperatur der Lösungen oder Suspensionen ist, dass sich die Enzyme nicht zersetzt haben.

[0059] Weiterhin werden die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in die wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen für 10 min bis 48 h, vorteilhafterweise für 30 min bis 10 h, noch vorteilhafterweise für 1 h bis 5 h, eingebracht.

[0060] Die Zeit kann teilweise einfach optisch bestimmt werden, indem ohne Hilfsmittel festgestellt wird, dass sich ein Metallfilm von einem Kunststoffsubstrat gelöst hat. Die Zeit hängt dabei auch von der Flächengröße, als auch von der Metallschichtdicke ab.

[0061] Ebenso ist die Dicke der Haftvermittlerschicht mit entscheidend für die Zeitdauer der Trennung des Verbundes. Je dicker die Haftvermittlerschicht ist, umso länger dauert die Trennung des Verbundes.

[0062] Ein Rühren oder Bewegen der Verbundmaterialien in der Lösung oder Suspension ist nicht erforderlich, kann aber erfolgen, beispielsweise durch Schütteln.

[0063] Weiterhin kann es vorteilhaft sein, wenn durch Zugabe von Puffern oder Puffersystemen zu der wässrigen Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen der pH-Wert der Lösung oder Suspension eingestellt werden kann. Derartige Puffer können Acetat- oder Phosphatpuffer sein. Vorteilhafterweise wird in den Lösungen oder Suspensionen ein pH-Wert zwischen 3 und 8 eingestellt.

[0064] Damit ist die Verbundbildung durch den Haftvermittler zerstört und die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers können aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein getrennt werden.

[0065] Mit der erfindungsgemäßen Lösung können nicht nur vollständig hergestellte Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde sortenrein getrennt werden, sondern auch der relativ hohe Anteil an metallisierten Kunststoff-Formkörpern (bis 70 %), der nicht den gestellten Qualitätsanforderungen (insbesondere dem gewünschten optischen Erscheinungsbild) entspricht. Diese Produkte werden als Ausschuss ausgesondert und in der Regel nicht werkstofflich recycelt.

[0066] Durch das gezielte Auflösen des Haftvermittlers aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen in der Grenzschicht, z.B. einer Polydopamin-Grenzschicht, zwischen Kunststoffsubstrat und Metall-Coating, können die Verbundwerkstoffe wieder in ihre einzelnen Komponenten nämlich Kunststoff und Metall zerlegt werden. Die Kunststoffsubstrate sind ohne Einschränkungen direkt wieder metallisierbar. Die Metallschicht fällt - im Gegensatz zu den Metallionen, die zum Metallisieren benutzt werden - als Metall an, kann aber nach etablierten Verfahren des Metall-Recyclings stofflich (auch als Metallionen) wieder nutzbar gemacht werden. Die Form der einzelnen Komponenten kann sich allerdings ändern, beispielsweise zerfallen auf Kunststoffsubstraten applizierte Metallschichten in Flitter (dies ist keine Folge des enzymatischen Abbaus sondern folgt aus der mechanischen Unbeständigkeit der abgelösten Metallfilme).

[0067] Nachfolgend wird die Erfindung an mehreren Ausführungsbeispielen näher erläutert.

Beispiel 1

Polydopaminschichten auf Polyethylen-Substraten

[0068] Eine Platte (80 × 80 mm²) aus Polyethylen (PE), die mit Polydopamin beschichtet war (die Beschichtung erfolgte aus einer TRIS-gepufferten wässrigen Lösung von 2 g/l Dopaminhydrochlorid bei pH 8,5 über 24 h), wurde in eine Fotoschale gegeben, die 300 ml einer wässrigen, auf einen pH von 4,8 acetatgepufferten (50 mM Acetatpuffer) Enzym-Suspension aus 10 mg Laccase mit einer Aktivität von 1022,5 U/g ($\pm 1,71 \times 10^{-5}$ kat/g) und 1 mg Peroxidase mit einer Aktivität von 460 U/mg ($\pm 7,682 \times 10^{-5}$ kat/g) enthielt. Der Abbau der Polydopaminschicht erfolgte auf einem Schwänktisch bei Raumtemperatur von 23 °C über 24 h vollständig.

