

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2004-502811

(P2004-502811A)

(43) 公表日 平成16年1月29日(2004.1.29)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C08J 11/24	C O 8 J 11/24 Z A B	4 D O O 4
B09B 3/00	C O 8 J 11/16	4 F 3 O 1
C08J 11/16	C O 8 J 11/18	
C08J 11/18	C O 8 J 11/26	
C08J 11/26	C O 8 J 11/28	
審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 50 頁) 最終頁に続く		

(21) 出願番号	特願2002-507928 (P2002-507928)	(71) 出願人	500394214
(86) (22) 出願日	平成13年7月6日 (2001.7.6)		エレクトリシテ ド フランス セルビス
(85) 翻訳文提出日	平成15年1月6日 (2003.1.6)		ナショナル
(86) 国際出願番号	PCT/FR2001/002186		ELECTRICITE DE FRAN
(87) 国際公開番号	W02002/002680		CE SERVICE NATIONAL
(87) 国際公開日	平成14年1月10日 (2002.1.10)		フランス国 エフー75008 パリ リ
(31) 優先権主張番号	00/08845		ュ ルイ ミューラ 2
(32) 優先日	平成12年7月6日 (2000.7.6)	(74) 代理人	100088328
(33) 優先権主張国	フランス (FR)		弁理士 金田 暢之
		(74) 代理人	100106297
			弁理士 伊藤 克博
		(74) 代理人	100106138
			弁理士 石橋 政幸
最終頁に続く			

(54) 【発明の名称】 複合材料およびポリエチレンテレフタレートのリサイクル方法

(57) 【要約】

本発明は複合材料およびポリエチレンテレフタレートを利用する方法に関し、この方法は、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解を、場合によっては触媒の存在下で実施すること、ならびに複合材料のマトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物を、複合材料の他の構成成分およびポリエチレンテレフタレートからの他の存在する不純物から分離することからなる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

複合材料およびポリエチエンテレフタレートの加溶媒分解を場合によっては触媒の存在下で実施すること、ならびに複合材料のマトリックスおよびポリエチエンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物を、複合材料の他の構成成分および他の存在しうるポリエチレンテレフタレートの不純物から分離すること、からなる複合材料およびポリエチエンテレフタレートを使用する方法。

【請求項 2】

複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解が同時に実施され、次に複合材料のマトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の他の構成成分および他の存在しうるポリエチレンテレフタレートの不純物から分離される請求項 1 に記載の方法。 10

【請求項 3】

複合材料の加溶媒分解が初めに実施され、次に複合材料マトリックスの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の他の構成成分から分離され、次に複合材料マトリックスの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解を実施するために使用される請求項 1 に記載の方法。

【請求項 4】

ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解が初めに実施され、次にポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、存在しうる不純物から分離され、次にポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の加溶媒分解を実施するのに使用される請求項 1 に記載の方法。 20

【請求項 5】

複合材料が、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステルを含む群から選択される熱硬化性樹脂であるマトリックスを含み、前記樹脂が場合によっては強化されており、また金属成分の上に配置されているか、あるいは金属成分を被覆している請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

マトリックスが、繊維、チップ、織布、不織布などの形態のガラス、カーボン、アラミドなどで強化されている請求項 1 または請求項 5 のいずれかに記載の方法。 30

【請求項 7】

加溶媒分解が、一価アルコール、アミン、酸などの活性水素を含む化学薬品を含む群から、好ましくは、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール、ビスフェノール A などのポリフェノール、モノエタノールアミンなどのアミノアルコールを含む群から選択される反応性溶媒を過剰に用いて実施される請求項 1 から 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

触媒が、オルトチタン酸テトラブチルなどのチタンから誘導される有機金属化合物、遷移金属、特に Zn、Mn、Co の誘導体、アニオンを伴うアルカリおよびアルカリ土類金属、水酸化物、酸化物、カルボン酸塩、アミンなどのブレンステッド塩基のような通常のエステル交換触媒を含む群から選択される請求項 1 から 7 のいずれか一項に記載の方法。 40

【請求項 9】

触媒が、複合材料と溶媒の合計重量に対しての重量で、0.005% 以上、好ましくは 0.05% と 5% の間、なお一層好ましくは約 0.2 から 2% の量で用いられる請求項 1 から 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

グリコール分解が、120℃ から 300℃、好ましくは 170℃ から 250℃、なお一層好ましくは 180℃ と 240℃ の温度で実施される請求項 1 から 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

一処理される複合材料およびポリエチレンテレフタレート、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
一これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、
一加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
一様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および強化材料を単離すること、
一場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと、
からなる連続する工程を含む請求項2および請求項5から10のいずれか一項に記載の方法。

10

【請求項12】

一処理される複合材料を、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
一これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、
一加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
一様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および／または強化材料を単離すること、
一場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと、
一複合材料の加溶媒分解で得られた加溶媒分解生成物をポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解に利用すること、
からなる連続する工程を含む請求項3および請求項5から10のいずれか一項に記載の方法。

20

【請求項13】

一処理されるポリエチレンテレフタレートを、好ましくは、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
一これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、
一加溶媒分解生成物を存在しうる固形物から分離すること、
一ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解で得られた加溶媒分解生成物を、複合材料の加溶媒分解に利用すること、
一加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
一様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および／または強化材料を単離すること、
一場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと、
からなる連続する工程を含む請求項4から10のいずれか一項に記載の方法。

30

【請求項14】

複合材料マトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物からポリウレタン・フォームを調製する工程をさらに含む請求項1から13のいずれか一項に記載の方法。

40

【請求項15】

特にポリウレタン・フォームを製造するために、発電所の水用パイプ、電子カード、自動車部品、建設業およびポリエチレンテレフタレート業界で使用される材料を再利用するために、請求項1から14のいずれか一項に記載の方法を利用すること。

【発明の詳細な説明】**【0001】**

本発明は、複合材料およびポリエチレンテレフタレートを再利用する（upgrading）（使用する）方法に関する。このような方法により、処理された複合材料およびポリ

50

エチレンテレフタレートの新規な使用が可能となる。

【0002】

本出願では、表現「複合材料」は、熱硬化性樹脂である有機マトリックスおよび少なくとも1種の性質の異なる他成分を含む何らかの材料を意味すると理解されている。好適には、本発明による方法で用いる複合材料は、ガラス、ボロン、カーボンあるいはアラミドで強化された熱硬化性樹脂からなるマトリックスを含む材料であり、またそれは、さらに金属プレートを備えていてもよい。

【0003】

複合材料は、それらの優れた機械的性質および耐化学薬品性を考慮して、航空機、自動車、航空宇宙、建設、あるいは土木工学、特に液体輸送用パイプの製造、およびエレクトロニクス、特に電子カードなどの多くの産業で、非常に広範に使用されている。 10

【0004】

複合材料のリサイクルは産業界の今日の関心事である。実際以前は、複合材料で作られた製品はごみ投棄場に捨てられていた。しかし、現在、ごみ投棄場の数は一定の割合で減少しており、廃棄物の処理に関する規制は益々厳しくなっている。したがって、これらの複合材料を処理する方法を開発することが不可避となっている。

【0005】

さらに、ポリエチレンテレフタレート（PET）の広範な、特に飲料ボトル製造用としての使用には、リサイクルのために大きなコストが必要とされている。

【0006】

複合材料に関して、3つの主な再利用（使用）経路が提案されている：

機械的処理によるもの；

熱分解によるもの；

加溶媒分解によるもの。

【0007】

機械的処理は複合材料を粉砕し、次に通常それを新しい複合材料の強化剤として使用することからなる。

【0008】

熱分解による処理では、非常に強い毒性でありうる無機残渣、オイルおよびガスへと複合材料を転化するために、非常に高レベルへの加熱が利用される。強化繊維を回収することは可能であるが、それらの機械的性質は低下している。 30

【0009】

不飽和ポリエステル型のマトリックスをもつ複合材料の加溶媒分解による処理が、特許出願EP 693527およびWO 94/25517に記載されている。しかし、特許出願WO 94/25517に記載された方法では、繊維は複合材料マトリックスから機械的に分離され、強化繊維を除去された複合材料粉末にグリコール分解が実施される。特許出願EP 693527に記載された方法では、複合材料を数百ミクロンのオーダーの径をもつ、非常に細かい粒子に粉砕し、次にこの粉砕された材料をグリコール分解することが想定されている。この方法では強化繊維の回収ができない。

【0010】

グリコール分解による複合材料マトリックスの分解生成物は、本質的にポリオールである。これらのポリオールの好適なリサイクル経路は、ポリウレタン・フォームの調製であろう。しかし、加溶媒分解で使用される溶媒の比率が大きいために、これらのポリオールは遊離の形態で溶媒を含み、このようにして回収されたポリオールは過度に高い水酸基価をもつ。 40

【0011】

ポリエチレンテレフタレートについては、ポリエチレンテレフタレート廃棄物の様々な出所が存在する。主な出所の1つは飲料パッケージからのものである。この出所から回収されたポリエチレンテレフタレートは、数々の種類の廃棄材、特にパッケージ用のストッパー、接着剤およびラベルなどを含む。しかし、そのリサイクルは、費用はかかるが、複合 50

材料のそれより一般に容易である。

【0012】

PET（ポリエチレンテレフタレート）、とりわけPET廃棄物のグリコール分解はよく知られている。それにより、主な用途が、イソシアネートの配合および添加後の硬質ポリウレタン・フォームの製造であるポリオールが得られる。しかし、単なるグリコール分解により得られたポリオールには欠点がある。

【0013】

これらの欠点は主に：

（i）過大な粘度；

（ii）剛性のないポリウレタン材料および寸法安定性が非常に悪いフォームとなる、2 10
に等しい水酸基の官能基数；

（iii）固体層が遅かれ早かれ沈積することになる、ポリオールの貯蔵安定性の欠如；

（iv）ある特定の発泡剤との相溶性の低さ。

【0014】

したがって、プロセスを修正することによりこれらの欠点を直す必要がある。今日までに考案された全ての修正は、ポリオールおよび／またはポリウレタン・フォームの製造コストを実質的に増大させる。

【0015】

可能な主な修正は次の通りである：

・米国特許第4, 664, 019号および5, 360, 900号に記載されるような、ト 20
リオールあるいはポリヒドロキシル化された分子（グリセロール、ペンタエリスルトール、 α -メチルグルコシド）を用いる共グリコール分解。しかし、この修正ではポリオールの粘度が増加し、このために貯蔵安定性が悪くなる大きなリスクが生じる。

