(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) 。Int. Cl. [7]
C08G 63/80
C08J 11/04

(45) 공고일자 2002년05월16일
(11) 등록번호 10-0337008
(24) 등록일자 2002년05월04일

(21) 출원번호 10-1999-0045107
(22) 출원일자 1999년10월18일

(65) 공개번호 특2000-0035041
(43) 공개일자 2000년06월26일

(30) 우선권주장 09/191,744 1998년11월13일 미국(US)

(73) 특허권자
일리노이즈 툴 워크스 인코포레이티드
토마스 더블유. 버크맨
미국, 일리노이즈 (우편번호:60025) 글렌뷰, 웨스트 레이크 애비뉴 3600

(72) 발명자
반에덴,도날드
미국,일리노이60030,와일드우드,레이크뷰코트33456
바드나이스,게리엘
미국,일리노이60030,그레이스레이크,캣스쿠너래인14
엔리쿠에쯔,마뉴엘씨.
미국,일리노이60053,모턴그로브,윌슨테라스7207
애덤스,칼지.
미국,일리노이60194,샤움버그,팩튼래인29
넬슨,제임스피.
미국,일리노이60563,네이퍼빌,킹스포인트코트1121

(74) 대리인
문경진
조현석

심사관 : 백승준

(54) 폴리에틸렌 테레프탈레이트 물질의 제조방법

요약

고성능 플라스틱 스트레핑의 제작과 연관해서 사용하기 위한 PET 박편 혼합물의 제조방법은 우선적으로 처음에는 상대적으로 낮은 평균 고유 점성도(IV)값과 함께 넓은 범위의 상대적으로 낮은 고유 점성도(IV)를 갖는 소비자가 사용하고 난 PET 물질 및 소비자가 사용하지 않은 PET 물질들을 수집하는 단계 및, 상대적으로 높은 평균 고유 점성도 값(IV)과 함께 넓은 범위의 상대적으로 높은 고유 점성도를 얻기 위해 고체상 중합반응(SSP)을 통해 상기 PET 물질을 처리하는 단계를 포함한다. 처음에 수집된 물질은 박편과 덩어리로 잘려지고, 그 덩어리는 남아있는 혼합물이 주로 완전한 박편 물질들 또는 조각들로 구성되도록 만들기 위해서 납작하게 펴진다. 박편 조각들은 덩어리 조각과는 반대로,

주로 고유 점성도(IV)값이 상대적으로 짧은 시간 이내에 증가할 수 있기 때문에 유리하다. 처음에 수집된 물질들은, 0.60-0.80 g/dl의 범위 내에 있으며, 0.90 g/dl정도로 높은 고유 점성도(IV)값을 가지며, 그런 물질의 다양성은, 초기 또는 출발 물질의 그러한 고유 점성도(IV)값의 차이가 적어도 0.05 g/dl 또는 0.05 g/dl이상이라는 사실에 의해 강조되거나 역설되고, 그것은 아마 적어도 0.10 g/dl 이며, 0.10-0.30 g/dl의 범위 내에 있다.

대표도

도 1a

명세서

도면의 간단한 설명

본 발명의 여러 가지 다른 목적들, 특징들 및 수반되는 이점들은, 첨부된 도면과 연관해서 고려될 때 다음의 상세한 설명으로부터 보다 충분히 평가될 수 있으며, 상기 도면상에서 같은 참조 문자들은, 여러 도면을 통해서 같거나 또는 대응하는 부분들을 지정한다.

도 1a 내지 도 1c는 본 발명의 PET 박편 공정의 여러 가지 단계를 보여주는 공정도.

도 2는 염산을 제거하기 위한 방어층의 사용을 포함하는, 본 발명에 의한 공정의 고체상 중합반응 (SSP) 단계에 있어서, 질소 순환부의 공정도.

도 3은 PET 물질량과 고유점성도 (IV)사이의 관계식을 출발물질 및 다른 조건에서 생성된 여러 가지 결과 물질에 대해서 보여주는 그래프.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

이 특허 출원은 1997년 2월 3일에 도널드 반 에덴 등의 이름으로 출원된 미합중국 특허 출원 시리얼 번호 08/794,538의 부분 계속(CIP) 특허출원으로써, 플라스틱 스트랩을 제조하기 위한 PET 박편의 인라인 고체상 중합반응{Inline Solid State Polymerization Of PET Flakes For Manufacturing Plastic Strap}이란 제목이 붙었으며, 37 CFR 0.53 (b) 하에서 이에 첨부하여 출원되었다.

본 발명은 일반적으로 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질의 고체상 중합반응(SSP) 공정뿐만 아니라, 그러한 공정으로 생산된 물질에 관한 것으로써, 보다 상세하게는 특히 고성능 스트레핑의 제작 또는 제조와 관련하여 사용하기 위한 것으로서, 소비자가 사용한 후의 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질 및 소비자가 사용하지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질의 고체상 중합반응(SSP) 공정에 관한 것일 뿐만 아니라, 그러한 공정에 의해 생산된 고성능 스트레핑에 관한 것이다.

소비자가 사용하고 난 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)는 주로 플라스틱 청량음료 병에 의해서 제공되는데, 물질 재활용 공장에서 쉽게 얻을 수 있다. 그러나 그러한 물질은 상대적으로 낮고 불균일 하거나, 또는 넓은 분포의 고유 점성도(IV)값을 보이는데, 과거에는 이러한 특성 때문에 PET 물질을 직접 사용해서, 사실상 상대적으로 높고 균일한 고유 점성도(IV) 값을 요구하는 고성능 플라스틱 스트레핑과 같은 물질을 만들지 못했다. PET 물질의 고유 점성도(IV)의 그러한 불균일성 또는 상대적으로 넓은 분포가 사실상 그러한 고성능 스트레핑의 생산에 역효과를 미치지 않는다는 것

은, 앞서 언급한 관련 미합중국 특허출원 시리얼 번호 08/79,538 내에서 개시된 발명의 발견중의 하나였으며, 본 발명은 더 나아가 그러한 PET 물질로 고성능 플라스틱 스트레핑을 제조하는 공정과 관련되어 사용된 PET 출발물질의 고유 점성도(IV) 파라미터 또는 그 값을 정의한다.

종래의 공정 테크닉에 의하면, 소비자가 사용한 후의 PET 물질 및/또는 소비자가 사용하지 않은 PET 물질이던지 간에, PET 물질은 처음에 박편과 조각으로 부수어지고, 박편과 조각들은 펠렛(pellet)으로 압출성형 되었다. 잘게 쪼갠 PET 물질은 상대적으로 낮고 넓은 범위의 IV 값을 갖는데, 이것은 예를 들어, 다양한 청량음료 병들이 서로 다른 IV 값을 나타내는 서로 다른 물질들을 사용하여 서로 다른 회사들에서 제조되었기 때문이다. IV 값들은 전형적으로 0.60-0.80 g/dl의 범위 내에 있었다. 종래의 공정 테크닉에 의하면, 소비자가 사용한 후의 PET 물질로 예를 들어 고성능 플라스틱 스트레핑과 같은 고성능 생성물을 만들기 위해서는, 그 물질들이 상대적으로 높고 좁은 범위의 IV 값을 고체상 처리 후에 나타내거나 획득해야 하는데, 고체상 처리는 처음 단계로써 고체상 중합반응의 개시전에 박편의 펠렛화(pelletizing)를 필요로 했다. 그 다음 단계로 PET의 펠렛이 고체상 중합반응(SSP)이 될 때, 그 펠렛들은 증가된 IV 값을 갖고, 상대적으로 높고 좁은 범위의 IV 값을 나타내는데, 이것에 의해 그러한 향상된 펠렛들이 사용되어 고성능 제품들, 예들들어, 고성능 스트레핑과 같은 것을 만들 수 있다.

위에서 언급된 것처럼, 언급된 종래의 공정 테크닉에 의하면, 종래의 PET 물질의 고체상 중합반응은 일정한 기하구조로 개시한다. 그러나, 그러한 종래의 펠렛의 고체상 중합반응은, 원하는 스트레핑을 만들기 위해서는 과도한 양의 시간, 즉 대략 12시간에서 19시간을 요구하며, 앞서 주목된 미합중국 특허 출원 08/794,538 내에서 개시된 발명이후에 비로소 박편 및 덩어리 같은 PET 물질들의 불균일 혼합물이 반드시 처음에 펠렛으로 되지 않고도, 종래의 펠렛의 평균 IV 값과 같거나 높은 평균 IV 값을 가지며, 상당히 더 빠르게(즉 펠렛물질을 고체상 중합반응하는데 필요한 시간의 1/4정도) 직접적인 고체상 중합반응을 거칠 수 있다는 사실이 인식되었다.

