

ROYAUME DE BELGIQUE

# BREVET D'INVENTION



MINISTÈRE DES AFFAIRES ÉCONOMIQUES

NUMÉRO DE PUBLICATION : 1008794A3

NUMÉRO DE DÉPÔT : 09400977

Classif. Internat. : B29B B03B

Date de délivrance le : 06 Août 1996

---

## Le Ministre des Affaires Économiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 27 Octobre 1994 à 24H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

## ARRETE :

ARTICLE 1.- Il est délivré à : SOLVAY (Société Anonyme)  
rue du Prince Albert 33, B-1050 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : MEYERS Liliane, SOLVAY - Département Prop. Indus., Rue de Ransbeek, 310 - 1120 BRUXELLES.

un brevet d'invention d'une durée de 20 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : PROCÉDE DE SÉPARATION DE MATÉRIAUX.

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 06 Août 1996  
PAR DÉLÉGATION SPÉCIALE :

G. DE CUYPERE  
Secrétaire d'administration

### Procédé de séparation de matériaux

La présente invention concerne un procédé simple de séparation de matériaux solides. Elle permet notamment de séparer économiquement et efficacement des déchets de matières plastiques différentes.

5 Dans de nombreux domaines industriels, il est utile de pouvoir séparer des matériaux de natures différentes. Ceci est en particulier vrai dans le domaine des matières plastiques, où les fabricants sont de plus en plus désireux de recycler des matériaux usagés en vue de les incorporer au moins partiellement dans de nouveaux articles. Le recyclage est particulièrement envisagé pour les articles de grande consommation, tels que les bouteilles et  
10 autres types d'emballages. A cet égard, notamment, un important problème à résoudre est la séparation du polychlorure de vinyle (PVC) et du polyéthylène téréphthalate (PET), deux matières plastiques couramment utilisées pour la fabrication de flacons et dont les densités fort voisines compliquent la séparation. Cette séparation est rendue nécessaire par les exigences liées à  
15 la mise en oeuvre ultérieure des recyclats, telles que celle d'une compatibilité raisonnable et celle de températures de fusion pas trop éloignées. Le PVC et le PET sont précisément deux matières plastiques peu compatibles, dont la mise en oeuvre conjointe est à éviter. L'efficacité de la séparation est donc une exigence cruciale.

20 Il existe deux grands types de procédés de séparation : les procédés macroscopiques et les procédés sur particules. Les procédés macroscopiques sont des méthodes de séparation qui s'appliquent à des articles entiers; à titre d'exemples de tels procédés, on peut citer ceux faisant usages de rayons X, de lumière polarisée ou de lumière infra-rouge. Ces procédés  
25 macroscopiques sont relativement efficaces, mais exigent un équipement coûteux (notamment des caméras numériques et des automates spécialisés), sont d'une mise en oeuvre délicate, et ne garantissent pas une séparation parfaite entre deux types de matériaux, de sorte qu'il est nécessaire, en pratique, de recourir ensuite à un procédé de séparation sur particules. En  
30 outre, ils ne permettent de traiter qu'un article à la fois.

Les procédés de séparation sur particules opèrent sur des fragments de petites dimensions (de l'ordre de quelques mm), généralement obtenus par

broyage des articles à recycler. A titre d'exemples de tels procédés, on peut citer ceux basés sur des différences de densité (flottation, décantation, etc., éventuellement assistées par des surfactants ou autres adjuvants), ceux opérant par séparation électrostatique, et ceux opérant par dissolution sélective. Les premiers donnent cependant des résultats médiocres dans le cas de la séparation de PVC et de PET - autrement dit, la séparation est peu sélective -, car ces deux matières plastiques ont des densités fort proches. En outre, ils conduisent souvent à la formation de résidus liquides contenant une proportion élevée d'adjuvants tels que solvants, surfactants, agents moussants, etc. Les procédés opérant par séparation électrostatiques nécessitent un appareillage spécifique, sont délicats à mettre en oeuvre, et sont en outre peu reproductibles en raison de leur extrême sensibilité à divers paramètres tels que l'humidité de l'air. Dans les procédés opérant par dissolution sélective, au moins l'une des matières à séparer est dissoute dans un solvant adéquat. Dans ce dernier cas comme dans la plupart des procédés de séparation sur particules évoqués auparavant, les solvants ou autres adjuvants utilisés posent de nombreux problèmes, notamment au niveau de l'environnement et de la sécurité.