【0016】

・米国特許第4, 559, 370号および4, 539, 341号に記載されているような、貯蔵安定性を向上させ、粘度を低下させる、二価の酸（アジピン酸、フタル酸など）を用いる後エステル化。しかし、この修正ではプロセス時間が長くなり、原材料のコストが上昇する。

【0017】

・米国特許第4, 701, 477号に記載されているような、貯蔵安定性を向上させ粘度 30
を低下させる、アルキレン（エチレン、プロピレン）オキシドを用いる後処理。この場合にもまた、プロセス時間が長くなり、専門家向け設備を使用する必要がある（発熱反応、加圧反応器）。

【0018】

・米国特許第4, 469, 824号および4, 664, 019号に記載されるような、貯蔵安定性を向上させることができ、PETのグリコール分解から得られるモノエチレングリコールを除去することができる後蒸留。しかし、プロセス時間は長くなり、副生成物が生じる。

【0019】

・過剰のグリコールを用いるグリコール分解、それに続く過剰の遊離グリコールの減圧蒸 40
留。この場合には、狭い分子量分布をもつポリオールを得るための、粘度を低下させ、貯蔵安定性を向上させることができると期待されるいかなる再平衡化反応も起こらない。これらの方法では、米国特許第4, 758, 607号に記載されるように、膜掻き取り法（scraped film technique）を用いる高真空下の蒸留プラントか、あるいは特許出願PCT/FR97/00984に記載されるように、触媒を失活させた後、中程度の真空下のプラントが用いられる。しかし、処理時間は実質的に長くなる。

【0020】

・ポリウレタン-イソシアヌレートが得られるように、過剰のイソシアネート（NCOイ 50
ンデックス>150）中でポリウレタンを調製することによる、ポリオール官能基数の少なさの補償。しかし、フォームを製造するコストはイソシアネートの量に直接関連してお

り、大幅に上昇する。

【0021】

このような事情において、複合材料およびポリエチレンテレフタレート进行处理し、過大な追加コストなしに回収された様々な製品の再利用を可能にする方法を開発することができれば、特に利点があるであろう。

【0022】

本発明者等は、長く詳細な研究の後、場合によっては触媒の存在下で、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解を実施すること、ならびに複合材料のマトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物を、固体複合材料の他の構成成分および存在しうる他のポリエチレンテレフタレートの不純物から分離することからなる、複合材料を再利用する（使用する）方法を見出すという功績を得た。 10

【0023】

第1に、本発明による方法は複合材料の有機マトリックスの分解生成物を、他の様々な成分から、特に全ての強化成分および出発材料に存在しうる様々な金属成分から分離することを可能にする。これらの強化材料および金属成分は通常再利用される。

【0024】

次に、最も驚くべきことに、本発明者等は、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解から得られる加溶媒分解生成物は全く安定で、また加溶媒分解生成物をさらに補正あるいは変性する工程をとらなくても、ポリウレタン・フォームの調製に適するということを発見した。 20

【0025】

本発明の趣旨では、表現「加溶媒分解生成物」は、加溶媒分解で得られる生成物、すなわち溶媒中に存在するマトリックスおよび／またはポリエチレンテレフタレートの分解生成物を意味すると理解されている。

【0026】

本発明による方法の好適な実施形態において、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解は同時に実施され、次に複合材料のマトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の他の構成成分および他の存在しうる不純物から分離される。

【0027】

この実施形態では、たった一回の加溶媒分解工程とたった一回の固形物からの分離工程だけを実施することが可能となる。この実施形態ではさらに、同一の反応器で複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解を実施することができる。 30

【0028】

本発明による方法の、別の好適な実施形態によれば、複合材料の加溶媒分解が初めに実施され、次に複合材料マトリックス分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の他の構成成分から分離され、次に複合材料マトリックス分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解を実施するために使用される。

【0029】

本発明による方法のさらに別の好適な方法によれば、ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解が初めに実施され、次にポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、存在しうるポリエチレンテレフタレートの不純物から分離され、次にポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物が、複合材料の加溶媒分解を実施するのに使用される。 40

【0030】

この実施形態には、ポリエチレンテレフタレート（PET）の大量の加溶媒分解生成物を複合材料の加溶媒分解のために供用するという利点がある。実際に、PETはすでに加溶媒分解されており、複合材料と共に反応器内で場所を占有しない。それはまた、反応混合物の沸騰温度を上げることを可能にする。このことから、大気圧で、より高い反応温度が可能になるので、反応速度が増加する。 50

【0031】

前記のように、通常、ポリエチレンテレフタレートは他の不純物、特にボトルの製造に使用されるストッパー、ラベルあるいは接着剤を含んでいる。したがって、加溶媒分解生成物からこれらの不純物を分離しなければならない。

【0032】

このように、本発明による方法は、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解で得られる全ての材料をリサイクルするという利点がある。

【0033】

本出願では、表現「グリコール分解」は、少なくとも2個のアルコール官能基を含むか、あるいは少なくとも1個のアルコール官能基と少なくとも1個のアミン官能基も含む化合物の作用のもとで、有機マトリックスを分解する反応を意味すると理解されている。

【0034】

加溶媒分解は、多価アルコールもしくは一価アルコール、あるいはアミン、酸などの活性水素 (l a b i l e h y d r o g e n) 原子を含む任意の化学薬品である反応性溶媒の助けで実施される。

【0035】

本発明による方法は、マトリックスが、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステルからなる群から選択され、場合によっては強化されており、また／あるいは金属成分の上に配置されているか、あるいは金属成分を被覆している熱硬化性樹脂である複合材料を再利用するのに特に適する。

【0036】

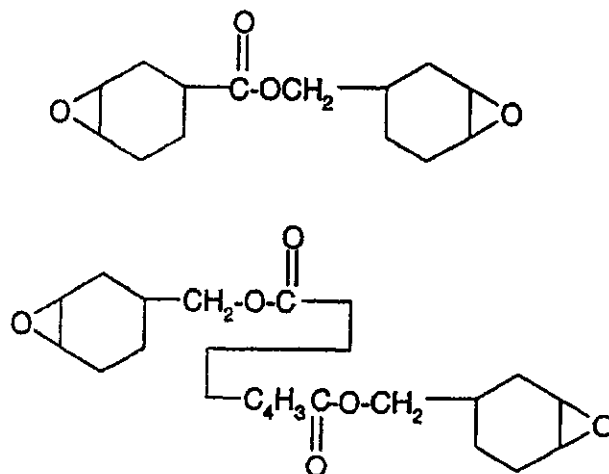
有機マトリックスが強化されている場合、強化材は、繊維、チップ、織布、不織布などの形態のガラス、カーボン、アラミドなどからなる。

【0037】

一実施形態によれば、本発明による方法は、エポキシ樹脂、特に以下の式をもついくつかの工業用脂環式樹脂などの、内部にエステル結合を含むエポキシ樹脂を基とする複合体に適用される：

【0038】

【化1】



【0039】

さらに、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、メチルナジック酸無水物などの酸無水物で硬化させた、他のいかなるタイプのエポキシ樹脂にも、特にビスフェノールAジグリシジルエーテル (B A D G E)、ビスエポキシシクロヘキシルメチルアジペート、エポキシノボラックに対して、この方法を好適に適用することができる。

【0040】

反応時間をより長くすると、いかなるタイプの硬化剤、特にトリエチレンテトラミンなどのアミン、あるいはエポキシ官能性重合触媒などで硬化された、いかなるタイプのエポキ

シ樹脂にも適用することができる。

【0041】

本発明による方法の好適な実施形態によれば、加溶媒分解は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコールなどのグリコール、ビスフェノールAなどのポリフェノール、モノエタノールアミンなどのアミノアルコールを含む群から選択される溶媒を用いて実施されるグリコール分解である。

【0042】

溶媒は複合材料に対して過剰な容積で存在する。好適には、溶媒の量は、複合材料が完全に覆われるのに必要な量である。

【0043】

本発明による方法の好適な実施形態によれば、オルトチタン酸テトラブチルなどのチタンから誘導される有機金属化合物、遷移金属、特にZn、Mn、Coなどの誘導体、アニオンを伴うアルカリおよびアルカリ土類金属、水酸化物、酸化物、カルボン酸塩、アミンのようなブレンステッド塩基などの通常のエステル交換触媒から選択される触媒が用いられる。

【0044】

触媒は、溶媒と処理される複合材料の合計重量に対しての重量で、0.005%以上、好ましくは0.05%と5%の間、なお一層好ましくは約0.2から2%の量で用いられる。

【0045】

使用される触媒の量は、言うまでもなく、処理される複合体と使用される溶媒に依存する。上限値は存在しない。しかし、明白な経済的理由で、溶媒および処理される複合材料の合計重量に対して重量で5%を超えないことが好ましい。最適な量は、比較的短時間で、好ましくは10時間未満に全てが分解されることを可能にする量である。

【0046】

好適な実施形態によれば、本発明による方法は、反応性加溶媒分解溶媒としてモノエタノールアミンを用いて実施され、このとき、モノエタノールアミン自体が触媒作用するという利点があるため、触媒なしで加溶媒分解を実施することができる。

【0047】

加溶媒分解反応は高温で実施され、好適には120および300℃の間、好ましくは170および250℃の間、なお一層好ましくは180および240℃の間の温度で、さらに特別に好適な方法としては、簡略化するために、溶媒の沸点でそれを実施することができる。

【0048】

好適な実施形態によれば、本発明による方法には、次のような連続する工程が含まれる：
—処理される複合材料およびポリエチレンテレフタレート、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
—これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、
—加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
—様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および強化材料を単離すること、
—場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと。

【0049】

別の好適な実施形態によれば、本発明による方法には、次のような連続する工程が含まれる：

—処理される複合材料を、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
—これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、

10

20

30

40

50

- －加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
- －様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および／または強化材料を単離すること、
- －場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと、
- －複合材料の加溶媒分解で得られた加溶媒分解生成物をポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解に利用すること。

【0050】

さらに別の好適な実施形態によれば、本発明による方法には、次のような連続する工程が含まれる：

- －処理されるポリエチレンテレフタレートを、好ましくは、数十センチメートル程度より小さい大きさの細片に細断すること、
- －これらの細片を、過剰の溶媒中で、場合によっては触媒の存在下で、ゆっくりと攪拌しながら、120および300℃の間の温度で0.5から12時間反応させること、
- －加溶媒分解生成物を存在しうる固形物から分離すること、
- －ポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解で得られた加溶媒分解生成物を、複合材料の加溶媒分解に利用すること、
- －加溶媒分解生成物を固形物から分離すること、
- －様々な固形物を仕分けすることで、回収目的で金属および／または強化材料を単離すること、
- －場合によっては、洗浄、液体除去および乾燥によりいかなる有機材料からも強化材料を除くこと。

