(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(51) Int. Cl.[6] C08J 11/00 C08J 11/02		(45) 공고일자	2000년11월15일
		(11) 등록번호	10-0271405
		(24) 등록일자	2000년08월16일
(21) 출원번호	10-1994-0704139	(65) 공개번호	특1995-0701661
(22) 출원일자	1994년11월18일	(43) 공개일자	1995년04월28일
번역문제출일자	1994년11월18일		
(86) 국제출원번호	PCT/AU 93/00198	(87) 국제공개번호	WO 93/23465
(86) 국제출원일자	1993년05월04일	(87) 국제공개일자	1993년11월25일
(81) 지정국	AP ARIPO특허 : 말라위 수단 EA 유라시아특허 : 카자흐스탄 러시아 EP 유럽특허 : 오스트리아 스위스 리히텐슈타인 독일 덴마크 스페인 핀랜드 영국 룩셈부르크 네덜란드 포르투칼 스웨덴 국내특허 : 오스트레일리아 바베이도스 불가리아 브라질 캐나다 체코 헝가리 일본 북한 대한민국 스리랑카 마다가스카르 몽고 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 루마니아 슬로바키아 우크라이나 미국 베트남		
(30) 우선권주장	PL2470 1992년05월18일 오스트레일리아(AU) PL6951 1993년01월27일 오스트레일리아(AU)		
(73) 특허권자	스위그 피티와이 리미티드 에이.씨.엔. 웨스트 시몬 마이클 오스트레일리아 3144 빅토리아 멜버른 멜버른로드1250 씨/-그린버그 앤드 씨오		
(72) 발명자	웨스트시몬마이클 오스트레일리아, 브이아이씨 3016, 윌리암스톤, 버돈스트리트 3		
(74) 대리인	김윤배, 이범일		

심사관 : 황여현

(54) 개량된 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 오염물질 제거방법

요약

에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올을 폴리 에틸렌 테레프탈레이트('PET')물질과 예정시간 동안 반응시켜서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화해서 가용성 단쇄 PET중합체 및/또는 비스(히드록시 에틸) 테레프탈레이트 에스테르('BHT')를 함유하는 용액을 만들고, 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT 및 에탄디올을 회수하고, 회수한 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 고압 및 고온에서 예정시간 동안 가수분해해서 에탄디올 용액 및 테레프탈산의 결정을 형성하는 단계로 되는 PET를 탈중합해서 PET성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법.

대표도

도1

명세서

[발명의 명칭]

개량된 폴리 에틸렌 테레프탈레이트 오염물질 제거방법

[발명의 분야]

본 발명은 폴리 에틸렌 테레프탈레이트('PET')의 오염물질 제거방법에 관한 것이다.

[발명의 배경]

PET는 1,2-디히드록시에탄('에탄디올')및 테레프탈산을 직접 에스테르화시켜서 비스(히드록시에틸)테레프탈레이트 에스테르('BHT')를 형성하고, 이어서 이것을 촉매적인 에스테르 교환에 의해서 중합시켜서 유용한 중합체를 형성할 수 있는 열가소성 폴리에스테르이다.

전통적으로, PET는 광범위하게 사용되어 왔었는데, 그 이유는 PET가 배향된 필름 또는 섬유로서 제공될 수 있고, 고강인성, 양호한 전기저항 및 낮은 습기 흡수를 가질 뿐만 아니라 약 265℃의 융점을 갖기 때문이다.

이러한 이유로서, PET의 용도는 세척용 면 및 의류직물과 혼방시킨 것, 소모사 및 양복지와 혼방시킨 것, 포장용 필름, 레코딩 테이프 및 청량음료 용기를 포함한 용기 등에 걸쳐서 다양하게 신장되어 왔었다.

재용융 또는 재성형이 되지 않거나 또는 열등한 특성들을 주는 경우에 다수의 PET 응용이 있었다. 이러한

응용에 대한 PET의 재사용은 중합체를 초기의 단량체, 즉 에탄디올 및 테레프탈산으로 분해시키고, 이어서 이 단량체들을 함께 반응시켜서 초기의 PET를 재생시킴으로써 가장 좋게 성취된다.