La présente invention vise dès lors à fournir un procédé de séparation de matériaux de natures différentes qui soit simple, économique, respectueux de l'environnement, sûr et efficace.

De manière plus précise, l'invention concerne un procédé de séparation de matériaux solides de natures différentes, se présentant sous la forme de particules, selon lequel :

- (1) on forme dans un récipient un mélange d'un liquide, d'un gaz porteur dissous et des particules;
- (2) on provoque la libération d'au moins une partie du gaz porteur afin d'en fixer au moins une partie sur les particules, sous la forme de bulles, de façon à ce qu'au moins la plupart des particules surnagent à la surface du liquide;
- (3) on agit sur les bulles de manière à ce que les particules d'au moins une même nature coulent au fond du récipient;
- (4) on récolte séparément les particules ayant coulé au fond du récipient et celles surnageant.

Les matériaux à séparer peuvent être de toute nature; il peut notamment s'agir de matières plastiques. Par matière plastique, on entend

désigner tout polymère, comprenant éventuellement un ou plusieurs additifs (pigments, lubrifiants, antioxydants, ...) ou charges (carbonate de calcium, fibres de verre, ...), ou tout mélange de tels polymères. Le procédé donne de bons résultats pour séparer les polymères du chlorure de vinyle, et en particulier le poly(chlorure de vinyle) lui-même (PVC), d'une ou plusieurs autres matières plastiques telles que notamment le polyéthylène téréphtalate (PET) et/ou le polystyrène (PS). Il donne d'excellents résultats lorsque les matériaux à séparer comprennent du PVC et du PET. Le procédé permet également de séparer, notamment, deux matières plastiques à base de polymères de même structure chimique, mais dont la nature précise est différente, par exemple en raison de la présence d'additifs différents dans chacune d'elles. On peut ainsi séparer, par exemple, du PVC souple et du PVC rigide.

Par particules, on entend désigner des fragments de faibles dimensions. Si les matériaux à séparer ne se trouvent initialement pas sous la forme de particules, mais par exemple sous la forme d'articles entiers, tels que flacons, tuyaux, etc., ou de fragments de grandes dimensions, il convient de les transformer en particules au moyen de techniques connues telles que le broyage, le hachage, etc.

On préfère que les particules aient des dimensions moyennes inférieures à 16 mm. Par ailleurs, il est avantageux que la fraction des particules ayant des dimensions moyennes inférieures à 2.5 mm soit d'au plus 2 %. Il est également souhaitable, en vue d'accroître l'efficacité de la séparation, que les particules aient un rapport surface/volume comparable. Ceci peut notamment s'obtenir en classifiant granulométriquement les particules, puis en soumettant chaque classe granulométrique à une classification aéraulique.

Le procédé de l'invention permet de séparer les particules traitées en deux catégories; toutefois, ceci n'empêche nullement de soumettre au procédé de l'invention un mélange comprenant des particules de plus de deux natures différentes.

Le procédé de l'invention se déroule dans un liquide. Ce liquide peut être quelconque, pour autant que sa densité soit inférieure à celle d'au moins un des matériaux à séparer. Dans le cas où au moins l'un des matériaux est une matière plastique courante telle que le PVC ou le PET, il est commode d'utiliser de l'eau. Ce choix est économique et avantageux

sur les plans de l'environnement et de la sécurité, contrairement aux procédés dans lesquels on utilise des solvants, agents tensio-actifs, surfactants, etc. Dans le procédé de l'invention, en effet, l'utilisation de tels adjuvants n'est pas nécessaire. De préférence, le liquide utilisé pour  
5 mettre en oeuvre le procédé ne contient aucun tel adjuvant.