【0051】

好適には、この方法は、強化材料として繊維を含む複合体に適用される。実際この方法により、機械的強度を全く失っておらず、したがって新規な再利用用途に用いることができる繊維を回収することができる。

【0052】

本発明による方法はまた、複合材料およびポリエチレンテレフタレートの、本質的にポリオールからなる加溶媒分解生成物を、完全に満足できる品質をもつポリウレタン・フォームをそれから製造するように、再利用することを可能にする。したがって、本発明による方法は、好適には、複合材料のマトリックスおよびポリエチレンテレフタレートの分解生成物を含む加溶媒分解生成物から、ポリウレタン・フォームを調製するさらなる工程が含まれる。

【0053】

ポリウレタン・フォームの調製は、通常の方法で、好ましくは、本発明による方法により回収されたポリオールに対して1から1.1当量のイソシアネートで実施される。本発明により得られたポリウレタン・フォームは優れた寸法安定性を示す。

【0054】

本発明による方法が電子カードのリサイクルに用いられる場合には、本発明による方法を適応する前に、それらの有害な物質（コンデンサ、水銀サーキットブレーカ、バッテリーなど）を取り除く予備的な工程を実施すると好適である。

【0055】

特に電子カードの場合には、回収された金属を再利用することのみが含まれる現行の方法と異なり、全ての構成成分が単離され分離され、それらを再利用することができる。

【0056】

本発明による方法は、発電所の水パイプ、電子カード、自動車部品、建設業で使用される材料を再利用するのに特に有用である。

【0057】

本発明は、例示のためにのみ与えられる以下の実施例を用いてより詳細に説明されるであろう。

10

20

30

40

50

【0058】

実施例

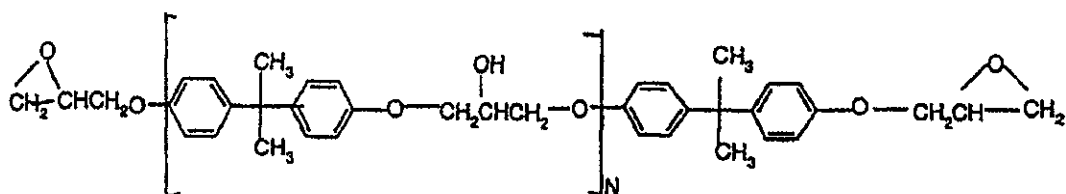
実施例1：テトラヒドロ無水フタル酸で硬化させたビスフェノールAジグリシジルエーテル系樹脂のグリコール分解

使用樹脂の同定：

この実施例では、以下の一般式のビスフェノールAジグリシジルエーテル（BADGE）系樹脂が使用される：

【0059】

【化2】



10

【0060】

この樹脂は、Nの平均値が0.15の程度であり、エポキシ当量（EEW）が1モルとなるのに必要な樹脂量は187gであるということに特徴がある。

【0061】

この樹脂はテトラヒドロ無水フタル酸で硬化された。

20

【0062】

硬化は、反応促進剤としてベンジルジメチレンアミン（BDMA）を用いて次のようにして実施された。

【0063】

反応器で、100重量部のBADGE、78重量部のテトラヒドロ無水フタル酸および1重量部のBDMAを混合する。この混合物を、100℃で2時間、次に150℃で4時間加熱した。

【0064】

実施例1a：ジエチレングリコール中のグリコール分解

上で調製された樹脂の、径が1から2.5mmの顆粒状材料が用いられる。15gのこれら顆粒状材料を75mLのジエチレングリコールに入れ、98mgのオルトチタン酸テトラブチルを触媒として加える。

30

【0065】

十分に還流させながら（245℃）3時間反応させた後、顆粒状材料は完全に溶解する。

【0066】

実施例1b：モノエタノールアミン中でのグリコール分解

上で調製された樹脂の、径が1から2.5mmの顆粒状材料が用いられる。15gのこれら顆粒状材料を75mLのモノエタノールアミンに入れ、触媒を全く添加しない。

【0067】

十分に還流させながら（170℃）2時間反応させた後、顆粒状材料は完全に溶解する。

40

【0068】

この実施例から、無水物により硬化させたエポキシ樹脂のグリコール分解は容易であるということが明らかである。

【0069】

実施例2：ヘキサヒドロ無水フタル酸で硬化させたビスフェノールAジグリシジルエーテル系樹脂のグリコール分解

使用樹脂：

実施例1と同じ樹脂が用いられたが、それをヘキサヒドロ無水フタル酸により硬化させた。このために、250.2gの樹脂、196.4gのヘキサヒドロ無水フタル酸および2.6gのベンジルジメチルアミンが用いられた。

50

【0070】

この反応混合物をトレイの上に注ぎ、平均厚さが3 mmの板を得た。様々な大きさの顆粒状材料を得るためにこの板を砕き、以下のバッチを得るためにふるいにかけて分離した。

【0071】

バッチ1：0.3×4×5 cm

バッチ2：1から2.5 mm

バッチ3：0.63から1 mm

バッチ4：<0.63 mm

様々なグリコール分解試験が245℃の温度で実施された。

【0072】

最初の一連の試験（試験1から5）を、オルトチタン酸テトラブチルの存在下に、様々な量のジエチレングリコール中で実施し、次に第2の一連の試験（試験6から8）を触媒なしに、モノエタノールアミン中で実施した。

【0073】

それぞれの場合に、顆粒状材料の完全溶解に必要な時間を求めた。

【0074】

試験条件および得られた結果が下表1および2に与えられている。

【0075】

【表1】

表1—ジエチレングリコール (DEG) 中のグリコール分解

	試験1	試験2	試験3	試験4	試験5
顆粒状材料	バッチ1	バッチ2	バッチ4	バッチ3	バッチ1
樹脂量 (g)	17.7	15	15	15	15
DEGの容積 (ml)	88.5	75	75	25	25
触媒 (g)	0.08	0.098	0.082	0.087	0.079
反応時間 (h)	8	3	3	1.5	5

【0076】

【表2】

表2—モノエタノールアミン (MEA) 中のグリコール分解

	試験6	試験7	試験8
顆粒状材料	バッチ1	バッチ2	バッチ4
樹脂量 (g)	16.5	15.1	15
MEA容積 (ml)	82.5	74.6	73.6
反応時間 (h)	3.5	1.65	3

【0077】

実施例2b

用いられる触媒の量を変えて、3つの試験がここで実施された（試験9から11）。これらの試験では、1～1.25 mmの顆粒状材料の形態にある、この実施例の樹脂15 gを75 mLのDEGに入れて用いた。

【0078】

様々な量のオルトチタン酸を下表 3 に示されたように添加し、溶解が終了する時間を各試験で求めた。これらの値は表 3 に与えられている。

【0079】

【表 3】

表 3：触媒の影響

	試験9	試験10	試験11
触媒 (mg)	98	0	300
時間	3h	16hを超える	< 1h 45
オリゴマー M>1000g/mol*	5%	52%	5%

10

*サイズ排除クロマトグラフィによる分析

【0080】

実施例 3：ガラス／無水物硬化 BADGE エポキシのグリコール分解

発電所の安全システムに水を循環するために使用される管を用いた。これらの管は、無水物タイプの硬化剤を用いて、SEPMAC社によりCIBA L Y 556（ビスフェノール A）の名称で販売されているエポキシ樹脂で製造されており、それらはシラン・タイプのサイジングを施されたガラス繊維のフィラメント巻き（filamentary coil）で強化されている。

20

【0081】

これらの管を約 4 × 5 × 0.5 cm の破片を得るために破碎した。

【0082】

500 mL の反応器で、この複合体の 30.8 g の破片を、162.25 g の DEG および 0.055 g のオルトチタン酸テトラブチルに加えた。窒素を連続的に流しながらこの混合物を 245 °C で 8 時間攪拌した。

【0083】

2 時間経たない内に、繊維が分離し始めた。

30

【0084】

反応終了後、混合物を濾過した。2 つの分画、ポリオールと DEG の混合物からなるグリコール分解生成物、およびグリコール分解生成物が含浸された繊維を得た。

【0085】

この繊維をベンジルアルコール、次にアセトンで洗浄した。

【0086】

次に、回転式エバポレータを用いてメタノールを留去した後、洗浄濾液をグリコール分解生成物と混合した。

【0087】

回収されたポリオールの分析は、それらが実施例 2 b で得られたものと同じであるということを示している。

40

【0088】

実施例 4：トリエチレンテトラミン硬化 BADGE エポキシ樹脂のグリコール分解
樹脂の同定：

触媒なしで、28 g のトリエチレンテトラミン（TETA）を用いて、200 g の BADGE を室温で 7 日間、次に 200 °C で 2 時間硬化させた。

【0089】

グリコール分解

上で得られた 14.66 g の硬化エポキシ樹脂、73.5 g の DEG および 0.08 g のオルトチタン酸テトラブチルを反応器に入れた。

50

【0090】

混合物を245℃で14時間反応させた。

【0091】

14時間後に、グリコール分解は完了した。

【0092】

実施例5

この実施例では、部品を取り付けていない新しい電子カードを用いた。このカードはガラス繊維で強化された、数層のエポキシ樹脂からなる。銅あるいは別種の金属シートがこれらの層の間に挟み込まれている。

【0093】

このカード(70.6g)を細かく切断した。353.5gのDEGおよび0.4gのオルトチタン酸テトラブチルと一緒にこの細片を反応器に入れた。反応媒体を初期にはゆっくりと攪拌し、次により激しく攪拌して、245℃で12時間30分グリコール分解を実施した。この反応をモニタするために、反応の間に様々な試料を取った。

10

【0094】

サイズ排除クロマトグラフィによる分析は、2時間の反応後、グリコール分解生成物の組成はそれ以上変化しないということを示した。得られたグリコール分解生成物はオリゴマーの多い混合物である。

【0095】

UV分析は278nmと285nmの吸光度が徐々に増加することを示す。2時間15分と8時間30分の反応の間で、吸光度は0.22から0.6へと増加した。

20

【0096】

IRおよびUV分析は、樹脂がかなり芳香族型であること、恐らくBADGE樹脂の系統のものであることを明らかにしている。しかし、この吸収はまた芳香族アミン型の硬化剤に由来するものでもありうる。硬化剤は酸無水物ではない。