좀더 구체적으로, 선행 기술의 교시에 의하면, 넓은 분포의 IV 값을 갖는 박편은 직접 고체상이 될 수 없었으며, 처음에는 고성능 스트레핑을 만드는데 '적절한' 상태의 펠렛으로 되어야만 하였다. 이러한 조건에서, '적절한'이란 용어는 물질이 상대적으로 높은 평균 IV 값을 나타낼 뿐만 아니라, 그 물질들은 또한 상대적으로 좁은 범위의 IV 값을 나타내는 것을 의미하였다. 펠렛의 고체상 중합반응은 당업자들이 고성능의 생성물을 만들기 위해 필요하다고 믿는 좁은 범위의 IV 값을 나타내는 물질들을 만들기 위해 의도되었고 실제로 그러한 물질을 만들었다. 그러나 그 결과로 나타난 종래의 스트레핑은 0.90 g/dl이하의 평균 IV 값을 나타내었다. 대조적으로, 앞서 기술된 선행기술의 교시와 반대로, 앞서 언급한 미합중국 특허출원 시리얼 번호 08/794,538에서 개시된 공정 테크닉에 의하면 제작된 고성능 플라스틱 스트레핑은 0.90 g/dl보다 큰 평균 IV 값을 나타낸다는 것이 발견되었다. 그러므로, 앞서 언급한 미합중국 특허출원 시리얼 번호 08/794,538 에서 실시된 본 발명의 교시에 따라서, 상대적으로 넓은 분포의 IV 값을 가지는 PET 물질을 사용하고, 초기에 펠렛으로 될 필요가 없는 박편 물질로부터 직접 고체상 중합반응을 거치는 결과로 인해 경제적인 방법으로 고성능 플라스틱 스트레핑이 상업적으로 제조될 수 있다.

선행 기술은 또한 미국 특허 3,767,601인 Knox내에서 개시된 것과 같은 고체상 중합반응 공정의 형태에 의해 예를 들 수 있는데, 상기 Knox 특허(US 3,767,601)에는 폐기물 PET를 처음부터 펠렛화하지 않는 폐기물 PET 의 고체상 중합반응이 개시되어 있다. 그러나, 다시 한번, 앞서 기술된 형태의 이전 기술의 진실이나 특징으로써, Knox 특허에서 개시된 공정과 관련하여 출발물질로써 사용된 폐기물 PET 필름은 PET 필름을 제조하는 상업적인 생산 작업으로부터 수집되고, 상대적으로 낮고 매우 좁은 범위의 고유 점성도(IV) 값, 가령 예를 들면 0.50-0.55 g/dl의 IV값을 특징으로 한다. 그러나 Knox의 개시 또는 교시와는 반대로, 본 발명의 교시에 의하면, 처음의 출발물질은 예를 들면 0.60-0.80 g/dl의 범위내의, 훨씬 넓은 분포를 갖거나, 다양한 IV 값을 가지고, 0.90 g/dl만큼 높은 IV값을 가지며, 더욱 상세하게는, 서로 다른 출발물질 또는 서로다른 유형의 출발물질 사이의 고유 점성도(IV) 값 차이는 0.05 g/dl 이상이거나 또

는 0.05 g/dl 보다 크며, 아마 0.10 g/dl이상이다. 그리고 출발 물질의 고유 점성도(IV)의 차이가 나는 범위는 0.10 - 0.30 g/dl 일 수 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 소비자가 사용하고 난 후의 PET 및 다른 형태의 PET를 재활용하는 다양한 방법을 발견하고자 하는 것이 본 발명의 목적이며, 이에 따라, 본 발명은 그러한 PET 물질의 IV 값을 증가시키는, PET 박편들로 고성능의 플라스틱 스트레핑을 만드는 연속적인 공정에 상기 PET 박편이 사용될 수 있도록 새롭고 진보된 즉각적 고체상 중합반응 (SSP) 공정을 제공한다.

본 발명의 다른 목적은 PET 박편으로 고성능의 플라스틱 스트레핑을 제조함으로써, 박편의 고체상 중합반응이 선행 기술 펠렛의 유사한 공정보다 더 빠르게 일어나도록 하기 위한, 새롭고 진보된 직렬 고체상 중합반응 (SSP) 공정을 제공하는 것이다.

본 발명의 또 다른 목적은 예를 들어 소비자가 완전히 사용하고 난 PET 청량음료 병들이 상대적으로 두껍거나 덩어리 같은 그것의 목 부분을 포함하여 사용될 수 있는, PET 박편으로 고성능의 플라스틱 스트레핑을 제조하기 위한, 새롭고 진보된 인라인 고체상 중합반응 (SSP) 공정을 제공하는 것으로써, 상기 목 부분이 사용될 수 있는 것은, 그러한 목 부분이 더 얇은 박편과 같은 부분들로 압출되는 결과인데, 상기 압출은 효과적으로 그러한 부분들의 기하구조를 향상시켜서 보다 효과적인 고체상 중합반응을 거칠 수 있도록 한다.

앞서 말한 목적 및 다른 목적들은 본 발명의 교시에 따라, 직접 소비자가 사용하고 난 PET 박편 물질들을 상대적으로 높은 평균 고유 점성도(IV) 값을 갖는 물질로 직접적으로 변환시키는 공정의 제공을 통해 성취될 수 있는데, 상기 변환의 결과로 생성된 물질들은 특히 바람직한 생성물, 예를 들어 고성능 스트레핑과 같은 생성물의 제작과 연관해서 유용하다. 고성능 스트레핑은 향상된 결합력을 보인다. 결합력은, 그것이 흔히 스트레핑 제품에서 약한 결합이라는 사실의 관점에서 결정적으로 중요하다. 스트레핑 장력의 50%와 같은 결합력은 종래의, 또는 선행 기술의고성능 스트레핑 제품에 대해서는 보통인 것으로 간주된다. 그러나, 본 발명의 공정 테크닉의 결과로 생성된 스트레핑의 장력 및 그에 따른 결합력의 비율 퍼센트는 종래의, 또는 선행 기술의 고성능 스트레핑에 대해서 대략 30% 정도 증가될 수 있다. 일반적으로 장력이 증가하면 퍼센트 접합력이 감소하지만, 본 발명의 공정은 접합력을 유지시킬 뿐만 아니라, 실질적으로 퍼센트 접합력을 증가시킨다. 본 발명의 공정은 적어도 50%의 접합력 값을 나타내는 스트레핑을 만들 뿐 아니라, 80% 정도로 높은 접합력 값을 나타내는 스트레핑을 만들 수도 있다. 제조된 스트레핑의 이러한 특징들은 그 기술에서 '고성능' 스트레핑으로 무엇이 의미되는 지를 명백히 하도록 도와준다.

본 발명의 공정에 의하면, 본 발명의 공정은 PET를 포함하는 소비자가 사용하고 난 물질 및 PET를 포함하는 소비자가 사용하지 않은 물질을 얻는 것으로 시작한다. 이러한 물질들은 예를 들어, 스트레핑이나 물질 재생 공장에서 얻을 수 있으며, 상기 물질들은 상대적으로 넓은 분포의, 또는 다양한 초기 IV 값을 가지는데, 가령 예를 들어 0.60 - 0.80 g/dl의 범위내에 있으며, 0.90 g/dl정도로 높고, 보다 특별하게는 다른 출발물질들이나 다른 형태의 출발 물질들 사이의 고유 점성도(IV) 값의 차이는 0.05 g/dl이상이거나 0.05 g/dl 보다 크며, 아마도 0.10 g/dl이상이고, 0.10 - 0.30 g/dl 의 범위 내에 있을 수 있다. PET 물질들은 일반적으로 다양한 불순물, 가령 예를 들면 PVC를 함유한다.