공지된 기술(영국 특허 제 610135호)는 PET를 강알칼리 또는 강산으로 가수분해시키는 것이다. 알칼리는 반드시 산으로 중화시켜서 테레프탈산을 생성해야 하므로, 시약의 비용이 상당하고, 생성물은 알칼리 금속 이온으로 오염시킬 가능성이 있다. 강산을 반드시 회수되어야 하고, 에탄디올은 분리시켜야 한다. 또한, 산은 종이와 안료를 용해시켜서 분리시키기 어려운 부산물을 생성한다.

PET가 에탄디올과 트랜스에스테르화할 것이라는 것은 알려졌으나 (영국 특허 제 610136호), 생성물 BHT는 벤조산 및 아디프산과 같은 오염물질산의 에스테르를 제거하기 위한 후속적인 정화에 있어서 편리한 중간체가 아니다.

그리하여, 본 발명은 개량된 PET오염물질 제거방법에 관한 것이다.

[발명의 기술]

본 발명의 일면에 의해서, 다음과 같은 단계로 되는 PET탈중합에 의해서 PET성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법이 제공된다.

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올을 예정된 시간동안 PET물질과 반응시켜서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화해서 가용성 단쇄(短鎖) PET중합체 및/또는 BHT를 함유하는 용액을 만들고, (b) 단쇄 PET 중합체 및/또는 BHT 및 에탄디올을 회수하고, (C) 회수한 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 예정시간 동안 고압 및 고온에서 가수분해시켜서 에탄디올 용액과 테레프탈산의 결정을 형성한다.

본 발명의 다른 면에 의하여, 다음과 같은 단계로 되는 PET탈중합에 있어서 PET성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법이 제공된다.

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도를 갖는 에탄디올을 PET물질과 예정시간 동안 혼합해서 PET를 함유하는 물질를 트랜스에스테르화하여 부서지기 쉬운 PET를 함유하는 혼합물을 만들고, (b) 상기 혼합물을 분쇄하고, PET를 함유하는 분쇄된 물질에서 미분쇄된 물질을 분리시키고, (c) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도를 갖는 에탄디올을 회수된 PET와 예정시간 동안 반응시켜서 PET를 트랜스에스테르화하여 가용성 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 함유하는 용액을 만들고, (d) 회수된 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 고압 및 고온에서 예정시간 동안 가수분해해서 에탄디올 용액과 테레프탈산의 결정을 형성한다.

본 발명의 또 다른 면에 의하여, 다음과 같은 단계로 되는 PET탈중합에 의해서 PET성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법이 제공된다.

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도를 갖는 에탄디올을 PET물질과 예정시간동안 혼합해서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화하여 부서지기 쉬운 PET를 함유하는 혼합물을 형성하고, (b) 상기 혼합물을 분쇄하고, PET를 함유하는 분쇄된 물질에서 미분쇄된 물질을 분리시키고, (c) 혼합물 중의 PET를 고압 및 고온에서 예정시간동안 가수분해시켜서 에탄디올 용액과 테레프탈산의 결정을 형성하고, (d) 에탄디올 용액과 테레프탈산의 결정을 에스테르화하여 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 형성하고, (e) 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 혼합물에서 회수한다.

본 발명자는 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올이 PET와 반응하지만, 종이, 기타 플라스틱(예를들면, 폴리비닐클로라이드 ('PVC'), 착색염료, 안료, 광물사 또는 점토('오염물질')을 포함하는 생성물을 함유하는 PET 중에서 흔히 사용하는 생성물과 상당히 반응하지 않는 것을 놀라웁게도 발견했다.

전형적으로, 에탄디올로 트랜스에스테르화하는 단계는 에탄디올의 비점에서 10℃ 이내의 온도에서 행하지만, 더욱 바람직하기로는 에탄디올의 비점에서 5℃ 이내의 온도에서 행한다. 이와 같은 온도변동은 에탄디올과 오염 물질과의 반응성의 결핍에 실질적으로 영향을 미치지 아니한다.

본 발명에 의해서 PET를 에탄디올로 트랜스에스테르화하면, PET가 트랜스에스테르화를 일으키게 하는 시간에 의존해서 연화되기 쉬워지거나 또는 용해되는 결과를 가져온다. 여러 단계에서, 혼합물 또는 용액을 함유하는 PET의 분리는 공지의 분리기술에 의하여 영향을 받을 수 있다.