【0097】

これらの結果は、DEGに溶解する化学種に導く解重合が遅いということを示している。対照的に、かなり全般的な解重合が起こり溶解した後は、グリコール分解生成物の分子量は、さらなるグリコール分解の間に変化しないと考えられる。

【0098】

反応終了後には、一方では263.7gのグリコール分解生成物(グリコール分解生成物1)、他方では、グリコール分解生成物をいっぱいを含むガラス繊維、ならびに金属が濾過により回収された。

30

【0099】

金属をメチルアルコールで洗浄し、次に乾燥した。

【0100】

ガラス繊維の液体を除き、こうして除去された50.6gのグリコール分解生成物(グリコール分解生成物2)をグリコール分解生成物1に加えた。

【0101】

液体が除去されたこれらのガラス繊維を1.2Lのジメチルホルムアミドで、次に1Lのメチルアルコールで洗浄し、それらを乾燥させた。

40

【0102】

この乾燥の後、ガラス繊維を金属小片から手で分離し、その金属を前に分離されたものに加えた。

【0103】

ガラス繊維は主にマットの形態であったが、織布の形態もあった。

【0104】

35.5gのガラス繊維と9gの金属を、このようにして回収した。

【0105】

グリコール分解生成物1および2を蒸留し、それによってDEGとポリオールを回収した

50

。

【0106】

実施例6：本発明による、硬化樹脂およびポリエチレンテレフタレートの加溶媒分解によるポリオール調製の

広い粒径範囲（1mm未満の細片から30×40mmの破片まで）にわたって存在するBADGE／HP硬化樹脂のグリコール分解を、触媒としてのオルトチタン酸テトラブチルの存在下にDEGを用い、実施例1．aに従って実施する。

【0107】

初期の組成は次の通りである：

- －100gの硬化樹脂；
- －159gのDEG；
- －0.51gのTi(OBu)₄。

10

【0108】

還流させながら3時間加熱した後、小さな固体片は全てなくなり、大きな片が完全に消滅したと認められるのに、還流させながら6.5時間加熱する必要があった。

【0109】

次に、約2mmの顆粒化PET（ボトル予備成形の製造廃棄物）91gを加える。PETは、還流させながら加熱すると、1.5時間経たない内に「溶解」する。さらに1時間加熱を継続した。

【0110】

水酸基(OH)価＝481、平均官能基数2.22をもつポリオール組成物350gが回収される。これらの値は計算で得られる。

20

【0111】

得られた生成物には6カ月を超える貯蔵安定性がある。

【0112】

実施例7：実施例6で得られたポリオールによるポリウレタン・フォームの調製
ポリウレタン・フォームが実施例6で得られたポリオールから調製される。

【0113】

カップに、通常の添加物（DMCHA（触媒）、SR 242（安定剤）、HCFC 141b（発泡剤））を加えて均一にした直後に、実施例6のポリオール、NCOインデックスが110に相当する量のイソシアネート（NCO（イソシアネート）が31.2%のPMDI）を加える。

30

【0114】

次に、回転刃を用いて、混合物を2000回転／分で攪拌する（攪拌開始時がゼロ時間）。10ないし20秒攪拌した後、混合物を平行6面体容器（1×L×h：15／17／18cm）に注ぎ、フォームを自由膨張させる。室温で4日間熟成させた後、特性評価のためフォームを立方体に切断する。このフォームは（7）と参照され指定される。

【0115】

比較のために、同じ手順に従って、PETのグリコール分解／エステル化により得られた、官能基数2.00のポリオール組成物（ポリオール－PETと参照され指定される）からポリウレタン・フォームが調製される。室温で4日間熟成させた後、特性評価のためフォームを立方体に切断する。このフォームは（GLY 23）と参照され指定される。

40

【0116】

これらのフォームの通常特性評価、すなわちクリーム・タイム（T_{cream}）、ゲル・タイム（T_{gel}）およびタックフリー・タイム（T_{tack}）が求められる。

【0117】

得られたフォームの特性評価は下表4に与えられている。

【0118】

【表4】

表4：フォーム(7)と(GLY 23)の比較：

組成物	フォーム(7)	フォーム(GLY 23)
ポリオール-実施例6	100g	/
ポリオール-PET*	/	100g
水	1g	1g
DMCHA	0.5g	0.5g
SR 242	2g	2g
HCFC 141 b	20g	20g
PMDI(インデックス 110)	135g	96g
T cream	112秒	38秒
T gel	161秒	81秒
T tack free	172秒	122秒
密度	0.0369	0.0347

*ポリオール-PETは、96gのPET、97.5gのDEG、26.8gのDPG、29.2gのアジピン酸、29.6gのフタル酸無水物から得られたポリオールである。それは、2.00の官能基数、290の水酸基価および約3カ月の貯蔵安定性をもつ。ポリオール-実施例6に相当する官能基数を得るためには、10質量%のグリセロールを添加する必要があるであろう。

10

20

30

【0119】

開放系でのエージング試験を1週間から1年にわたって実施した。

【0120】

1週間後に、変形し始めるフォーム（GLY 23）の立方片と異なり、フォーム（7）から切り出された立方片には認められるような変形は全く見られない。

【0121】

1年後に、フォーム（7）から切り出された立方片には、認められるような変形は全く見られないが、対照的に、フォーム（GLY 23）からの立方片は、大きく変形している。

【0122】

それらに60℃で0.27kg/cm²の圧力を加えるとき、フォーム（7）からの立方片には、限られた変形が見られたが、フォーム（GLY 23）からの立方片は完全に潰れた。

【国際公開パンフレット】

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international(43) Date de la publication internationale
10 janvier 2002 (10.01.2002)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 02/02680 A1(51) Classification internationale des brevets⁷ : C08J 11/24(31) Numéro de la demande internationale :
PCT/FR01/02186

(22) Date de dépôt international : 6 juillet 2001 (06.07.2001)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :
06/08345 6 juillet 2000 (06.07.2000) FR(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US) :
ELECTRICITE DE FRANCE SERVICE NATIONAL
(FR/FR), 2, rue Louis Murat, F-75008 Paris (FR).(72) Inventeurs : et
(73) Inventeurs/Déposants (pour US seulement) : DURAND,
Gérard (FR/FR), 1, allée Bessière, F-78220 Le Pecq (FR);
TRISAC, Gilles (FR/FR), 13, rue du Cèdre, F-91750
Champigny (FR); EL GERSIFI, Khalid (FR/FR), 1, allée
Hector Berlioz, F-92290 Châtenay-Malabry (FR).(74) Mandataires : TOHATI, Catherine etc., Cabinet Plosser-
aud, 84, rue d'Amsterdam, F-75440 Paris Cedex 09 (FR).(81) États désignés (nationaux) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CL, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GR, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL,
TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.(84) États désignés (régionaux) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet européen
(AM, AZ, BY, BY, KZ, MD, RU, TT, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PL, SE, TR), brevet OAPI (BF, BI, CH, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).Publiée :
— avec rapport de recherche internationale
avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
requisesEn ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations,
se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

(54) Title: METHOD FOR UPGRADING COMPOSITE MATERIALS AND POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

(54) Titre : PROCÉDÉ DE VALORISATION DE MATÉRIAUX COMPOSITES ET DE POLYÉTHYLENE TEREPHTHALATE

(57) Abstract: The invention concerns a method for upgrading composite materials and polyethylene terephthalate, which consists in carrying out solvolysis of the composite materials and polyethylene terephthalate, optionally in the presence of a catalyst, and in separating the product of the solvolysis containing the degradation products of the matrix of the composite materials and of the polyethylene terephthalate from the other constituents of the composite materials and other possible impurities from the polyethylene terephthalate.

(57) Abrégé : La présente invention porte sur un procédé de valorisation de matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate, consistant à conduire une solvolèse des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate, éventuellement en présence d'un catalyseur, et à séparer le produit de solvolèse contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate des autres constituants des matériaux composites et d'éventuelles autres impuretés du polyéthylène téréphtalate.

WO 02/02680 A1

PROCEDE DE VALORISATION DE MATERIAUX COMPOSITES ET DE
POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

La présente invention porte sur un procédé de
5 valorisation de matériaux composites et de polyéthylène
téraphthalate. Un tel procédé permet une nouvelle
utilisation de chacun des éléments constitutifs du matériau
composite et du polyéthylène téraphthalate traités.

Dans la présente demande on entend par « matériau
10 composite » tout matériau comprenant une matrice organique
qui est une résine thermodurcissable et au moins un autre
composant de nature différente. De façon avantageuse, les
matériaux composites pouvant être utilisés dans le procédé
conforme à l'invention sont des matériaux comprenant une
15 matrice en résine thermodurcissable qui est renforcée par
du verre, du bore, du carbone ou de l'aramide, et pouvant
en outre comprendre des plaques métalliques.

Les matériaux composites sont très largement utilisés
compte tenu de leurs excellentes propriétés de résistance
20 mécanique et chimique dans de nombreuses industries telles
que l'aéronautique, l'automobile, l'aérospatial, le
bâtiment, ou le génie civil, notamment dans la fabrication
de tuyaux de transport de liquides et l'électronique,
notamment dans les cartes électroniques.

Le recyclage des composites est une préoccupation
actuelle des industriels. En effet, les produits en
matériaux composites étaient auparavant rejetés dans les
décharges publiques. Cependant, actuellement, le nombre de
décharges est en diminution constante et les
25 réglementations relatives au traitement des déchets sont de
plus en plus strictes. Il est donc devenu impératif de
mettre au point des procédés de traitement de ces matériaux
composites.

D'autre part, l'utilisation extensive du polyéthylène téréphtalate (PET), notamment pour la fabrication de bouteilles pour boissons, requiert des coûts importants de recyclage.

5 En ce qui concerne les matériaux composites, trois principales voies de valorisation ont été proposées:
par traitement mécanique;
par pyrolyse;
par solvolysse.

10 Le traitement mécanique consiste en un broyage du matériau composite qui peut alors être utilisé comme renfort dans de nouveaux matériaux composites.

Le traitement par pyrolyse utilise le chauffage à des températures très élevées pour transformer le matériau
15 composite en des résidus inorganiques, des huiles et des gaz qui peuvent être très toxiques. Les fibres de renfort peuvent être récupérées, cependant, leurs propriétés mécaniques se trouvent diminuées.