그 다음에, PVC 및 PET 물질들은 박편과 덩어리의 불균일 혼합물로 잘게 으깨지며, PVC 및 PET의 박편과 덩어리는 건조기나 예열기 내에서 예열되어 대략 132 - 177 ℃(270 - 350 ℉)의 온도 레벨에서 대략 3.5 - 4 시간 동안 예열 단계를 거치게 된다. 그러한 예열 공정 단계의 결과로 PET 물질들은 그로부터 제거되는 물분자의 관점에서 마르게 되고,

PVC 박편과 덩어리는 갈색으로 변한다. PET 와 갈색으로 된 PVC 물질들을 건조기나 예열기에서 꺼내고, 한 쌍의 압출 롤로 운반되는데, 상기 롤은 일반적으로 박편 조각들을 교란하거나 영향을 미치지는 않지만, 덩어리 조각들을 더욱 박편과 같은 상태로 평평하게 만든다. 갈색으로 된 PVC 박편이나 박편과 같은 덩어리들은 적절한 감색성 카메라 장치나 기구의 수단을 통해서 제거될 수 있다. 그 결과로, 이제 PVC 박편들이 제거된 PET 박편은, 첫 번째 단계의 고체상 중합반응에 들어갈 준비가 되며, 따라서 PET 박편은 호퍼(hopper)에 넣어지고, 산소가 없고 질소가 존재하는 상태에서 온도 레벨이 216 내지 221 ℃ (420-430°F)에 도달할 때까지 가열된다.

첫 번째 단계의 고체상 중합반응을 대략 1시간이나 그 이상동안 거치고 나서, 박편은 두 번째 단계의 고체상 중합반응에 들어갈 준비가 되며, 따라서 가열된 박편 혼합물은 호퍼에서 꺼내져서 산소가 없고 질소가 존재하는 상태에서 빈(bin) 내에 넣어진다. 박편은 대략 218℃(425°F)의 온도레벨까지 가열되고, 빈 안에 대략 4시간 동안 방치된다.

일단 박편이 첫 번째와 두 번째 단계의 고체상 중합반응을 마치면, 나타나는 PET 물질의 IV 값은 0.90 g/dl이상으로 증가하고, 1.50 g/dl정도로 높게 증가하며, 평균 IV 값은 대략 0.95 g/dl가 된다. 증가된 IV 값을 갖는 PET 박편은 그 다음 고성능 스트레핑을 생산하기 위하여 적절한 압출 성형기를 통하여 압출될 수 있다. 본 발명의 공정에 의해 생산된, 즉 직접 고체상 중합반응을 하는 PET 박편을 이용하고, 반드시 중간의 펠렛화를 거쳐야 되는 것은 아니며, 대략 0.95 g/dl의 향상된 평균 IV 값과 0.90 g/dl 내지 1.50 g/dl의 범위내의 넓은 분포의 IV 값을 갖는 물질을 결과적으로 낳는 본 발명의 공정에 의해 생산된 스트레핑은 그로인해 우수한 장력, 결합력 및 접합력의 특징을 나타내는 고성능 스트레핑을 포함할 수 있다. 게다가, 본 발명의 박편에 대하여 행하여지는 고체상 중합반응의 공정은, 선행기술의 PET 물질 펠렛화 공정과 관련하여 이전에 요구되었던 시간의 단지 일부분만을 필요로 한다. 본 발명에 의해 경험되거나 촉진되는 그러한 보다 빠른 공정 시간의 결과로, SSP 공정 내에서 박편의 증가된 잔류시간은, 훨씬 더 큰 IV 값과 성능 특징, 즉 장력과 결합력 특성을 갖는 물질들을 경제적으로 생산하기 위한 수단으로 이용될 수 있다.

발명의 구성 및 작용

이제 도면을 언급하면, 특히 도 1a를 언급하면, 소비자가 사용하였거나 사용하지 않은 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질은 한 군데 이상의, 예를 들어 물질 재생 공장을 포함하는 여러 다른 출처에서 수집할 수 있으며, 그 물질들은 함께 섞여서 불균일 혼합물이 된다. 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)를 포함하거나 함유하는 것에 덧붙여서, 그 혼합물은 일반적으로 여러 다른 물질들 또는 불순물, 가령 예를 들어 PVC, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌, 종이 등을 포함하는데, 이것들은 본 발명에 따른 PET 물질의 고체상 중합반응(SSP) 공정 내에서 사용하기에는 바람직하지 않다. 따라서, 소비자가 사용하고 난 PET 물질이 대부분이고, 소비자가 사용하고 난 PVC 물질 및 다른 불순물들이 소수섞인 불균일 혼합물은 우선 박편과 덩어리로 잘게 쪼개지는데, 이것은 그러한 성분 또는 요소들을 본 발명의 연속적인 공정 단계에 따른 그 이후의 공정에 적합하게 만들기 위함이다. 박편과 덩어리는 각각, 예를 들어 플라스틱 청량음료 병의 벽 부분과 목 부분에서 유도되며, 목 부분이나 덩어리 부분들은 벽이나 박편 부분보다 더 두껍고 비중이 높다. 그 물질들은 부유 분리 공정(flotation segregation process)을 거치고, 그것은 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 다른 종이 물질들을 PET 물질에서 체적 밀도 기술(bulk density techniques)의 결과로 분리하는 작용을 하는데, 그것에 의해 PET 물질들은 부유 장치의 바닥에 가라앉는 반면, 폴리에틸렌, 폴리프로필렌 및 종이 물질 성분들은 부유 장치의 상부에 뜨게된다.

앞선 공정 단계에 따라 준비된 PET 물질들은 도3의 곡선 a에서 보는 것처럼 처음에는 사실상 상대적으로 낮은 IV 값인 대략 0.60 g/dl부터 상대적으로 높은 IV 값인 대략 0.80 g/dl에 걸친, 근본적으로 광범위한 고유 점성도 (IV) 값의 범위를 가지며, 평균 초기 IV 값은 대략 0.70 g/dl이다. 이러한 상대적으로 넓은 범위의 IV 값에 대한 원인은, 예를 들어 다른 플라스틱 청량음료 병들이 다른 병 제조업체들에 의해서 다른 플라스틱 물질을 사용하여 제조되었다는 사실 때문이다. PET 물질의 초기 혼합물은 물질의 특별한 출처에 따라서 상기의 것들과는 다른 IV 값을 가질 수 있다는 것도 또한 이해되어야 한다. 예를 들어, 플라스틱 청량음료 병이 아닌 상대적으로 낮은 IV 값을 특징으로 하는 재활용 물질들을 사용하는 것이 가능하며, 또는 선택적으로 선행 기술 공정에 의해 만들어진 재활용 고성능 스트레핑, 또는 본 발명의

공정에 의해 만들어진 재활용 고성능 스트레핑(0.90 g/dl또는 그 이상의 평균 IV 값을 나타냄)을 사용하는 것이 가능하다. 어떤 경우에나, 초기 물질들은, 일반적으로 매우 다양할 수 있고 통상적으로 그러하며, 고유 점성도 (IV) 값이 적어도 0.05 g/dl 만큼 서로 다를 수 있고, 0.10-0.30 g/dl이상 또는 이하, 즉 0.10 내지 0.30 g/dl사이에서 IV 값이 다를 수 있는 물질을 포함할 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 본 발명의 여러 교시에 의하면, 상대적으로 넓은 분포, 예를 들어 0.60 - 0.80 g/dl의 IV 값 및 0.90 g/dl정도로 높은 IV값을 갖고, 상대적으로 낮은, 예를 들어 0.70 g/dl의 평균 IV 값으로 더욱 특징되는 불균일 혼합물로부터,도 3의 곡선 b에 의해 예시된 것처럼, 상대적으로 넓은 범위 분포, 가령 예를 들어 0.70 g/dl 내지 1.50 g/dl의 IV 값을 갖고, 상대적으로 높은 예를 들어 0.95 g/dl의 평균 IV 값으로 특징되는 최종 물질을 만드는 것이 가능하다는 것도 또한 이해되어야 한다.