연화(embrittlement)는 20분 내지 60분 사이, 바람직하기로는 30분 내지 50분 사이의 시간이 경과한 후에 일어나는 것이 바람직하다.

가용화의 경우에 있어서, 트랜스에스테르화는 적어도 1 또는 2시간, 더욱 바람직하기로는 약 2시간에 걸쳐서 행하는 것이 바람직하다. PET는 에탄디올 중에서 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT의 용해도 때문에 보다 긴 시간의 트랜스에스테르화 후에 용해될 것이다. PET 전부 또는 상당한 부분이 용액의 비점을 높혀주는 BHT로 트랜스에스테르화하면, 반응시간은 보다 적게 걸릴 것인데, 그 이유는 보다 높은 비점은 반응을 더욱 신속하게 진행시키기 때문이다.

초기 PET구조의 붕괴 전에 일어나는 연화는 PET가 분쇄되게 해서 PET를 오염물질로부터 분리시켜 준다. 이것은 크기와 밀도에 기초해서 분리를 일으키게 해준다. 1 ㎜미만으로 분쇄시키는 것이 바람직하다. 분쇄는 롤러 또는 햄머밀을 사용하거나 또는 입도를 줄여주는 기타 공지의 기술로 행할 수 있다. 분쇄시킨 후, PET는 종이에서 탄화수소 및 안료와 같은 전형적인 오염물질로부터 분리된다. 착색된 생성물을 만드는 기타 물질은 에탄디올중에서 연화되지 않거나 또는 용해되는, 예를들면 에탄디올중의 종이 조각 또는 물중의 펄프와 같은 기타 오염물질로부터 스크리닝, 세척 또는 밀도 선별에 의해서 분리시킬 수 있다.

용해시킨 후, 본 발명의 일면에서 PET가 많은 부분의 분리는 여과방법, 더욱 바람직하기로는 고압 여과방법에 의하여 행하는 것이 바람직하다. 활성탄 또는 활성탄과 활성 점토의 혼합물의 첨가가 염료, 살충제, 착색된 중합체 등의 광위의 분자들의 흡착제로서 사용된다.

알칸 사슬을 갖는 기타 이질 플라스틱은 끓는 에탄디올 중에서 탈중합하지 않고 다만 용해되어서, 보다 진한 에탄디올($1114kg/m^3$)상에 부유시키거나, 또는 연화되기 쉬운 PET 또는 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT용액을 스크린하거나 또는 여과해서 제거할 수 있다. 단백질과 폴리아미드는 에탄디올과 반응하지 않고, 기

타 플라스틱과 함께 회수된다. 기타 폴리에스테르도 또한 트랜스에스테르화하여 단쇄 PET중합체 용액을 오염시킨다.

본 발명은 PET 모두가, 중합체 사슬길이가 짧아서 테레프탈레이트를 함유하는 분자가 뜨거운 에탄디올 중에서 가용성이어서 이물질의 분리와 급속한 후속적인 가수분해를 허용하는 경우에만 BHT로 전환하는 것을 특허청구의 대상으로 삼지 않는 것을 이해할 수 있다.

트랜스에스테르화시킨 다음에, 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT는 과잉의 에탄디올을 유리시키는 물 중에서 정화시킬 수 있다. 침전물을 여과해서 제거했다. 에탄디올을 함유하는 여액을 물을 추가해서 분별증류시켜 회수한다(영국특허 제 610136호). 청량음료에서 유래한 설탕 및 구연산과 같은 수용성 불순물은 여액 중에서 부분적으로 제거되고, 에탄디올을 증류시킴으로써 불용성 잔류물로서 제거된다.

에탄디올대 PET의 비율이 PET의 에스테르화에 중요하지 아니할지라도, 본 발명의 바람직한 실시태양에서, 에탄디올대 PET의 비율은 적어도 1:1이다. 과잉의 에탄디올은 이 기술계통의 숙련자들에게 잘 알려진 증류기술로 회수할 수 있다.