Le traitement par solvolysse de composites à matrice de
20 type polyester insaturé a été décrit dans les demandes de brevet EP693527 et WO94/25517. Cependant, dans le procédé décrit dans la demande de brevet WO94/25517 les fibres sont séparées mécaniquement de la matrice du composite et la glycolyse est conduite sur la poudre de composite
25 débarrassée des fibres de renfort. Le procédé décrit dans la demande de brevet EP693527 prévoit un broyage du composite en des particules très fines d'un diamètre de l'ordre de quelques centaines de microns puis une glycolyse de ce broyat. De tels procédés ne permettent pas la
30 récupération des fibres de renfort.

Les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites par glycolyse sont essentiellement des polyols. Une voie de recyclage intéressante pour ces

polyols serait la préparation de mousses polyuréthannes. Toutefois, du fait de la grande proportion de solvant utilisé en solvolysé, ces polyols contiennent du solvant sous forme libre, les polyols récupérés ont ainsi un indice
5 d'hydroxyle beaucoup trop élevé.

En ce qui concerne le polyéthylène téréphtalate, il existe différentes sources de déchets du polyéthylène téréphtalate. L'une des principales sources est celle des emballages pour boisson. Le polyéthylène téréphtalate
10 récupéré par cette source comprend de nombreux déchets, comme notamment le bouchon, la colle et l'étiquette de l'emballage. Son recyclage est toutefois généralement plus aisé que celui des matériaux composites quoique coûteux.

La glycolyse du PET (polyéthylène téréphtalate), et
15 tout particulièrement de déchets de PET est bien connue. On obtient de la sorte des polyols, dont la principale application est la fabrication de mousses polyuréthannes rigides après formulation et addition d'isocyanate. Toutefois les polyols obtenus par simple glycolyse
20 présentent des défauts.

Principalement, ces défauts sont :

- (i) une viscosité excessive;
- (ii) une fonctionnalité en hydroxyles égale à 2, conduisant à des matériaux polyuréthannes
25 manquant de rigidité et à des mousses dont la stabilité dimensionnelle est trop faible;
- (iii) un défaut de stabilité au stockage des polyols, se traduisant par le dépôt plus ou moins rapide de phases solides;
- 30 (iv) une compatibilité faible avec certains agents moussants.

Il est donc nécessaire de corriger ces défauts par des modifications de procédés. Toutes les modifications

envisagées à ce jour augmentent sensiblement le prix de fabrication des polyols et/ou des mousses polyuréthanes.

Les principales modifications possibles sont les suivantes :

- 5 * Une coglycolyse avec des triols ou des molécules polyhydroxylées (glycérol, pentaéритhritol, α -méthylglucoside), comme il est décrit dans les brevets US 4,664,019 et US 5,360,900. Cependant, cette modification augmente la viscosité du polyol, ce qui induit d'importantes
10 risques d'instabilité au stockage;
- * Une post-estérification avec des diacides (adipique, phtalique, ...) qui améliore la stabilité au stockage et diminue la viscosité, comme il est décrit dans les brevets US 4,559,370 et US 4,539,341. Toutefois, cette modification
15 rallonge le temps du procédé et augmente le coût des matières premières;
- * Un post-traitement par un oxyde d'alkylène (éthylène, propylène) qui améliore la stabilité au stockage et diminue la viscosité, comme il est décrit dans le brevet US
20 4,701,477. Dans ce cas aussi, le temps du procédé est rallongé et il faut recourir à des installations spécialisées (réaction exothermique, réacteurs sous pression);
- * Une post-distillation permettant d'éliminer le
25 monoéthylèneglycol provenant de la glycolyse du PET, ce qui permet d'améliorer la stabilité au stockage, comme décrit dans les brevets US 4,469,824 et US 4,664,019. Cependant, le temps procédé est rallongé et on fabrique un sous-produit;
- 30 * Une glycolyse par un excès de glycol, suivie d'une distillation sous vide de l'excès de glycols libres. Dans ce cas, il ne se produit pas de réaction de rééquilibrage

- qui permettrait de diminuer la viscosité et d'améliorer la stabilité au stockage pour obtenir un polyol de distribution moléculaire plus étroite. Ces procédés utilisent des installations de distillation sous vide
- 5 poussé en technique film raclé, comme décrit dans le brevet US 4,758,607, ou des installations en vide moyen après désactivation du catalyseur, comme décrit dans la demande de brevet PCT/FR97/00984. Le temps du procédé est cependant sensiblement rallongé;
- 10 • Compenser la faible fonctionnalité du polyol, en préparant le polyuréthane en excès d'isocyanate (Index NCO > 150), afin d'obtenir des polyuréthanes-isocyanurates. Toutefois, le coût de fabrication de la mousse, qui est lié à la quantité d'isocyanate, est largement augmenté.
- 15 Dans un tel contexte, il serait particulièrement avantageux de mettre au point un procédé permettant de traiter les matériaux composites et le polyéthylène téréphtalate et de valoriser les différents produits récupérés sans surcoût excessif.
- 20 Les inventeurs ont eu le mérite de trouver après des études longues et approfondies un procédé de valorisation de matériaux composites consistant à conduire une solvolysé des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate, éventuellement en présence d'un catalyseur, et à séparer le
- 25 produit de solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate des autres constituants des matériaux solides composites et d'éventuelles autre impuretés du polyéthylène téréphtalate.
- 30 Tout d'abord, le procédé conforme à l'invention permet de séparer les produits de dégradation de la matrice organique du composite des différents autres composants, notamment de tous les composants de renfort et des

différents éléments métalliques pouvant être présents dans le produit de départ. Ces matériaux de renfort et éléments métalliques peuvent être réutilisés.

Ensuite, d'une façon tout à fait surprenante, les
5 inventeurs ont constaté que le solvolysat résultant de la solvolyse des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate est tout à fait stable et adapté à la préparation de mousses polyuréthannes, cela sans recourir à une étape supplémentaire de correction ou de modification
10 du solvolysat.

Au sens de la présente invention on entend par « solvolysat », le produit résultant de la solvolyse, c'est à dire les produits de dégradation de la matrice et/ou du polyéthylène téréphtalate présents dans le solvant.

15 Dans un mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on conduit simultanément la solvolyse du matériau composite et du polyéthylène téréphtalate puis on sépare le produit de solvolyse contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du
20 polyéthylène téréphtalate des autres constituants des matériaux composites et des éventuelles autres impuretés.

Ce mode de réalisation permet de ne réaliser qu'une seule étape de solvolyse et qu'une seule étape de
séparation des matériaux solides. Dans ce mode de
25 réalisation, la solvolyse du matériau composite et du polyéthylène téréphtalate peut de plus être réalisée dans le même réacteur.

Selon un autre mode de réalisation avantageux du procédé selon l'invention, on réalise d'abord la solvolyse
30 du matériau composite, on sépare ensuite le produit de solvolyse contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites des autres constituants des matériaux composites, puis on utilise le produit de

solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites pour conduire la solvolysé du polyéthylène téréphtalate.

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux
5 du procédé selon l'invention, on réalise d'abord la solvolysé du polyéthylène téréphtalate, on sépare ensuite le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation du polyéthylène téréphtalate des éventuelles impuretés du polyéthylène téréphtalate, puis on utilise le
10 produit de solvolysé contenant les produits de dégradation du polyéthylène téréphtalate pour conduire la solvolysé des matériaux composites.

Ce mode de réalisation présente l'avantage de fournir un volume de solvolysat du polyéthylène téréphtalate (PET)
15 important pour la solvolysé des matériaux composites. En effet, le PET est déjà solvolysé et n'occupe pas de place dans le réacteur à côté des matériaux composites. Il permet également d'augmenter la température d'ébullition du mélange réactionnel. Ceci induit une température de
20 réaction plus élevée à pression atmosphérique et donc d'augmenter la vitesse de réaction.

Comme il a déjà été discuté plus haut, le polyéthylène téréphtalate peut contenir d'autres impuretés provenant notamment des bouchons, étiquettes ou colles utilisés pour
25 la fabrication de bouteilles. Ces impuretés doivent donc être séparées du solvolysat.

Le procédé selon l'invention présente ainsi l'avantage de recycler tous les matériaux résultant de la solvolysé des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate.

30 Dans la présente demande on entend par "glycolyse" la réaction de dégradation de la matrice organique sous l'action d'un composé comprenant au moins deux fonctions

WO 02/02680

8

PCT/FR01/02186

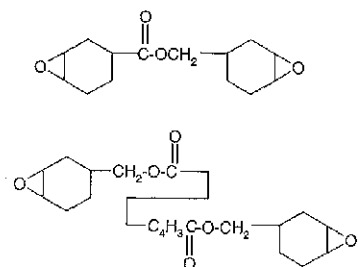
alcool ou comprenant au moins une fonction alcool et aussi au moins une fonction amine.

La solvolysse est conduite à l'aide d'un solvant réactif qui peut être un polyalcool ou un monoalcool, ou tout réactif chimique contenant des atomes d'hydrogène labile, tel que des amines, des acides, etc...

Le procédé conforme à l'invention est particulièrement adapté à la valorisation de matériaux composites dont la matrice est une résine thermodurcissable choisie dans le groupe comprenant les résines époxyde, les polyuréthannes, les polyesters insaturés, éventuellement renforcée et/ou déposée sur ou enrobant des éléments métalliques.

Lorsque la matrice organique est renforcée, le renfort consiste en du verre, du carbone, de l'aramide, etc, sous forme de fibres, copeaux, tissu, non tissé, etc.

Selon un mode de réalisation, le procédé selon l'invention est appliqué aux composites à base de résines époxydes, notamment de résines époxydes contenant des liaisons ester internes, telles que certaines résines cycloaliphatiques industrielles ayant la formule suivante :



Par ailleurs, ce procédé peut également avantageusement être appliqué à tout autre type de résine époxyde notamment à celles du type diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA), bisépoxycyclohexylméthyladipate, les
5 époxy-novolacs, durcie par un anhydride d'acide, comme l'anhydride hexahydrophthalique, anhydride tétrahydrophthalique, anhydride méthyl nadique.

Avec des temps de réaction plus longs, le procédé peut aussi être appliqué à tout type de résines époxydes durcies
10 par tout type de durcisseur, en particulier les amines tel que notamment le triéthylènetétramine, ou les catalyseurs de polymérisation de la fonction époxyde.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé conforme à l'invention, la solvolys est une glycolys
15 conduite avec un solvant choisi dans le groupe comprenant les glycols, tels que l'éthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le propylèneglycol, le dipropylèneglycol etc, les polyphénols tels que le bisphénol A, les aminoalcools tels que la monoéthanolamine.