물론, 명확한 곡선 및 최종 물질들, 또는 특징들은 초기 입력 물질 특성 및 특정 공정 파라미터에 의존하며, 따라서 도3의 곡선 c 및 d는, 상대적으로 넓은 분포의 IV 값을 가지나 서로 다른 평균 IV 값을 갖는 다른 최종 물질들을 예시하는데, 상기 다른 물질들은 다른 공정 잔류 시간의 결과로 생성된다. 그러므로 본 발명의 공정 테크닉 및 파라미터 특성에 의하면, 최종적인 고체상 중합된 (SSP) 물질들은, 예를 들어 대략 0.80 - 0.85 g/dl의 평균 IV 값을 갖고, 일반적으로 또는 전형적으로 허용할만한 질과 성능 특성을 나타내는 고성능 스트레핑을 제작하는데 유용하거나 적절한 것으로서, 사실상 단순히 그 공정 내에서 그 물질의 잔류 시간을 감소시킴으로써 제작될 수 있다는 것이 이해되어야 한다. 따라서, 보다 더 유리하게도, 전형적으로 허용될 수 있는 평균 IV 값, 장력 및 결합력 특성을 나타내는 고성능 스트레핑은, 초고성능 스트레핑이 사실상 특별한 응용에 대해 요구되지 않을 때 더욱 빠르고 더욱 경제적으로 제조될 수 있는데, 상기 초고성능 스트레핑은 본 발명의 여러 공정 기술 특징에 따라 제조될 수 있으며, 예를 들어 1.15 g/dl의 평균 IV 값을 갖는다.

따라서, 연속된 참조가 도 1a에 행해지는데, 폴리프로필렌, 폴리에틸렌 및 종이 물질이나 불순물들이 일군의 또는 일단의 물질에서 분리된 후에, PET 및 PVC 물질은 적절한 예열기 또는 건조기 내에 방치되어 예열 단계를 거친다. 건조기나 예열기 내에서 PVC 및 PET 박편 물질은 대략 132-178℃(270-352°F)의 온도 레벨로 대략 3.5-4.0 시간 동안 가열된다. 상기 예열 단계의 목적은 본질적으로 박편 물질을 말려서 그것으로부터 물분자를 제거하기 위함이며, 또한 PVC 물질들을 갈색으로 만들기 위한 것이다. 갈색으로 된 PVC 물질들을 포함해서 예열된 물질들은 건조기나 예열기에서 꺼내지고, 한 쌍의 압출 롤로 운반된다.

상기 압출 롤은 벽 박편 부분이 압출 롤의 닙(nip)을 통해 일반적으로 교란되지 않은 상태로 통과시키나, 목 덩어리 부분은 평평해진다. 상대적으로 두꺼운 목 덩어리 부분을 평평하게 함으로써, 그러한 부분의 기하구조는 바뀌고, 그러한 평평해진 목 덩어리 부분은 이제 벽 박편 부분을 닮게된다. 롤을 통하거나 평평해진 목 덩어리 부분이 순차적으로 대략 216-221℃(420-430°F)의 고체상 온도로 가열되면 그들이 그들의 원래 모양이나 배열로 되돌아가는 변형을 하는 경향이 있다는 것이 발견되어졌지만, 본 발명의 교시에 따른 그러한 물질의 처리 결과로써, 그러한 물질이 대략 216-221℃(420-430°F)로 그것의 고체상태로 가열되고, 그들이 그들의 원래 모양이나 배열로 되돌아가는 변형이 되려고 할 때, 많은 금과 균열이 그러한 물질 조각 내에 형성되면서 변형된다. 이러한 금과 균열들은 그러므로 조각내의 어떤 지점에서 그것의 표면 영역까지의 거리를 감소시키므로, 이러한 변형되고, 금이 가고, 균열이 난 원래 덩어리 형태의 목 부분 고체상은 근본적으로 원래 박편 형태의 벽 조각들과 실질적으로 유사하다.

평평해진 후에, 박편과 평평해진 덩어리들은 컨베이어 벨트를 따라 운반되고, 고도의 감색성 카메라로 조사된다. 그 카메라는 갈색으로 된 PVC 박편을 분리할 수 있다. 갈색으로 된 PVC 박편의 위치가 확인되고, 에어블래스트 또는 다른 적절한 수단들이 가동됨으로써 갈색으로 된 PVC 박편을 컨베이어 벨트에서 꺼내어 배출 상자에 넣는다. 상기 공정중이 시점에서, 상기 물질은 원치않는 PVC 박편이 제거되고 실질적으로 PET 박편으로만 구성된다. 갈색의 PVC 박편은 중량이 재어지고, 예열기를 거친 PET 및 PVC 의 전체 최초 샘플의 질량과 비교될 뿐만 아니라, 예열된 PET 박편의 중

량과 서로 비교됨으로써, 근본적으로 모든 PVC 물질들이 일단의PET 박편 물질들로부터 제거되어 본 발명의 고체상태 기술에 의하면 더 처리될 수 있는지가 결정될 수 있다.

PVC 박편을 고체 상으로 될 일단의 물질로부터 제거해서 염산(HCl)의 생성을 막는 것이 중요한데, 염산은 고체상 중합반응 공정과 연관해서 사용되는 설비 또는 장치에 손상을 주는 경향이 있다. 덧붙여서, PVC가 고체상 중합반응을 거치는 물질 내에 존재한다면, 갈색 줄들이 압출된 필름 또는 물질 내에 존재할 것이며, 그것들은 생성된 스트레핑 내에 차례로 나타날 것이다. 더욱이 PVC 물질의 존재는 또한 압출기의 용융 여과 성분의 막힘이 될 수도 있으며, PVC는 또한 고체상 중합반응을 거치는 박편의 고유 점성도(IV) 값을 낮추는 경향이 있다.

PET 박편은 이제 고체상 중합반응의 공정의 첫 번째 단계를 거칠 준비가 되어있다. 다른 생성물이나 물질들의 다른 두께 특성 또는 다른 부피는 그 물질들을 미리 결정된 IV 값을 갖는 고체상태로 만드는데 필요한 시간에 영향을 미치며, 앞서 기술된 관련 모체 특허 출원에서 기술된 것처럼, 상대적으로 더 두꺼운 목 부분이나 덩어리 부분들은 상대적으로 더 얇은 벽이나 박편 부분들보다 더욱 천천히 고체상태로 된다는 것이 알려져 있다. 고체상 중합반응의 첫 번째 단계는 일군의 또는 일단의 PET 물질의 온도를 증가시키는 단계를 포함하고, 덩어리 부분이나 물질들은 이미 이전에, 평평화 공정이나 롤링 공정의 결과로 인해서 사실상 박편 부분이나 물질들로 변환되었다는 사실의 관점에서, 벽 또는 박편 부분들 또는 물질들을 처리하는데 필요한 시간은 상대적으로 짧으며, 그것으로써 향상된 공정 효율이 획득될 수 있는데, 상기 효율은 상기 물질의 박편 또는 벽 부분의 공정 플로우-뜨르우(flow-through)를 포함한다. 보다 특별하게, PET 박편은 호퍼내에 넣어지는데, 상기 호퍼는 질소 기체가 나오는 산소가 없는 환경을 포함한다. 그 물질들의 온도는 대략 216-221℃(420-430°F)까지 올라간다. 박편은 계속해서 호퍼에 넣어지며, 연속적으로 호퍼를 통해서 호퍼의 위부터 바닥까지 이동하고, 그 동안 그 물질들은 IV 값이 약간 증가하게 된다. 본 발명 공정의 한 가지 실시예 또는 예에 따라서, 고체상 중합반응의 첫 번째 단계는 대략 1시간이 걸린다.

가열된 PET 박편은 이제 고체상 중합반응의 두 번째 단계를 거칠 준비가 되어있다. 따라서, 박편은 예열용 호퍼에서 꺼내어지고, 연속해서 빈에 넣어진다. 가열된 PET 박편은 빈내에서 대략 4 시간의 공정 시간동안 유지되고, 그 시간동안 박편은 빈의 위부터 아래까지 이동되며, 빈내의 온도레벨은 이후에 다 충분히 설명될 질소 순환에 의하면 193-216 ℃(380-425 °F)의 범위 내에 있다. PET 박편의 고유 점성도(IV) 값은 처음에는 대략 0.60 g/dl 내지 0.80 g/dl의 범위 내에 있지만 0.90 g/dl정도로 높을 수 있는데, 그러한 공정의 결과로 도 3의 곡선 b에서 보는 것처럼, 평균 IV 값은 대략 0.95 g/dl까지, 넓은 분포의 IV 값은 예를 들어 대략 0.70 g/dl 내지 1.50 g/dl까지 실질적으로 증가할 수 있다. 가열된 높은 고유 점성도 박편은 그 다음에 빈에서 꺼내어져 직접 압출기로 넣어질 수 있는데, 그것으로부터 적어도 0.90 g/dl의 IV 값을 갖는 고성능 스트레핑이 제조될 수 있다.