단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 고압 및 고온에서 물로 가수분해시켜서 에탄디올 및 결정형 테레프탈산을 얻는다. 전형적으로, 가수분해는 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 고압용기중에서 물 슬러리 중에 분산시킨 후, 180℃이상의 온도에서 2시간 동안 가열시키고, 이어서 냉각시켜서 행한다. 이와 같이 처리하면 생성물을 오염시키는 촉매를 사용하지 않고서 양호하게 가수분해를 행할 수 있고, 또한 고온에서 크게 증가된 용해도에 기인해서 고순도의 양호한 테레프탈산의 결정을 얻을 수 있다. 결정을 물로 세척해서 에탄디올을 제거하고, 이것을 상기한 바와 같이 회수한다.

사료 저장물 중의 다수의 수용성 물질(예를들면, 구연산, 인산, 염화나트륨 및 황산)이 테레프탈산 및 에탄디올의 혼합물중에 존재하게 되며, 이들은 여과해서 분리시킬 수 있다. 부차적으로, 단백질, 종이, 지방 및 일부 살충제와 같은 광위의 화합물이 가수분해되어서, 매우 불용성인 테레프탈산에 대하여 수용성으로 만들 것이다.

단쇄 PET중합체 및/또는 BHT의 벤조산, 아디프산 및 세바신산에 의한 오염은 정류시킬 수 있는데, 왜냐하면 유리산이 사료 중에서 일부 이질적인 폴리에스테르를 허용하는 수세척에서 약 1000배 더 과용성이기 때문이다.

가수분해는 환상형의 반응기를 사용해서 향상시킬 수 있으며, 여기서 가열시킨 다음에 부분적으로 냉각시켜서 테레프탈산의 용해도를 순회시켜서 결정화를 돕게 하여 수용액상에서 제거한다. 가수분해에서 추가 개량은 가수분해시키는 혼합물을 약간 끓이고, 이어서 농축시킨 후, 에탄디올이 풍부한 상을 제거한다. 오염물질인 수용성 물질은 트랜스에스테르화시키기 전에 수세하고 건조시켜서 제거하거나, 또는 물과 에탄디올 중에서 가수분해시키고, 이어서 물과 에탄디올을 증류시킨 후 잔류물 중에서 제거할 수 있다.

에탄디올은 증류에 의해서 용이하게 정화시키고, 부분적으로 재순환시켜서 추가 중합용 생성물과 새로운 PET와 반응시키기에 충분한 생성물 모두를 얻는다. 에틸렌 메틸 아크릴레이트에서 유래되는 메탄올과 폴리에스테르에서 유래되는 헥산디올과 같은 오염물질인 알콜은 증류단계에서 분리시킨다.

[공정의 기술]

도 1은 본 발명의 한 실시태양을 나타낸 공정도이다.

사용한 PET를 초기에 끓는 에탄디올로 충분한 시간동안 트랜에스테르화해서 PET를 연화시킨다. 그후에, 이 혼합물을 롤러를 통과시켜서 연화시킨 PET를 분쇄한다.

혼합물중 분쇄되지 않은(유연한)성분들을 혼합물중 잔여분에서 스크리닝하여 분리시킨다. 이어서, PET미립자를 추가로 트랜스에스테르화시킨다.

활성탄과 점토를 트랜스에스테르화 도중에 첨가해서 오염물질을 흡착시킨다. 이 추가 트랜스에스테르화 공정 중에, PET는 가용성인 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT로 전환된다.

생성된 용액을 스크리닝 및/또는 고압여과에 의해서 추가로 분리시켜서 활성탄, 점토, 염료, PVC 및 아교와 같은 오염물질을 제거한다.

여액을 고압 및 고온에서 매우 순수한 물로 가수분해시켜서 에탄디올 및 결정성 테레프탈산을 형성한다. 산류(예를들면, 벤조산 및 구연산)는 용액중에 잔존하게 되고, 이것은 결정성 테레프탈산에서 분리시킨다.

에탄디올 및 테레프탈산을 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT로 에스테르화 시킨다. 활성탄 및 활성 점토를 첨가하고, 이어서 예를 들면 PVC, 아교 및 염료와 같은 잔류하는 오염물질을 여과해서 제거한다.

[실시예]

본 발명을 하기 기재한 실시예에 의해서 설명한다.