20 Le solvant est présent en excès volumique par rapport aux matériaux composites. De façon avantageuse la quantité de solvant est celle nécessaire pour que le matériau composite soit recouvert en totalité.

Selon un mode de réalisation avantageux du procédé
25 conforme à l'invention, on utilise un catalyseur choisi parmi les catalyseurs classiques de transestérification, comme les organométalliques dérivés du titane, comme le tétrabutylorthotitanate, les dérivés des métaux de transition, notamment de Zn, Mn, Co, etc., les métaux
30 alcalins et alcalinoterreux associés à des anions, base de Brønstedt, comme les hydroxydes, oxydes, carboxylates, les amines etc..

Le catalyseur est utilisé en une quantité au moins égale à 0,005%, de préférence comprise entre 0,05% et 5% et plus préférentiellement encore d'environ 0,2 à 2% en poids du poids total du solvant et du matériau composite à traiter.

La quantité de catalyseur utilisée est bien entendu fonction du composite à traiter et du solvant utilisé. Il n'existe pas de valeur limite supérieure. Cependant, pour des raisons économiques évidentes, on préférera ne pas aller au delà de 5% en poids par rapport au poids total du solvant et du matériau composite à traiter. Une quantité optimale est celle permettant d'obtenir une dégradation totale en un temps relativement court, de préférence inférieur à 10 heures.

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé conforme à l'invention est conduit en utilisant comme solvant réactif de solvolysé la monoéthanolamine ; la solvolysé peut alors être conduite sans catalyseur puisque la monoéthanolamine présente l'avantage de s'auto-catalyser.

La réaction de solvolysé est effectuée à haute température et peut avantageusement être conduite à une température comprise entre 120 et 300°C, de préférence entre 170 et 250°C et plus préférentiellement encore entre 180 et 240°C et, de façon plus particulièrement avantageuse à des fins de simplification à la température d'ébullition du solvant.

Selon un mode de réalisation avantageux, le procédé conforme à l'invention comprend les étapes successives suivantes consistant à :

- déchiqueter les matériaux composites et le polyéthylène téréphtalate à traiter en morceaux

d'une taille inférieure à une taille de l'ordre de quelques dizaine de centimètres,

- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une température comprise entre 120 et 300°C pendant 0,5 à 12 heures,
- séparer le produit de solvolysse des matériaux solides,
- trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et les matériaux de renfort pour leur récupération,
- éventuellement débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage, essorage et séchage.

Selon un autre mode de réalisation avantageux, le procédé selon l'invention comprend les étapes successives suivantes consistant à:

- déchiqueter les matériaux composites à traiter en morceaux, de préférence présentant une taille inférieure à une taille de l'ordre de quelques dizaines de centimètres,
- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une température comprise entre 120 et 300°C pendant 0,5 à 12 heures,
- séparer le produit de solvolysse des matériaux solides,
- trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et/ou les matériaux de renfort pour leur récupération,

- éventuellement, débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage, essorage et séchage,
- utiliser le solvolysat résultant de la solvolyse des matériaux composites pour la solvolyse du polyéthylène téréphtalate.

Selon encore un autre mode de réalisation avantageux, le procédé selon l'invention comprend les étapes successives suivantes consistant à:

- déchiqueter le polyéthylène téréphtalate à traiter en morceaux, de préférence présentant une taille inférieure à une taille de l'ordre de quelques dizaines de centimètres,
- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une température comprise entre 120 et 300°C pendant 0,5 à 12 heures,
- séparer le produit de solvolyse des éventuels matériaux solides,
- utiliser le solvolysat résultant de la solvolyse du polyéthylène téréphtalate pour la solvolyse des matériaux composites,
- séparer le produit de solvolyse des matériaux solides,
- trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et/ou les matériaux de renfort pour leur récupération,
- éventuellement débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage, essorage et séchage.

De façon avantageuse, ce procédé est appliqué à des composites comprenant des fibres en tant que matériau de

renfort. En effet, ce procédé permet de récupérer des fibres qui n'ont perdu aucune de leurs propriétés mécaniques et qui peuvent donc être utilisées dans de nouvelles applications valorisantes.

5 Le procédé selon l'invention permet aussi de valoriser le solvolysat des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate, qui est essentiellement constitué de polyols, pour en faire des mousses polyuréthannes de qualité tout à fait satisfaisante. D'une façon avantageuse, le procédé
10 selon l'invention comprend donc une étape supplémentaire de préparation d'une mousse polyuréthanne à partir du produit de la solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate.

15 La préparation de la mousse polyuréthanne se fait de façon classique, de préférence de 1 à 1,1 équivalent(s) d'isocyanate par rapport aux polyols récupérés par le procédé selon l'invention. La mousse polyuréthanne obtenue selon l'invention présente une bonne stabilité
20 dimensionnelle.

Dans le cas où le procédé conforme à l'invention est utilisé pour le recyclage de cartes électroniques, il est avantageux de procéder à une étape préliminaire de délestage de leurs substances nocives (condensateurs,
25 interrupteurs à mercure, batteries,...) avant d'appliquer le procédé conforme à l'invention.

Dans le cas particulier des cartes électroniques, contrairement aux techniques actuelles qui s'intéressent uniquement à la valorisation des métaux récupérés, tous les
30 constituants sont isolés et séparés et peuvent être réutilisés.

Le procédé conforme à l'invention est particulièrement utile pour la revalorisation des canalisations d'eau des

centrales électriques, des cartes électroniques, des pièces d'automobile, des matériaux utilisés dans l'industrie du bâtiment.

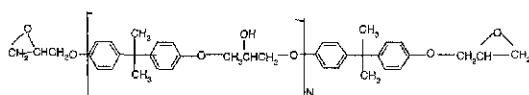
L'invention va être décrite plus en détail à l'aide des exemples suivants qui sont donnés à titre d'illustration seulement.

EXEMPLES

- 10 **Exemple 1:** Glycolyse d'une résine à base de diglycidyléther de bisphénol A durcie par l'anhydride tétrahydrophthalique.

Identification de la résine utilisée:

- 15 Dans cet exemple on a utilisé une résine à base de diglycidyléther de bisphénol A (DGEBA) de formule générale:



- Cette résine est caractérisée par le fait que la valeur moyenne de N est de l'ordre de 0,15 et la quantité de résine nécessaire pour fournir une mole d'équivalent époxy (ZEW) est de 187 g.

Cette résine a été durcie par de l'anhydride tétrahydrophthalique.

- 25 Le durcissement a été réalisé en utilisant la benzyldiméthylène amine (BDMA) comme accélérateur de la réaction de la façon suivante:

Dans un réacteur on a mélangé 100 parties en poids de DGEBA, 78 parties en poids d'anhydride tétrahydrophthalique

et 1 partie en poids de BDMA. Ce mélange a été chauffé pendant 2 heures à 100°C puis pendant 4 heures à 150°C.

Exemple 1a : glycolyse dans le diéthylèneglycol

5

On prend des granulats de 1 à 2,5mm de diamètre de la résine préparée ci-dessus. On place 15g de ces granulats dans 75ml de diéthylèneglycol et on ajoute 98mg de tétrabutylorthotitanate comme catalyseur.

10 Après 3 heures de réaction à reflux total (245°), les granulats sont totalement dissous.

Exemple 1b : glycolyse dans la monoéthanolamine

15 On prend des granulats de 1 à 2,5mm de diamètre de la résine préparée ci-dessus. On place 15g de ces granulats dans 75ml de monoéthanolamine et on n'ajoute pas de catalyseur.

Après 2 heures de réaction à reflux total (170°),
20 les granulats sont totalement dissous.

Il ressort de cet exemple que la glycolyse d'une résine époxyde durcie par un anhydride est aisée.

Exemple 2 : Glycolyse d'une résine à base de diglycidyléther de bisphénol A durcie par l'anhydride hexahydrophthalique.
25

Résine utilisée :

La même résine que dans l'exemple 1 a été utilisée,
30 cependant, elle a été durcie à l'aide de l'anhydride hexahydrophthalique. Pour cela on a utilisé 250,2g de résine, 196,4g d'anhydride hexahydrophthalique et 2,6g de benzyldiméthylamine.

Ce mélange réactif a été coulé sur un plateau et on a obtenu une plaque d'épaisseur moyenne 3mm. Cette plaque a été cassée pour obtenir des granulats de différentes tailles qui ont été séparés par tamisage de façon à obtenir

5 les lots suivants :

Lot 1 : 0,3 x 4 x 5 cm

Lot 2 : 1 à 2,5 mm

Lot 3 : 0,63 à 1 mm

Lot 4 : <0,63 mm

10

On a procédé à différents essais de glycolyse à une température de 245°C.

Une première série d'essais (essais 1 à 5) a été réalisée dans différentes quantités de diéthylèneglycol en présence de tétrabutylorthotitanate, puis une seconde série d'essais (essais 6 à 8) a été réalisée dans la

monoéthanolamine en l'absence de catalyseur.

Dans chaque cas on a contrôlé le temps nécessaire à la dissolution complète des granulats.

20 Les conditions des essais ainsi que les résultats obtenus sont repris dans les tableaux 1 et 2 ci-après.

Tableau 1- glycolyse dans le diéthylène glycol (DEG)

	Essai 1	Essai 2	Essai 3	Essai 4	Essai 5
Granulats	Lot 1	Lot 2	Lot 4	Lot3	Lot1
Masse résine(g)	17,7	15	15	15	15
Volume DEG(ml)	88,5	75	75	25	25
Catalyseur(g)	0,08	0,098	0,082	0,087	0,079
Durée réaction (h)	8	3	3	1,5	5

Tableau 2- glycolyse dans la monoéthanolamine(MEA)

	Essai 6	Essai 7	Essai 8
Granulats	Lot 1	Lot 2	Lot 4
Masse résine(g)	16,5	15,1	15
Volume MEA(ml)	82,5	74,6	73,6
Durée réaction (h)	3,5	1,65	3

Exemple 2b

5 Trois essais ont ensuite été réalisés (essais 9 à 11) en faisant varier la quantité de catalyseur utilisé. Dans ces essais, on a utilisé 15g de la résine de cet exemple sous forme de granulats de 1-1,25mm placés dans 75ml de DEG.

10 On a ajouté différentes quantités d'orthotitanate comme indiqué dans le tableau 3 ci-après et on a mesuré pour chacun des essais le temps de fin de dissolution. Ces valeurs sont données dans le tableau 3.