고체상 중합반응 공정 동안에, 여러 가지 휘발성 유기물질들이 생성된다. 예를 들어, 에틸렌 글리콜은 폴리에스테르에서 생성된 부산물이며, 아세트알데하이드는 에틸렌 글리콜의 분해 부산물이고, 염산은 폴리비닐 클로라이드(PVC)를 가열해서 생성된다. 효과적으로 시스템 또는 공정으로부터 상기 불순물을 제거하기 위해 질소 순환이 고체상 중합반응의 두 번째 단계 내에서 사용된다. 도 2 에서 더욱 충분히 설명되는 바와 같이, 질소 순환은 순수한 질소를 빈의 바닥에 공급하고 불순물들을 빈의 천장에서 빨아내는 것을 포함한다. 질소는 위를 향하여 빈 및 박편을 통해 이동하고, 그렇게 하는 동안에 질소는 그 시스템 내의 부분압력을 낮추고, 불순물들이 휘발하도록 허용하며, 그것에 의해 아세트알데하이드, 에틸렌 글리콜 및 염산이 효과적으로 추출되고, 질소 내에 끌려가게 된다. 질소 순환 중에 공급되거나 사용되는 질소는 계속해서 공급되는 순수한 질소이거나 그 순환에서 유도되어 불순물이 제거된 질소일 수 있다. 만일 후자가 선택된다면, 같은 질소가 물론 다시 사용될 수 있으며, 이것이 훨씬 더 그 공정을 경제적으로 만든다.

불순물들은 질소에서 여러 다른 기술이나 공정중의 하나에 의하면 제거될 수 있다. 한 가지 방법은 비펙스(BEPEX(등록상표))에 의해 공식화된 건조제 공정을 통한 것이다. 다른 수단은 벌러(BUHLER(등록상표))에 의해 개발된 촉매 산소 공정에 의한 폐기물의 제거를 통해서이다. 염산을 질소 순환에서 제거하기 위한 더 나은 방법은 석회 주머니 필터 장치의 사용을 통한 것인데, 그것은 HCl을 기체의 흐름에서 제거한다. HCl을 질소 순환에서 제거하는 또 다른 방법은 물 스프레이를 통해서 기체를 이끄는 것인데, 그것에 의해 HCl이 물 슬러리에 흡수된다. 더 나은 노력은 기본 물질의 방어층(guard bed)의 사용을 포함하며, 이것은 뒤에 보다 충분히 논의될 것이다.

불순물의 제거, 특히 HCl의 제거는 여러 이유에서 매우 중요하다. 고체상 중합반응의 두 번째 단계 중에, 방출되는 HCl의 양은 상대적으로 적지만 그럼에도 불구하고 HCl의 존재는 본 발명의 장치 및 공정의 적어도 두 영역 내에서, 즉 촉매활성 및 또한 부식과 연관해서, 특히 액체 물이 존재하거나 존재할 수도 있을 때 문제를 야기할 수 있다. 비록 본 발명 공정의 실행 중에 직면될 수도 있는 HCl에 의한 백금촉매의 비활성화의 양은 정확하게 알려지지는 않았지만, HCl은 백금 촉매를 무력화시키는 것으로 알려져 있다. 증가된 온도는 일부 촉매 비활성화를 상쇄할 수 있으나, 소결의 위험, 즉 촉매의 영구적인 비활성화 위험이 증가된다. 촉매층의 크기를 증가시키는 것 또한 더 낮은 촉매 활성을 상쇄하기 위한 선택이나, 이 선택은 촉매 비용을 올리고, 그 시스템 내의 압력을 떨어뜨리며, 부가적인 송풍 용량(blower capacity)을 필요로 한다. 부식 문제와 연관해서, 액체의 물은 지나가는 가스 흐름으로부터 HCl을 흡수하고 그것을 부식 속도가 문제시될 정도로 농축한다. 이 조건은 공정 흐름을 식히는 응축장치 뒤의 위치 및 흡수층 전의 위치에 존재하는 것으로 보인다.

본 발명의 교시에 의해 계획된 여러 실시예에 따라서, 도 2에서 더욱 특별하게 설명되고, 이전에 간략하게 기록되었던 것처럼, HCl 반응에 의한 촉매 비활성화 및 부식 문제는, 본 발명의 공정에서 가능하면 빨리 HCl을 기본 물질의 방어층을 사용하여 제거함으로써 제거될 수 있다. 그런 방어층이 촉매층 전의 벌러(BUHLER(등록상표))라인에 덧붙여질 수 있으며, 다른 한편으로 고체상 유체화 층 뒤의 백 하우스 필터 어셈블리(bag house filter assembly)내에서 병합될 수 있다. 다른 실시예에 따라서, 방어층은 백 하우스 필터 어셈블리 뒤에 방치되어서, 그것이 PET 조각에 의해 막히는 것을 방지할 수 있다. 또 다른 실시예에 따라서, 상대적으로 더 단순한 비펙스(BEPEX(등록상표))디자인은 촉매층을 빠뜨리고, 결과적으로 방어층이 고체상 유체화 층 바로 뒤 또는 백 하우스 필터 어셈블리 안에 설치될 수 있다. 백 하우스 필터 어셈블리 내에 방어층을 둔 것과 연관해서 채용된 기술에 의하면, 백 하우스 필터(bag house filter)는 그 산을 중화시키기 위해 염기성 고체, 가령 예를 들면, 칼슘 옥사이드, 석회, 가성 소다, 중탄산염으로 코팅될 수 있다. 이런 경우에, 종래의 필터 백(filter bag)은 본 발명의 그것들로 대체될 것이다. 여전히 대안적으로, 방어층은 물 또는 중탄산염을 뿜는 스프레이 챔버(chamber)의 형태를 또한 취할 수도 있다.

도 2를 계속해서 참조하면, 시스템 내에 존재하는 HCl의 레벨 또는 그것의 다양한 공정 성분들의 레벨을 검출하기 위하여 적절한 모니터가 공정 라인 또는 시스템 내에 병합될 수 있다. HCl 레벨은 고체상 유체화 층 내에서 PVC 의 존재 때문에 때때로 증가할 수 있다. 단순한 HCl 모니터는 자동 적정 장치에 부착된 가스 세정기 꼭지(scrubber-bubbler)으로의 공지된 유속을 갖는 작은 유체 흐름을 포함하며, 일정한 pH를 유지하기 위한 염기 또는 염기성 물질의 소비는 HCl을 측정하는 단순하지만 직접적인 방법을 구성한다.

철 또는 스테인리스 철조차도, 액체상의 물이 HCl 또는 Cl_2의 존재하에 있을 때 과다한 속도로 침식할 수 있다는 사실 때문에, 본 발명의 장치는 대안적으로 존재 가능한 건설 물질, 가령 예를 들면 CPPC, PP 또는 내부식성 코팅을 갖는 철로 구성될 수 있다. 비펙스(BEPEX(등록상표))건조 공정에서 사용되는 13X 분자 체는 또한 산 존재 시에 품질이 떨어지는 것으로 공지되어있다. 따라서, 보다 큰 층이 사용되어서 상실된 건조 능력을 보상해야 한다. 그 체의 퇴보는 또한 분말이 된 체를 만들 수 있다. 이것이 발생하면, 그 분말은 PET 생성 물질로 운반되고/ 운반되거나 건조기의 아래 말단 내에 쌓이며, 그것에 의해 기체 흐름을 방해한다. 이것이 일어나는 것을 방지하기 위해서는, 생산 공장 또는 단지의 구역에 적절한 필터를 제공하여 생성된 분말 물질을 거름으로써, 그것에 의해 PET가 오염되는 것을 막을 수 있으며, 쉽게 접근할 수 있는 접근 지점이 장치의 바닥 영역 내에 제공됨으로써, 공장의 청소가 쉽게 촉진될 수 있다. 또 다른 실시예에 따라서, 질소는 유체화 층을 통한 동일한 통과처럼, 지나가는 건조 증기에 묻힐 수 있다. 어떤 경우에나, 일단 질소가 상기 공정 중의 어떤 하나에 의해 그것의 불순물로부터 정화되면, 정화된 질소는 빈의 바닥으로 되돌아가서 다른 질소 순환을 거치게 될 수 있다.