[실시예 1]

혼합한 색깔의 PET병들을 절개해서 절편 500g을 얻고, 이것을 환류냉각기를 설치한 훌라스크에 옮겼다. 여기에 에탄디올 500g을 첨가하고, 이어서 장치를 가열해서 PET가 용해될 때까지(약 2시간)환류로 에탄디올을 끓이고, 30분 더 끓여서 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT로 전환을 증가시켰다. 종이 및 폴리에틸렌 절편을 스크리닝해서 제거하고, 이어서 착색된 용액을 활성탄 1 g으로 5분 동안 처리한 후, 여과했다. 여액을 끓는 물 1ℓ에 첨가 혼합시키고, 이어서 냉각해서 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 침전시킨 후, 침전물을 여과해서 제거했다. 여액을 에탄디올 회수를 위해서 남겨두었다. 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT를 같은 중량의 물에 분산시키고, 가압용기에 옮기고, 이어서 200℃에서 2시간 동안 가열시킨 후, 천천히 냉각시켰다.

덩어리를 여과해서 결정성 테레프탈산을 얻고, 여액을 남겨두었다. 2개의 여액을 합하고, 분별증류해서 물과 불용성 물질로부터 에탄디올을 분리시켰다.

[실시예 2]

다음과 같은 플라스틱 샘플 25g을 끓는 에탄디올 200g에 2시간 동안 가열시킨 후 플라스틱을 회수했다.

저밀도 폴리에틸렌, 고밀도 폴리에틸렌, 폴리프로필렌, 에틸렌 메틸 아크릴레이트-에틸렌 공중합체 2205, 에틸렌 부틸 아크릴레이트-에틸렌 공중합체 DFDS 6430 및 에틸렌-비닐 아세테이트 공중합체 28-800 각 경우에 있어서, 플라스틱을 용융시켰으나 달리 영향을 받지 아니하였으며, 이 플라스틱은 용매로부터 용이하게 회수되었다.

[실시예 3]

에탄디올 1kg을 190℃에서 가열시키고, 이이서 분쇄한 PET 청량음료병 600g을 첨가하고, 45분 동안 가열했다. 고상 PET를 스크리닝해서 제거하고, 이어서 롤러를 분쇄해서 입도 1㎜이하의 입자로 만들고, 이어서 종이 라벨을 고정된 롤러를 통과시켰다. 분쇄한 PET를 같은 분량으로 나누어서 분리해서 처리했다. 한쪽 부분을 조제로서 에탄디올을 사용하여 스크리닝하고, 이어서 스크린을 통과하는 미립자를 1시간 동안 가열시켜서 PET를 가용성 생성물로 전환시켰다. 활성탄 5g과 활성 점토 5g의 혼합물을 첨가하고, 이 혼합물을 가열시키고, 이어서 15분 동안 교반시킨 후, 여과하고, 이어서 생성물을 가수분해해서 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT와 에탄디올을 얻었다. 다른 한쪽 부분을 물로 스크리닝하고, 이어서 생성물 PET를 세척으로 침전을 방지해서 미세한 종이와 작은 입자들을 제거했다. 생성물을 건조시키고, 위화 같이 처리했다.

[실시예 4]

반응기를 21㎜ 파이프 3㎖와 수직으로 세운 고리의 평면을 갖는 둥근 테로서 1ℓ 보울(60wℓ)로 만들었다. 이 반응기에 물 1.5ℓ를 붓고, 온도를 200℃로 승온시키고, 이어서 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT 100g및 에탄디올 100g의 용융시킨 혼합물을 물에 첨가하고, 둥근테의 한쪽 부분은 가열시키고, 나머지 부분은 대기에 노출시켜서 부분적으로 냉각되도록 200℃에서 2시간 동안 유지했다. 이어서, 이 장치를 냉각시키고, 결정성 테레프탈산 및 에탄디올을 수성 현탁액으로부터 회수했다.

[실시예 5]

테레프탈산 샘플 100g을 취하고, 에탄디올 1ℓ에 분산시키고, 비점에서 환류가열해서 반응수를 4시간 동안 제거했다. 활성탄 2g 및 활성점토 2g의 혼합물을 첨가하고, 이어서 30분 동안 교반시킨 후, 여과해서 PVC, PET, 염료등을 제거하고, 이어서 과잉의 에탄디올을 증류시켜 제거하고, 진공하에 270℃까지 가열해서 중합을 완료해서 PET중합체를 제조했다.