15 Tableau 3 : influence du catalyseur

	Essai 9	Essai 10	Essai 11
Catalyseur (mg)	98	0	300
Durée	3h	Plus de 16h	<1h45
Oligomères M > 1000 g/mol*	5 %	52%	5%

* analyse par chromatographie d'exclusion stérique.

Exemple 3 : Glycolyse d'un époxyde DGEBA durci
anhydride/verre

On a pris 1 tube utilisé pour la circulation de l'eau
5 dans les systèmes de sécurité des centrales électriques.
Ces tubes sont réalisés en résine époxyde commercialisée
par la Société SEPMA sous la dénomination CIBA LY 556
(bisphénol A) à l'aide d'un durcisseur de type anhydride,
ils sont renforcés par des enroulements filamenteux de
10 fibres de verre avec un ensimage de type silane.

Ces tubes ont été concassés de façon à obtenir des
morceaux d'environ 4 x 5 x 0,5 cm.

Dans le réacteur de 500ml, 30,8g de ce composite en
morceaux ont été ajoutés à 182,25g de DEG et 0,055 g de
15 tétrabutyl orthotitanate. Ce mélange a été agité pendant 8
heures à 245°C sous un flux continu d'azote.

En moins de deux heures, les fibres commencent à se
libérer.

Une fois la réaction terminée, le mélange a été
20 filtré. On a obtenu deux fractions : le glycolysat, mélange
de polyols et de DEG, et les fibres imbibées par le
glycolysat.

Les fibres ont été lavées à l'alcool benzylique puis à
l'acétone.

35 Le filtrat de rinçage a été ensuite mélangé au
glycolysat après distillation du méthanol à l'évaporateur
rotatif.

L'analyse des polyols récupérés montre qu'ils sont
identiques à ceux obtenus dans l'exemple 2b.

Exemple 4 : Glycolyse d'une résine époxyde DGEBA durcie par triéthylènetétramine

Identification résine :

- 5 On a durci 200g de DGEBA avec 28 g de triéthylènetétramine (TETA) sans catalyseur, pendant 7 jours à température ambiante, puis pendant 2 heures à 200°C.

10 Glycolyse

Dans un réacteur on a introduit 14,66g de la résine époxyde durcie obtenue ci-dessus, 73,5g de DEG et 0,08g de tétrabutylorthotitanate.

On a laissé réagir à 245°C pendant 14 heures.

- 15 Au bout de 14h, la glycolyse est totale.

Exemple 5

- 20 Une carte électronique neuve non équipée de composants a été utilisée dans cet exemple. Cette carte est constituée de plusieurs couches de résine époxyde renforcée par des fibres de verre. Entre ces couches s'intercalent des feuilles de cuivre et d'autres types de métaux.

- 25 Cette carte (70,6g) a été découpée en morceaux. Les morceaux ont été introduits dans un réacteur avec 353,5g de DEG et 0,4g de tétrabutylorthotitanate. La glycolyse a été effectuée à 245°C pendant 12h30 sous faible agitation au départ puis avec une plus forte agitation au milieu de la réaction. Au cours de cette réaction différentes prises
- 30 d'échantillons ont été réalisées afin de suivre cette réaction.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont montré qu'après 2 heures de réaction, la composition du

glycolysat n'évoluait plus. Le glycolysat obtenu est un mélange riche en oligomères.

Les analyses UV montrent une augmentation progressive de l'absorbance à 278nm et 285nm. Entre 2h15 et 8h30 de
5 réaction, l'absorbance a augmenté de 0,22 à 0,6.

Les analyses IR et UV prouvent que la résine est plutôt du type aromatique, probablement de la famille des résines DGEBA. Mais cette absorption pourrait également provenir d'un durcisseur de type amine aromatique. Le
10 durcisseur n'est pas un anhydride d'acide.

Ces résultats montrent que la dépolymérisation qui conduit à des espèces solubles dans le DEG est lente. Par contre après avoir subi une dépolymérisation assez poussée pour être mis en solution la masse molaire des produits de
15 la glycolyse ne subirait pas de variation au cours d'un temps de glycolyse supplémentaire.

Une fois la réaction terminée, on a récupéré par filtration d'une part 263,7g de glycolysat (glycolysat 1) et d'autre part des fibres de verre gorgées de glycolysat
20 et les métaux .

Les métaux ont été lavés à l'alcool méthylique puis séchés.

Les fibres de verre ont été essorées, le glycolysat ainsi retiré 50,6g (glycolysat 2) a été ajouté au
25 glycolysat 1.

Ces fibres de verre essorées ont été lavées par 1,2l de diméthylformamide puis par 1l d'alcool méthylique, et elles ont été séchées.

Après ce séchage, on a séparé manuellement les fibres
30 de verre de petits morceaux de métal qui ont été ajoutés à ceux précédemment isolés.

Les fibres de verre se présentaient principalement sous la forme de mat, mais également sous la forme de tissu.

On a ainsi récupéré 35,5g de fibres de verre et 9g de métaux.

Les glycolysats 1 et 2 ont été distillés et on a ainsi récupéré du DEG et des polyols.

Exemple 6 : Préparation de polyols à partir de la solvolys
de résine durcie et de polyéthylène téréphtalate selon
l'invention:

Une glycolyse d'une résine durcie DGEBA/HP, se présentant sous un large spectre de granulométrie (morceaux allant de moins d'1 mm à morceaux de 30x40 mm), est conduite conformément à l'exemple 1.a avec le DEG en présence de tétrabutylorthotitanate comme catalyseur.

La composition initiale est la suivante :

- 100 g de résine durcie ;
- 159 g de DEG ;
- 0,51 g de $Ti(OBu)_4$.

Au bout de 3 heures, de chauffage à reflux, tous les fragments solides de petite taille ont disparu et il a fallu 6,5 heures de chauffage à reflux pour observer la disparition totale des fragments de grande taille.

On ajoute alors 91 g de PET (déchets de fabrication de préformes de bouteilles) granulé à environ 2 mm. Le PET est « dissous » en moins de 1,5 heures sous chauffage à reflux. On maintient encore le chauffage pendant 1 heure.

On récupère 350 g de composition de polyols avec un indice d'hydroxyle de $(OH)=481$ et une fonctionnalité moyenne de 2,22. Ces valeurs sont obtenues par calcul.

Le produit obtenu présente une stabilité au stockage de plus de 6 mois.

Exemple 7 : Préparation d'une mousse polyuréthane à partir de polyols obtenus à l'exemple 6 :

On prépare une mousse de polyuréthane à partir de polyols obtenus à partir de l'exemple 6.

Juste après ajout des additifs classiques (DMCHA (catalyseur), SR 242 (stabilisant), HCFC 141b (agent moussant)) et homogénéisation dans un gobelet du polyol de l'exemple 6, on ajoute la quantité d'isocyanate (PMDI à 31,2 % de NCO (isocyanate)) correspondant à un index NCO de 110.

Le mélange est ensuite agité par une pale tournante à 2000 tours/minute (temps zéro en début d'agitation). Après 10 à 20 secondes d'agitation, le mélange est versé dans un récipient parallélépipédique (l x L x h : 15/17/18 cm), où on laisse la mousse s'expanser librement. Après 4 jours de maturation à température ambiante, la mousse est découpée en cubes pour caractérisation. Cette mousse est référencée (7)

A titre de comparaison, on prépare selon le même mode opératoire, une mousse de polyuréthane à partir d'une composition de polyols (référéncé Polyol PET) ayant une fonctionnalité 2,00, obtenu par glycolyse/estérification du PET. Après 4 jours de maturation à température ambiante, la mousse est découpée en cubes pour caractérisation. Cette mousse est référencée (GLY 23).

On mesure les caractéristiques classiques de ces mousses, soit le temps de crème (T crème), le temps de fil (T fil) et le temps hors poisse (T poisse).

La caractérisation des mousses obtenues est présentée dans le tableau 4 ci dessous :

5 Tableau 4 : Comparaison des mousses (7) et (GLY 23) :

Composition	Mousse (7)	Mousse (GLY 23)
Polyol ex. 6	100 g	/
Polyol PET*	/	100 g
Eau	1 g	1 g
DMCHA	0,5 g	0,5 g
SR 242	2 g	2 g
HCFC 141 b	20 g	20 g
PMDI (index 110)	135 g	96 g
T crème	112 secondes	38 secondes
T fil	161 secondes	81 secondes
T hors poisse	172 secondes	122 secondes
Densité	0,0369	0,0347

* Le polyol PET est un polyol obtenu à partir de 96 g de PET, 97,5 g de DEG, 26,8 g de DPG, 29,2 g d'acide adipique, 29,6 g d'anhydride phthalique. Il possède une fonctionnalité de 2,00, un indice d'hydroxyle de 290 et une stabilité au
 10 stockage d'environ 3 mois. Pour obtenir une fonctionnalité comparable à celle du polyol ex. 6, il aurait fallu adjoindre 10% en masse de glycérol.

Un test de vieillissement à l'air libre est conduit
 15 sur une semaine à un an.

Au bout d'une semaine, les cubes découpés de la mousse (7) ne présentent pas de déformation notable, contrairement à ceux de la mousse (GLY 23) qui commencent à se déformer.

Au bout d'un an, les cubes découpés de la mousse (7)
 20 ne présentent pas de déformation notable, en revanche ceux de la mousse (GLY 23) sont fortement déformés.

Lorsqu'ils sont soumis à une pression de 0,27 kg/cm² avec une température de 60°C, les cubes de la mousse (7) présentent une déformation limitée alors que ceux de la mousse (GLY 23) sont complètement écrasés.

REVENDICATIONS

1. Procédé de valorisation de matériaux composites et de polyéthylène téréphtalate, consistant à conduire une solvolysé des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate, éventuellement en présence d'un catalyseur, et à séparer le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate des autres constituants des matériaux composites et d'éventuelles autres impuretés du polyéthylène téréphtalate.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on conduit simultanément la solvolysé du matériau composite et du polyéthylène téréphtalate puis que l'on sépare le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate des autres constituants des matériaux composites et d'éventuelles autres impuretés du polyéthylène téréphtalate.

3. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on réalise d'abord la solvolysé du matériau composite, que l'on sépare ensuite le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites des autres constituants des matériaux composites, puis que l'on utilise le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation de la matrice des matériaux composites pour conduire la solvolysé du polyéthylène téréphtalate.

4. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'on réalise d'abord la solvolysé du polyéthylène téréphtalate, que l'on sépare ensuite le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation du polyéthylène téréphtalate des éventuelles impuretés,

puis que l'on utilise le produit de solvolysé contenant les produits de dégradation du polyéthylène téréphtalate pour conduire la solvolysé des matériaux composites.