그 공정은 배치(batch) 공정 또는 연속 공정으로 수행될 수 있다. 본 발명의 공정과 연관된 중요한 인자 중의 하나는, 질소 기체가 에틸렌 글리콜 및 다른 불순물을 포함하는 휘발성 중합반응 생성물을 제거하며, 이것은 바람직하지 못한 2차 반응을 일으킬 수 있다는 것이다. 만일, 예를 들어 PVC 20 ppm 이상이 예열 단계 후에도 박편 내에 여전히 포함되어 있으면, 박편은 HCl을 생성하고, 고체상 중합반응(SSP) 공정의 두 번째 단계에서 사용되는 질소를 정화하는데 사용되는 건조제의 품질을 하락시킨다. 그렇게 될 때, 건조제는 일년에 한번 이상 HCl과 건조제의 반응 때문에 교체되어야만 할 것이다.

간략하게 상기 기록된 것처럼, 박편이 고체상 중합반응 공정의 첫 번째와 두 번째 단계의 호퍼와 빈 구조를 통과하면, 박편 생성물은 고체상 중합반응 공정중 두 번째 단계의 빈에서 제거되고, 직접 뜨거운 상태에서 압출기의 공급 호퍼(feed hopper)로 공급되며, 거기에서 고성능 스트레핑이 생산될 것이다. 뜨거운 박편 생성물 또는 물질들을 고체상 중합반응 두 번째 단계의 빈에서 스트랩 생산 압출기로 직접 공급하는 것은, 그러한 공정이 고분자 물질 내에서 상당한 열을 유지하고, 따라서 압출될 고분자의 파운드당 필요한 파워를 감소시킨다는 점에서 경제적으로 유리하다.

본 발명의 공정에서 생기는 생성물의 균일성 정도는 출발물질의 다양성 및 상대적으로 넓은 범위의 고유 점성도(IV)값의 관점에서 볼 때 놀라움을 준다. 게다가, PET 박편의 가열과 고체상 중합반응은 쉽고, 빠르게, 그리고 어떤 근본적인 문제, 가령 예를 들면 펠렛의 경우에 흔한 것인, 고분자의 응집작용, 고분자가 공정 장치에 붙는 현상 또는 고분자의 품질저하 없이 진행된다. 본 발명의 공정 수단에 의해 얻어지는 예상되지 못한 결과는 상대적으로 높은 평균 IV 값을 갖는 생성물의 생산이며, 이것은 넓은 범위의 상대적으로 낮은 초기 IV 값을 갖는 물질들을 사용해서 얻어졌다. 대안적으로 진술된 초기 좁은 범위의 IV 값은, 사실상 고체상 중합반응 공정을 거치고 스트레핑을 제조하기 위해 사용될 초기 물질에서나, 또는 고품질, 고성능 플라스틱 스트레핑을 얻기 위한 그것 자체의 최종 스트레핑에서는 요구되지 않는다.

발명의 효과

그러므로, 본 발명의 고체 상 중합 반응 공정은, 비록 명백히 본 발명의 많은 수정과 변화들이 상기 교시의 관점에서 가능하지만, 물질 플로우-뜨르우(flow-through) 및 생산 중단 시간의 관점에서 경제적으로 바람직한 방법으로 유리하게 고성능 스트레핑의 생성을 가능하게 한다. 예를 들어, 본 발명의 정확한 운영적, 또는 절차적 파라미터들은 바람직한 고유 점성도(IV) 값을 얻기 위해 어느 정도 변할 수 있다. 고유 점성도는 질소 기체의 증가량에 의하면 증가하며, 고체상 중합반응 내에서 증가된 온도 레벨에 의하면 증가할 뿐 아니라, 고체상 중합반응 단계 내에서 증가된 잔류 시간에 따라서도 증가한다. 박편을 반응 온도 레벨까지 예열하는 것은 고체상 중합반응을 효과적으로 하는데 필요한 빈의 크기를 감소시키는 것이 또한 측정되었다. 게다가, 상대적으로 얇은 박편은 증가된 IV 값을 펠렛 또는 상대적으로 두꺼운 덩어리보다 훨씬 빨리 나타내며, 그들은 높은 IV 값을 얻으며, 가장 중요하게 또는 두드러지는 것은 박편이 펠렛 또는 덩어

리와 다르게 또는 고체상 중합반응의 첫 번째 단계나 두 번째 단계의 어느 단계에서도 들러붙지 않거나, 응집작용을 일으키지 않는다는 사실의 관점에서 가장 바람직하다는 것이 더 나아가 측정되어졌다. 산소는 예열 또는 고체상 중합반응 단계중 그 어디에서도 가해지지 않는데, 이는 산소의 존재가 고분자의 품질을 떨어뜨리고 변색시키기 때문이다. 그리고 질소는 고체상 중합반응 공정에서 사용될 선호되는 기체인데, 이는 산소에 의해 초래될 역효과를 일으키지 않고, 경제적이며 쉽게 이용가능하기 때문이다. 그러므로, 첨부된 청구범위의 권리범위 내에서 본 발명이 여기서 구체적으로 설명된 것처럼 실행될 수 있다는 것이 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질의 제조 방법에 있어서,

0.60 내지 0.90 g/dl 의 범위의 고유 점성도(IV)값을 갖는 다양한 PET 물질을 수집하는 단계로서, 상기 수집된 PET 물질의 상기 IV값의 차이가 적어도 0.05 g/dl인, 상기 PET 물질을 수집하는 단계;

상기 수집된 PET 물질을 함께 섞고, 상기 섞인 PET 물질을 주로 대다수의 불균일한 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각을 포함하는 PET 물질의 불균일 IV 혼합물로 변형시키는 단계 ;

상기 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각이 함께 섞인 불균일 IV 혼합물에서 상기 덩어리와 같은 조각을 박편과 같은 조각으로 정제함으로써 변형시키는 단계; 및

적어도 0.85 g/dl의 평균 IV 값을 갖는 불균일 PET 물질을 만들기 위하여 PET 물질의 상기 불균일 IV 혼합물을 직접적으로 고체상 중합반응(SSP)시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 상기 수집된 PET 물질의 상기 IV값에 있어서의 상기 차이가 적어도 0.10 g/dl인 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 3.

제 1항에 있어서, 상기 형성된 불균일 PET 물질이 적어도 0.9 g/dl의 평균 IV 값을 갖는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 4.

제 1항에 있어서, 상기 형성된 불균일 PET 물질이 0.90 g/dl 내지 1.5 g/dl의 고유 점성도(IV) 값을 갖는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 5.

삭제

청구항 6.

제 1항에 있어서, 상기 함께 섞인 불균일 IV 혼합물을 더욱 변형하는 단계는,

상기 덩어리와 같은 조각을 박편과 같은 조각으로 평평하게 하기 위하여, 가압 하에서 상기 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각의 불균일 IV 혼합물을 롤링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 7.

제 1항에 있어서, 상기 수집 단계, 함께 섞는 단계 및 변형 단계 동안 형성된 PET 물질의 상기 불균일 IV 혼합물에서 발견되는 PVC 조각들을 확인하고,

상기 확인된 PVC 조각을 상기 고체상 중합반응에 앞서 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 8.

제 7항에 있어서, 상기 PVC 조각을 확인하고 제거하는 단계는,

상기 변형된 불균일 IV 혼합물을 상기 PVC 조각이 갈색으로 변하는 온도까지 가열하는 단계 ; 및

실질적으로 모든 상기 갈색의 조각을 상기 변형된 불균일 IV 혼합물에서 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 9.

제 1항에 있어서, 상기 고체상 중합반응 단계는,

상기 고체상 중합반응 내에서 질소 순환을 병합하는 단계 ; 및

상기 고체상 중합반응중 상기 질소 순환부 동안 형성된 대부분의 HCl 불순물을, 상기 질소 순환에서 염기성 물질의 방지층을 통해 질소를 통과시키고 HCl 불순물을 포함시킴으로써 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 10.