[실시예 6]

면(cotton)과 폴리아미드 섬유를 함유한 폴리에스테르 섬유(PET) 1kg을 에탄디올 2kg 중에 190℃에서 침지시키고 온도를 190 내지 196℃로 45분동안 유지시켰다. 단쇄 PET 중합체를 함유하고 있는 섬유의 질량을 스크리닝하여 액체로부터 분리하였다. 면은 대부분 손상되지 않게 하면서, 단쇄 PET 중합체를 갈아서 분말로 만들었다. 폴리아미드를 에탄디올 중에 용해시켰다. 분말은 폴리에스테르 섬유로 재중합하기에 적합하였다.

상기 방법을 사용해서 PET를 함유하는 광위의 물질을 효과적으로 처리해서 재중합용 순수한 모노머를 얻을 수 있다. 이와 같은 발견으로 분류하지 않은 이물질 플라스틱을 갖는 더러운 병전체와 라벨이 부착되고, 뚜껑이 덮힌 약간의 이물질 병들과 플라스틱 부스러기를 사용이 가능하게 해준다. 이 방법은 또한 사용한 X-선 필름과 혼방직물을 회수하는데 사용될 수 있다.

상기한 과정에 대한 변형이 다양하고, 이와 같은 변형이 이 기술계통의 숙련자들에게 명백하므로, 본 발명은 상기한 특정 실시태양에 한정되지 않는 것으로 이해되어야 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET) 물질과 예정시간 동안 반응시켜서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화해서 가용성 단쇄 PET 중합체 및/또는 비스(히드록시에틸) 테레프탈레이트 에스테르('BHT')를 함유하는 용액을 만들고, (b) 단쇄 PET 중합체 및/또는 BHT 및 에탄디올을 회수하고, (c) 회수한 단쇄 PET 중합체 및/또는 BHT를 고압, 고온에서 예정시간 동안 가수분해시켜서 에탄디올 용액과 테레프탈산의 결정을 형성하는 단계로 되는, PET를 탈중합시켜서 PET 성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 10℃ 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 5℃ 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 에탄디올대 PET의 비율이 적어도 1:1인 방법.

청구항 5

제1항 내지 4항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 적어도 1 시간인 방법.

청구항 6

제1항 내지 4항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 적어도 2 시간인 방법.

청구항 7

제1항 내지 4항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 약 2 시간인 방법.

청구항 8

제1항에 있어서, PET 및 에탄디올을 단계(b)에서 여과에 의해 회수하는 방법.

청구항 9

제8항에 있어서, 여과를 고압여과를 행하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서, 여과를 활성탄, 또는 활성탄과 활성 점토의 혼합물을 첨가해서 행하는 방법.

청구항 11

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점근처의 온도에서 에탄디올을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)물질과 예정시간 동안 혼합해서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화해서 연화된 PET를 함유하는 혼합물을 형성하고, (b) 상기 혼합물을 분쇄하고, 분쇄되지 않은 물질을 PET를 함유하는 분쇄한 물질로부터 분리시키고, (c) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올을 예정시간 동안 회수한 PET와 반응시켜 PET를 트랜스에스테르화해서 가용성 단쇄 PET 중합체 및/또는 비스(히드록시 에틸) 테레프탈레이트 에스테르('BHT')를 함유하는 용액을 만들고, (d) 단쇄 PET중합체 및/또는 BHT 및 에탄디올을 회수하고, (e) 회수한 단쇄 PET 중합체 및/또는 BHT를 고압 및 고온에서 예정시간 동안 가수분해해서 에탄디올 용액 및 테레프탈산의 결정을 형성하는 단계로 되는, PET를 탈중합시켜서 PET 성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 10℃범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 13

제11항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 5℃범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 14

제11항에 있어서, 에탄디올대 PET의 비율이 적어도 1:1인 방법.

청구항 15

제11항 내지 14항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 20분 내지 60분 사이인 방법.

청구항 16

제11항 내지 14항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 30분 내지 50분 사이인 방법.