5 5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé par le fait que les matériaux composites comprennent une matrice qui est une résine thermoscurcissable choisie dans le groupe comprenant les résines époxydes, les polyuréthanes, les polyesters insaturés, ladite résine étant éventuellement renforcée et
10 déposée sur ou enrobant des éléments métalliques.

6. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 ou la revendication 5, caractérisé par le fait que la matrice est renforcée par du verre, du carbone, de l'aramide, etc, sous forme de fibres, copeaux, tissu, non
15 tissé, etc.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que la solvolysé est réalisée à l'aide d'un excès de solvant réactif choisi dans le groupe comprenant les réactifs chimiques contenant un
20 hydrogène labile tels que les monoalcools, amines, acides, de préférence dans le groupe comprenant les glycols tels que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le diéthylèneglycol, le dipropylèneglycol, les polyphénols tels que le bisphénol A, les aminoalcools tels que la
25 monoéthanolamine.

8. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé par le fait que le catalyseur est choisi dans le groupe comprenant les catalyseurs classiques de transestérification, comme les organométalliques dérivés
30 du titane, comme le tétrabutylorthotitanate, les dérivés des métaux de transition, notamment de Zn, Mn, Co, les métaux alcalins et alcalinoterreux associés à des anions,

base de Brönstedt, comme les hydroxydes, oxydes, carboxylates et les amines.

9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé par le fait que le catalyseur est
5 utilisé dans une quantité supérieure ou égale à 0,005%, de préférence entre 0,05 et 5%, et plus préférentiellement encore d'environ 0,2 à 2% en poids par rapport au poids total du composite et du solvant.

10. Procédé selon l'un quelconque des revendications
10 1 à 9, caractérisé par le fait que la glycolyse est conduite à une température de 120° à 300°C, de préférence de 170° à 250°C, plus préférentiellement encore de 180° à 240°C.

11. Procédé selon l'une quelconque des revendications
15 2 et 5 à 10, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes successives suivantes consistant à:

- déchiqueter les matériaux composites et le polyéthylène téréphtalate à traiter en morceaux d'une taille inférieure à une taille de l'ordre de
20 quelques dizaines de centimètres,
- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une température comprise entre 120 et 300°C pendant
25 0,5 à 12 heures,
- séparer le produit de solvolysé des matériaux solides,
- trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et les matériaux de renfort pour leur récupération,
30
- éventuellement débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage, essorage et séchage.

12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 3 et 5 à 10, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes successives suivantes consistant à:

- déchiqueter les matériaux composites à traiter en morceaux, de préférence présentant une taille inférieure à une taille de l'ordre de quelques dizaines de centimètres,
- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une température comprise entre 120 et 300°C pendant 0,5 à 12 heures,
- séparer le produit de solvolysé des matériaux solides,
- trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et/ou les matériaux de renfort pour leur récupération,
- éventuellement, débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage, essorage et séchage,
- utiliser le solvolysat résultant de la solvolysé des matériaux composites pour la solvolysé du polyéthylène téréphtalate.

13. Procédé selon l'une quelconque des revendication 4 à 10, caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes successives suivantes consistant à:

- déchiqueter le polyéthylène téréphtalate à traiter en morceaux, de préférence présentant une taille inférieure à une taille de l'ordre de quelques dizaines de centimètres,
- faire réagir ces morceaux dans un excès de solvant, éventuellement en présence d'un catalyseur, sous faible agitation, à une

température comprise entre 120 et 300°C pendant 0,5 à 12 heures,

- séparer le produit de solvolysé des éventuels matériaux solides,
- 5 - utiliser le solvolysat résultant de la solvolysé du polyéthylène téréphtalate pour la solvolysé des matériaux composites,
- séparer le produit de solvolysé des matériaux solides,
- 10 - trier les différents matériaux solides afin d'isoler les métaux et/ou les matériaux de renfort pour leur récupération,
- éventuellement débarrasser les matériaux de renfort de toute matière organique par lavage,
- 15 essorage et séchage.

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13 comprenant une étape supplémentaire de préparation d'une mousse polyuréthane à partir du produit de la solvolysé contenant les produits de dégradation de la
20 matrice des matériaux composites et du polyéthylène téréphtalate.

15. Utilisation du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, pour la revalorisation des canalisations d'eau des centrales électriques, des cartes
25 électroniques, des pièces d'automobile, des matériaux utilisés dans l'industrie du bâtiment et du polyéthylène téréphtalate, notamment pour la fabrication de mousse polyuréthannes.

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		Int. Application No. PCT/FR 01/02186
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C08J11/24		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Mandatory documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C08J		
Documentation searched other than mandatory documentation to the extent that such documents are collected in the fields concerned		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Date of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 96 16112 A (SEIJO BOLLIN HANS PETER KAEUFER HELMUT (DE)) 30 May 1996 (1996-05-30) * document en entier *	1, 3, 5-7, 10
A	EP 0 953 418 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 3 November 1999 (1999-11-03) claims 1, 5, 6, 8, 13, 15-17	1, 3, 5-7, 12
A	EP 0 942 070 A (DELPHI TECH INC) 15 September 1999 (1999-09-15) claims 1-4 column 2, line 30 - column 3, line 40	1, 4, 7, 8, 13
☐ Further documents are listed in the continuation of box C. ☒ Patent family members not listed in notice.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "T" earlier document but published on or after the international filing date "I" document which may throw doubts on priority claims or which is cited to establish the publication date of another claim or other special reason (see paragraph) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "I" later document published after the international filing date of priority date and not in conflict with the application filed to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more of the cited documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "Z" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 5 November 2001		Date of mailing of the international search report 15/11/2001
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5418 Patentkan 2 NL - 3200 HV Dordrecht Tel. (+31-70) 340-2540, Tx. 31 661 apo nl, Fax: (+31-70) 340-2016		Author's address Hallemesch, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) July 1993

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inventor's Application No.
PCT/FR 01/02186

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9616112	A	30-05-1996	DE 19520895 A1 05-12-1996
			AT 206731 T 15-10-2001
			AU 4170796 A 17-06-1996
			NO 9616112 A1 30-05-1996
			DE 19581340 D2 26-11-1998
			EP 0801662 A1 22-10-1997
EP 0953418	A	03-11-1999	CN 1233524 A 03-11-1999
			EP 0953418 A2 03-11-1999
			JP 2000198877 A 18-07-2000
			US 6245822 B1 12-06-2001
EP 0942070	A	15-09-1999	DE 19810874 A1 16-09-1999
			EP 0942070 A1 15-09-1999

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

A. CLASSIFICATION DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 C08J11/24		Doc. internationale No PCT/FR 01/02186
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DONAIRES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE L'information minimale concurre (système de désignation sans des symboles de classement) CIB 7 C08J		
Documentation requise autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électroniques consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) EPO-Internal, NPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	WO 96 16112 A (SEIJO BOLLIN HANS PETER ; KAEUFER HELMUT (DE)) 30 mai 1996 (1996-05-30) * document en entier *	1,3,5-7, 10
A	EP 0 953 418 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD) 3 novembre 1999 (1999-11-03) revendications 1,5,6,8,13,15-17	1,3,5-7, 12
A	EP 0 942 070 A (DELPHI TECH INC) 15 septembre 1999 (1999-09-15) revendications 1-4 colonne 2, ligne 30 -colonne 3, ligne 40	1,4,7,8, 13
☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents ☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités :		
A document décrivant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant être en doute sur une revendication de priorité ou être pour déterminer la date de publication d'une autre date ou pour une raison spéciale (elle qu'indiquée) *O* document se rapportant à une qualification orale, à un usage, à une exposition ou tout autre moyen *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document antérieur, publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais utile pour comprendre le principe ou la mise en œuvre de la solution *X* document particulièrement pertinent (il s'agit d'un brevet qui ne peut être considéré comme nouveau ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré) seulement *Y* document particulièrement pertinent (il s'agit d'un brevet qui ne peut être considéré comme impliquant une activité inventive lorsque le document est comparé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant considérée pour une personne du métier) *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 5 novembre 2001		Date d'expiration du présent rapport de recherche internationale 15/11/2001
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 6518 Patenklaas 2 NL - 1200 PB Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 831 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Haljemeesch, A

Formule PCT/FR 01/02186 (double recto) (juin 1993)

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Des
internationale No
PCT/FR 01/02186

Document brevet cité ou rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9616112	A	30-05-1996	DE 19520895 A1 AT 206731 T AU 4170796 A WO 9616112 A1 DE 19581340 D2 EP 0801662 A1	05-12-1996 15-10-2001 17-06-1996 30-05-1996 26-11-1998 22-10-1997
EP 0953418	A	03-11-1999	CN 1233624 A EP 0953418 A2 JP 2000198877 A US 6245822 B1	03-11-1999 03-11-1999 18-07-2000 12-06-2001
EP 0942070	A	15-09-1999	DE 19810874 A1 EP 0942070 A1	16-09-1999 15-09-1999

Formulaire PCT/ISA210 (Formule familiale de brevets) de 1995

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C 0 8 J 11/28	B 0 9 B 3/00	3 0 4 Z
// C 0 8 L 63:00	C 0 8 L 63:00	
C 0 8 L 67:00	C 0 8 L 67:00	
C 0 8 L 75:00	C 0 8 L 75:00	

(81)指定国 AP(GH,GM,KE,LS,MW,MZ,SD,SL,SZ,TZ,UG,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,CH,CY,DE,DK,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GW,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,EE,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LR,LS,LT,LU,LV,MA,MD,MG,MK,MN,MW,MX,MZ,NO,NZ,PL,PT,RO,RU,SD,SE,SG,SI,SK,SL,TJ,TM,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VN,YU,ZA,ZW

(72)発明者 デュラン、 ジェラルド

フランス国 エフー 7 8 2 3 0 ル ペク アレ ポーシト 1

(72)発明者 テルサク、 ジル

フランス国 エフー 9 1 7 5 0 シャンキュイル ル デュ ガゾン 1 3

(72)発明者 エル ゲルシフィ、 カリ

フランス国 エフー 9 2 2 9 0 シャテナイーマラブリ アレ エクトル ベルリョーズ 1

Fターム(参考) 4D004 AA07 AA16 AA18 AA21 BA01 BA05 BA07 CA04 CA12 CA34
CA40 CA41 CA42 CC04 CC09 DA03 DA06 DA10 DA12
4F301 AA24 AA25 AA29 CA04 CA09 CA23 CA34 CA53 CA65 CA68
CA71 CA72