고성능 플라스틱 스트랩(STRAP)을 제조하는데 사용하기 적합한 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질의 제조 방법에 있어서,

0.60 내지 0.90 g/dl 의 범위의 고유 점성도(IV)값을 갖는 다양한 PET 물질을 수집하는 단계로서, 상기 수집된 PET 물질의 상기 IV값의 차이는 적어도 0.05 g/dl인, 상기 PET 물질을 수집하는 단계;

상기 수집된 PET 물질을 함께 섞고, 상기 섞인 PET 물질을 주로 대다수의 불균일한 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각을 포함하는 PET 물질의 불균일 IV 혼합물로 변형시키는 단계;

상기 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각이 함께 섞인 불균일 IV 혼합물에서 상기 덩어리와 같은 조각을 박편과 같은 조각으로 정제함으로써 변형시키는 단계;

적어도 0.85 g/dl의 평균 IV 값을 갖는 불균일 PET 물질을 만들기 위하여 PET 물질의 상기 불균일 IV 혼합물을 직접적으로 고체상 중합반응(SSP)시키는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 11.

제 10항에 있어서, 상기 수집된 PET 물질의 상기 IV값에 있어서의 상기 차이는 적어도 0.10 g/dl인 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 12.

제 10항에 있어서, 상기 형성된 불균일 PET 물질이 적어도 0.9 g/dl의 평균 IV값을 갖는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 13.

제 10항에 있어서, 상기 형성된 불균일 PET 물질이 0.90 g/dl 내지 1.5 g/dl의 고유 점성도(IV) 값을 갖는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 14.

삭제

청구항 15.

제 10항에 있어서, 상기 함께 섞인 불균일 IV 혼합물을 변형하는 단계는,

상기 덩어리와 같은 조각을 박편과 같은 조각으로 평평하게 하기 위하여, 가압 하에서 상기 박편과 같은 조각 및 덩어리와 같은 조각의 불균일 IV 혼합물을 롤링하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 16.

제 10항에 있어서, 상기 수집 단계, 함께 섞는 단계 및 변형 단계 동안 형성된 PET 물질의 상기 불균일 IV 혼합물에서 발견되는 PVC 조각들을 확인하고,

상기 확인된 PVC 조각을 상기 고체상 중합반응에 앞서 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 17.

제 16항에 있어서, 상기 PVC 조각을 확인하고 제거하는 단계는,

상기 변형된 불균일 IV 혼합물을 상기 PVC 조각이 갈색으로 변하는 온도까지 가열하는 단계 ; 및

실질적으로 모든 상기 갈색의 조각을 상기 변형된 불균일 IV 혼합물에서 제거하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 18.

제 10항에 있어서, 상기 고체상 중합반응 단계는,

상기 고체상 중합반응 내에서 질소 순환을 병합하는 단계 ; 및

상기 고체상 중합반응중 상기 질소 순환부 동안 형성된 대부분의 HCl 불순물을, 상기 질소 순환에서 염기성 물질의 방지층을 통해 질소를 통과시키고 HCl 불순물을 포함시킴으로써 제거하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 19.

제 10항에 있어서, 고성능 플라스틱 스트랩을 만들기 위해 상기 고체상 PET 물질을 압출하는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

청구항 20.

제 19항에 있어서, 상기 고체상 PET 물질로 만들어진 상기 고성능 플라스틱 스트랩이 적어도 0.90 g/dl의 IV 값을 갖는 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

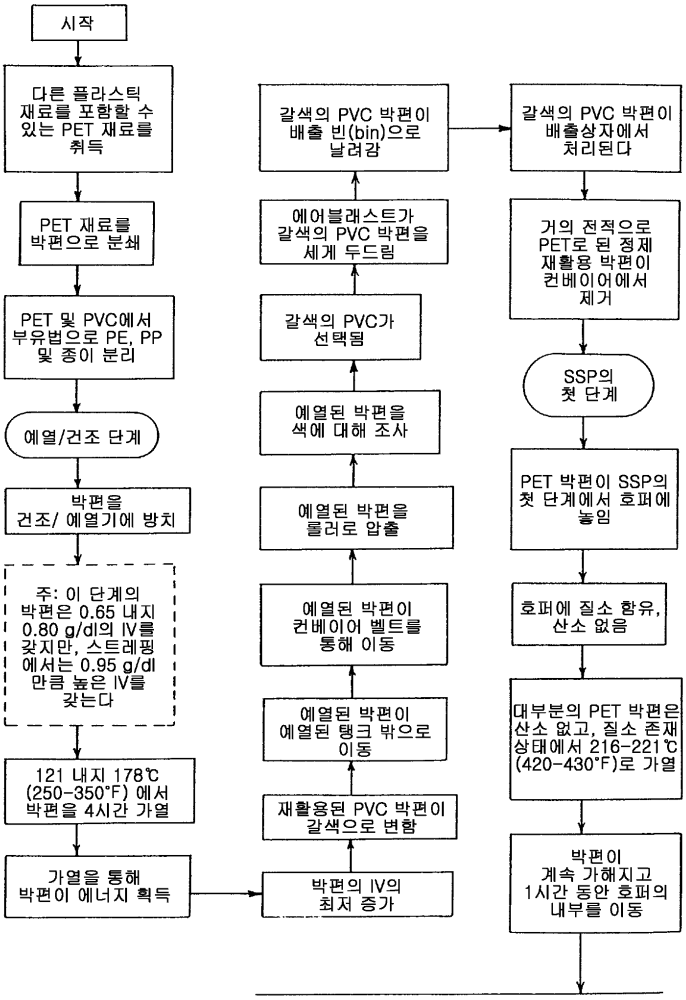
청구항 21.

제 1항에 있어서, 상기 수집된 PET 물질의 고유 점성도 IV 값의 분포는 0.60 내지 0.80 g/dl의 범위인 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

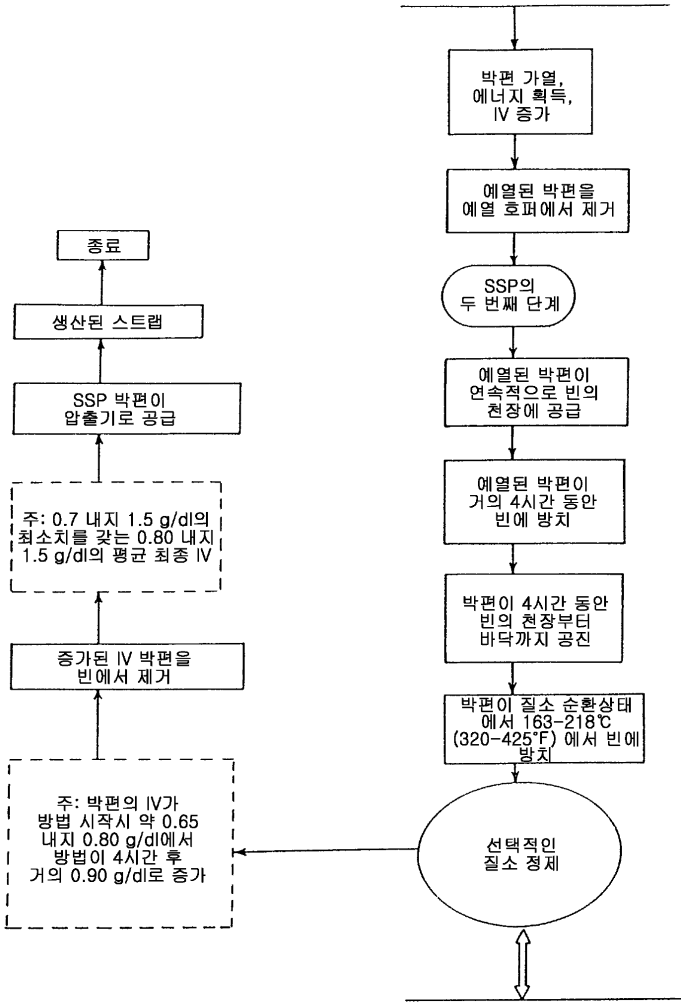
청구항 22.

제 10항에 있어서, 상기 수집된 PET 물질의 고유 점성도 IV 값의 분포는 0.60 내지 0.80 g/dl의 범위인 것을 특징으로 하는, PET 물질 제조 방법.