청구항 17

제11항 내지 16항중 어느 하나의 항에 있어서, PET를 1㎜미만의 입도를 분쇄하는 방법.

청구항 18

제11항에 있어서, 단계(c)를 에탄디올의 비점의 10℃ 범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 19

제11항에 있어서, 단계(c)를 에탄디올의 비점의 5℃ 범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 20

제11항에 있어서, 단계(c)에서 에탄디올대 PET의 비율이 적어도 1:1인 방법.

청구항 21

제11항에 있어서, 단계(c)에서 예정시간이 적어도 1시간인 방법.

청구항 22

제11항에 있어서, 단계(c)에서 예정시간이 적어도 2시간인 방법.

청구항 23

제11항에 있어서, 단계(c)에서 예정시간이 약 2시간인 방법.

청구항 24

제11항에 있어서, PET 및 에탄디올을 단계(d)에서 여과에 의해 회수하는 방법.

청구항 25

제24항에 있어서, 여과를 고압여과로 행하는 방법.

청구항 26

제25항에 있어서, 여과를 활성탄, 또는 활성탄과 활성 점토의 혼합물을 첨가해서 행하는 방법.

청구항 27

제11항에 있어서, 단계(b)가 밀도분리단계를 포함하는 방법.

청구항 28

(a) 에탄디올의 비점 또는 비점 근처의 온도에서 에탄디올을 폴리에틸렌 테레프탈레이트(PET)물질과 예정시간 동안 혼합해서 PET를 함유하는 물질을 트랜스에스테르화해서 연화된 PET를 함유하는 혼합물을 형성하고, (b) 상기 혼합물을 분쇄하고, 분쇄되지 않은 물질을 PET를 함유하는 분쇄한 물질로부터 분리시키고, (c) 상기 혼합물 중의 PET를 고압 및 고온에서 예정시간 동안 가수분해해서 에탄디올 용액 및 테레프탈산의 결정을 형성하고, (d) 상기 에탄디올 용액 및 테레프탈산의 결정을 에스테르화해서 단쇄 PET 중합체 및/또는 비스(히드록시 에틸) 테레프탈레이트 에스테르('BHT')를 형성하고, (e) 상기 단쇄 PET 중합체 및/또는 BHT를 상기 혼합물에서 회수하는 단계로 되는, PET 성분들로부터 오염물질을 제거하는 방법.

청구항 29

제28항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 10℃ 범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 30

제28항에 있어서, 단계(a)를 에탄디올의 비점의 5℃범위 이내의 온도에서 행하는 방법.

청구항 31

제28항 내지 30항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 에탄디올대 PET의 비율이 적어도 1:1인 방법.

청구항 32

제28항 내지 30항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간의 20분 내지 60분 사이인 방법.

청구항 33

제28항 내지 30항중 어느 하나의 항에 있어서, 단계(a)에서 예정시간이 30분 내지 50분 사이인 방법.

청구항 34

제28항 내지 30항중 어느 하나의 항에 있어서, PET를 1㎜의 입도로 분쇄하는 방법.

청구항 35

제28항에 있어서, PET 및 에탄디올을 단계(e)에서 여과에 의해 회수하는 방법.

청구항 36

제35항에 있어서, 여과를 고압여과로 행하는 방법.

청구항 37

제36항에 있어서, 여과를 활성탄, 또는 활성탄과 활성점토의 혼합물을 첨가해서 행하는 방법.

청구항 38

제1항에 있어서, 사용한 PET원으로부터 폴리에틸렌 테레프탈레이트('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

청구항 39

제1항에 있어서, 에탄디올 이외의 디올을 함유하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

청구항 40

제11항에 있어서, 사용한 PET원으로부터 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

청구항 41

제11항에 있어서, 에탄디올 이외의 디올을 함유하는 폴리에틸렌 테레프탈레이트('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

청구항 42

제28항에 있어서, 사용한 PET원으로부터 폴리에틸렌 테레프탈레이트 ('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

청구항 43

제28항에 있어서, 에탄디올, 이외의 디올을 함유하는 폴리에틸렌 테레프 탈레이트('PET')를 재순환시켜서 되는 방법.

도면

도면1