Beispiel 2

Polyethylen-Substrate mit Polydopaminschichten als Haftvermittler zu einer Nickelschicht-Kupferschicht

[0069] Im Spritzgussverfahren hergestellte Platten (80 × 80 mm²) aus Polyethylen (PE) wurden zwi-

schen 10 und 30 s einer niederdruck-Sauerstoffplasma unterzogen. Anschließend wurden die Platten mit einer Lösung von 2 g/l Dopaminhydrochlorid und 0,3 g/l Nickelionen bei pH 8,5 (TRIS-Puffer) über 24 h beschichtet.

[0070] Auf dem sich auf den PE-Oberflächen gebildeten Polydopaminschicht (PDA) als Haftvermittler hat sich ein perkolierendes Netzwerk aus Nickel ausgebildet, welches an der Polydopamin-Oberfläche als durchgehende sehr dünne Nickelschicht von 60 nm Dicke ausgebildet ist. Auf diese Nickelschicht wurde galvanisch weiter Kupfer als vollständig deckende Schicht von bis zu 1 mm Dicke abgeschieden.

[0071] Die so mit Kupfer und Nickel-metallisierten PE-Platten wurden in Fotoschalen gegeben, die jeweils 300 ml einer wässrigen, auf einen pH von 4,8 acetatgepufferten (50 mM Acetatpuffer) Enzym-Suspension aus 10 mg Laccase mit einer Aktivität von 1022,5 U/g ($\pm 1,71 \times 10^{-5}$ kat/g) welche aus Meerrettich gewonnenen wurde, und 1 mg Peroxidase mit einer Aktivität von 460 U/mg ($\pm 7,682 \times 10^{-5}$ kat/g) bestand.

[0072] Der Abbau der Polydopaminschichten und damit die Abtrennung des Nickels und Kupfers von dem Substrat erfolgte auf einem Schwänktisch bei Raumtemperatur von 23 °C über 24 h vollständig.

Beispiel 3

Polypropylen-Substrate mit Huminsäureschichten als Haftvermittler zu einer Kupferschicht

[0073] Im Spritzgussverfahren hergestellte Platten (80 × 80 mm²) aus Polypropylen (PP) wurden zwischen 10 und 30 s einer Luftplasmabehandlung unterzogen. Anschließend wurden die Platten mit einer Lösung von 5 g/l Huminsäure bei pH 8,5 über 30 h beschichtet.

[0074] Auf dem sich auf den PP-Oberflächen gebildeten Polyhuminsäureschicht als Haftvermittler wurde stromlos Kupfer als vollständig deckende Schicht abgeschieden.

[0075] Die metallisierten Platten wurden in Fotoschalen gegeben, die jeweils 300 ml einer wässrigen, auf einen pH von 7,0 phosphatgepufferten (50 mM Phosphatpuffer) Enzym-Suspension aus Pilzen gewonnener (0,98 × 10⁻³ g/l) Laccase und (1,4 × 10⁻³ g/l) Peroxidase enthielt. Der Abbau der Polyhuminsäureschichten und damit die Abtrennung des Metalls von den Substraten erfolgte auf einem Schwänktisch bei 35 °C über 10 h vollständig.

Beispiel 4

Holz-Substrat mit Ligninschichten als Haftvermittler zu einer Silberschicht

[0076] Drei Holzplatten (80 × 80 mm²) über 10 min mit einer Lösung von 20 g/l Lignin bei pH 8,5 über 30 h beschichtet.