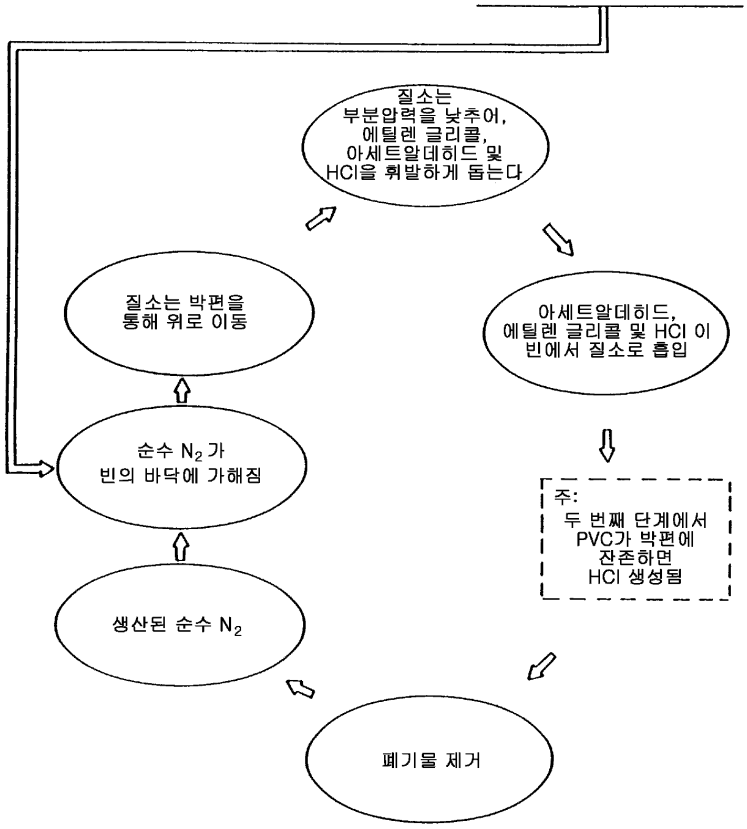
도면 1a


시작
다른 플라스틱 재료를 포함할 수 있는 PET 재료를 취득
PET 재료를 박편으로 분쇄
PET 및 PVC에서 부유법으로 PE, PP 및 종이 분리
예열/건조 단계
박편을 건조/ 예열기에 방치
주: 이 단계의 박편은 0.65 내지 0.80 g/dl의 IV를 갖지만, 스트레핑에서는 0.95 g/dl 만큼 높은 IV를 갖는다
121 내지 178℃ (250-350°F) 에서 박편을 4시간 가열
가열을 통해 박편이 에너지 획득
박편의 IV의 최저 증가
재활용된 PVC 박편이 갈색으로 변함
예열된 박편이 예열된 탱크 밖으로 이동
예열된 박편이 컨베이어 벨트를 통해 이동
예열된 박편을 롤러로 압출
예열된 박편을 색에 대해 조사
갈색의 PVC가 선택됨
에어블래스트가 갈색의 PVC 박편을 세게 두드림
갈색의 PVC 박편이 배출 빈(bin)으로 날려감
갈색의 PVC 박편이 배출상자에서 처리된다
거의 전적으로 PET로 된 정제 재활용 박편이 컨베이어에서 제거
SSP의 첫 단계
PET 박편이 SSP의 첫 단계에서 호퍼에 놓임
호퍼에 질소 함유, 산소 없음
대부분의 PET 박편은 산소 없고, 질소 존재 상태에서 216-221℃ (420-430°F)로 가열
박편이 계속 가해지고 1시간 동안 호퍼의 내부를 이동

도면 1b

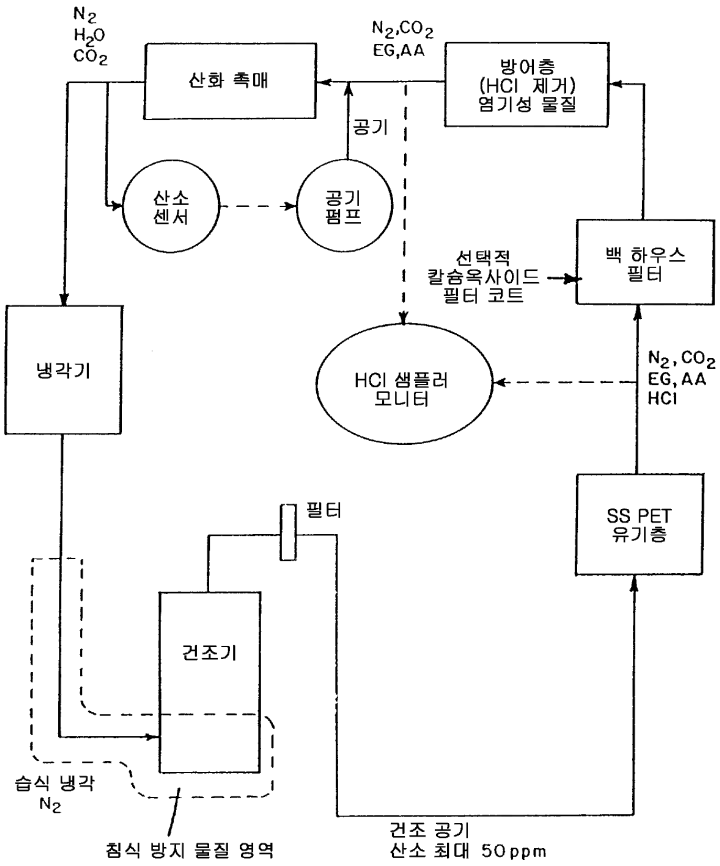

박편 가열,
에너지 획득,
IV 증가
예열된 박편을
예열 호퍼에서 제거
SSP의
두 번째 단계
예열된 박편이
연속적으로 빈의
천장에 공급
예열된 박편이
거의 4시간 동안
빈에 방치
박편이 4시간 동안
빈의 천장부터
바닥까지 공진
박편이 질소 순환상태
에서 163-218℃
(320-425°F) 에서 빈에
방치
선택적인
질소 정제
주: 박편의 IV가
방법 시작시 약 0.65
내지 0.80 g/dl에서
방법이 4시간 후
거의 0.90 g/dl로 증가
증가된 IV 박편을
빈에서 제거
주: 0.7 내지 1.5 g/dl의
최소치를 갖는 0.80 내지
1.5 g/dl의 평균 최종 IV
SSP 박편이
압출기로 공급
생산된 스트랩
종료

도면 1c



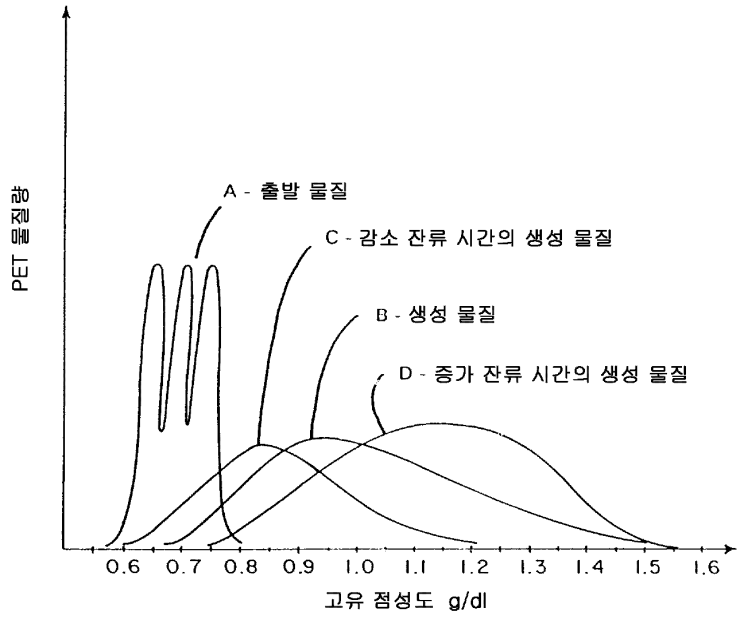
- 비픽스(BEPEX)의 건조방법을 통한 제거
- 벌러(BUHLER)의 촉매 산소 방법을 통한 제거
- 석회 주머니를 통한 제거
- 물 스프레이를 통한 제거
- HCl 제거를 위한 선택적 방어층

도면 2



HCl = 염산
EG = 에틸렌 글리콜
AA = 아세트알데히드

도면 3


PET 몰질량
A - 출발 물질
C - 감소 잔류 시간의 생성 물질
B - 생성 물질
D - 증가 잔류 시간의 생성 물질
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
1.3
1.4
1.5
1.6
고유 점성도 g/dl