[0077] Auf dem sich auf der Holzoberfläche gebildeten Ligninschicht als Haftvermittler wurde stromlos Silber als vollständig deckende Schicht abgeschieden.

[0078] Die drei metallisierten Holzplatten wurden in ein Becherglas gestellt, das 300 ml einer wässrigen Suspension aus auf einen pH von 4,8 acetatgepufferten (50 mM Acetatpuffer) Enzym-Suspension aus Meerrettich gewonnener (2, 14 × 10⁻³ g/l) Laccase und (2,14 × 10⁻³ g/l) Peroxidase enthielt. Das Durchmischen der Enzym-Suspension erfolgte durch einen Rührfisch auf einer Magnetrührplatte. Der Abbau der Ligninschichten und damit die Abtrennung des Silbers von den Holzplatten erfolgte auf einem Schwänktisch bei einer Temperatur von 15 °C über 48 h vollständig.

Patentansprüche

1. Verfahren zum Recycling von Verbundwerkstoffen oder Materialverbunden, bei dem Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde, die einen Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen aufweisen, in eine wässrige Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen eingebracht werden und nachfolgend die Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein getrennt werden.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Verbundwerkstoffe metallisierte elektrisch nichtleitende Materialien eingesetzt werden, wie Kunststoffe, Glas, Legierungen, Oxide, Halbleiter oder Keramik, oder faserverstärkte Polymerkomposite, partikelgefüllte Kunststoffe, faserverstärkte Betone oder kohlenstofffaserverstärkte Composite.

3. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Haftvermittler aus niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen mit mindestens phenolischen Gruppen biogene oder synthetische Polyphenole eingesetzt werden.

4. Verfahren nach Anspruch 3, bei dem als biogene Polyphenole Derivate von Dopamin, Huminsäure und/oder Lignin, sowie deren Polymere, einzeln oder gemeinsam, eingesetzt werden.

5. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem als Enzyme Laccasen oder Peroxidasen oder als Enzyme Laccasen und Peroxidasen eingesetzt werden.

6. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Menge oder Konzentration an Laccasen oder Peroxidasen in der wässrigen Lösung oder wässrigen Suspension in Abhängigkeit von ihrer Wirksamkeitsdauer, ihrer Aktivität und der Verfahrenstemperatur bestimmt wird, wobei je länger die Wirksamkeitsdauer und je höher die Aktivität der Enzyme ist, umso geringer ist die Menge und/oder Konzentration der Laccasen und/oder Peroxidasen und umso geringer kann die Verfahrenstemperatur gewählt werden.

7. Verfahren nach Anspruch 6, bei dem die Menge oder Konzentration an Laccasen und/oder Peroxidasen in der wässrigen Lösung oder wässrigen Suspension weiterhin von der Menge an phenolischen Gruppen in den niedermolekularen und/oder makromolekularen Stoffen des Haftvermittlers bestimmt wird, wobei je mehr phenolische Gruppen vorhanden sind, umso mehr Laccasen und/oder Peroxidasen werden eingesetzt.

8. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen mit Temperaturen zwischen 12 °C und 35 °C, vorteilhafterweise bei Raumtemperatur (23 °C), eingebracht werden.

9. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde in wässrige Lösungen oder Suspensionen von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen für 10 min bis 48 h, vorteilhafterweise für 30 min bis 10 h, noch vorteilhafterweise für 1 h bis 5 h, eingebracht werden.

10. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem zu der wässrigen Lösung oder Suspension von Enzymen der Klasse der Laccasen und/oder Peroxidasen Puffer oder Puffersysteme zur Einstellung des pH-Wertes der Lösung oder Suspension eingebracht werden.

11. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem Materialien der Verbundwerkstoffe oder Materialverbunde mit Ausnahme des Haftvermittlers aus der Lösung oder Suspension entnommen und sortenrein in Abhängigkeit von den jeweiligen Materialien mit bekannten Verfahren getrennt werden.

Es folgen keine Zeichnungen