Le liquide est généralement disposé dans un récipient de taille et de résistances mécanique et chimique adéquates, qui sera par la suite qualifié de réacteur. Il est préférable que le réacteur soit tel que la surface libre du liquide soit importante; on peut par exemple utiliser un réacteur cylindrique  
10 dont la hauteur soit inférieure au diamètre. Si l'on décide d'utiliser une variante du procédé dans laquelle le liquide doit être agité, ce réacteur sera muni des moyens d'agitation adéquats, par exemple d'une hélice. Si l'on décide d'utiliser une variante du procédé dans laquelle le liquide doit être chauffé, le réacteur sera muni de dispositifs de chauffage adéquats, par  
15 exemple de résistances électriques. Si l'on décide d'utiliser une variante du procédé dans laquelle le liquide doit être soumis à un vide partiel ou à une surpression, le réacteur doit pouvoir être fermé de manière hermétique, et raccordé à un dispositif permettant d'ajuster avec précision la pression régnant à l'intérieur du réacteur.

20 Avantageusement, on introduit dans le réacteur une quantité de particules telle que leur volume n'excède pas environ 4 % du volume total du liquide et des particules.

L'introduction du liquide et des particules dans le réacteur ainsi que la dissolution du gaz porteur dans le liquide sont trois opérations qui peuvent  
25 se faire dans un ordre quelconque. Une ou plusieurs de ces opérations peuvent être effectuées en plusieurs phases. Ainsi, par exemple, on pourrait, sans s'écarter du procédé de l'invention, introduire d'abord dans le réacteur un liquide dans lequel aurait été préalablement dissoute une certaine quantité de gaz porteur, sans conduire à la saturation du liquide, puis  
30 disperser les particules dans le liquide, et continuer ensuite à dissoudre du gaz porteur dans le liquide jusqu'à l'en saturer. Selon une autre variante, on pourrait commencer par introduire dans le réacteur un liquide ne contenant aucun gaz dissous, puis y disperser les particules, et ensuite  
35 ajouter une certaine quantité de liquide contenant une certaine quantité de gaz porteur dissous.

On préfère que le gaz porteur soit dissous dans le liquide après que

les particules aient été dispersées dans le liquide.

A titre de gaz porteur, on peut notamment utiliser de l'air, de l'oxygène ou du gaz carbonique ( $\text{CO}_2$ ), ou encore un mélange de tels gaz. Le  $\text{CO}_2$  est préféré. Le gaz ou mélange de gaz utilisé doit être adapté aux matériaux à séparer; en particulier, il doit présenter vis-à-vis de ceux-ci une affinité suffisante. En outre, il est préférable que cette affinité soit sélective, c'est-à-dire que l'affinité d'au moins un des matériaux doit être suffisamment différente de celles des autres pour que leur séparation puisse être réalisée efficacement.

Comme indiqué ci-dessus, la dissolution du gaz porteur dans le liquide peut se faire avant ou après avoir introduit le liquide dans le réacteur. Lorsqu'elle se fait dans le réacteur, elle peut notamment se faire en insufflant le gaz dans le liquide au travers d'une plaque de métal fritté disposée au bas du réacteur. Une autre méthode de dissolution consiste à dissoudre dans le liquide un produit approprié libérant aisément le gaz voulu. Ainsi, par exemple, du  $\text{CO}_2$  peut être obtenu par la dissolution de bicarbonate de sodium.

Dans une 2ème étape du procédé, on provoque la libération d'au moins une partie du gaz porteur, par exemple en agitant et/ou en chauffant le liquide. On préfère la provoquer en agitant le liquide. Cette notion d'agitation doit se comprendre au sens large, comme englobant toute situation où un cisaillement est imposé au mélange. Un tel cisaillement peut être obtenu non seulement au moyen d'un agitateur classique tel qu'une hélice ou un rateau tournant, mais encore notamment au moyen d'ultrasons, d'un hydrocyclone, ou même d'un simple étranglement dans un tuyau. Cette dernière variante est particulièrement intéressante dans le cas de la réalisation en continu du procédé de l'invention. La durée et les autres paramètres de cette 2ème étape dépendent de plusieurs éléments tels que le volume de liquide. Dans chaque cas particulier, ces paramètres peuvent aisément être optimisés par quelques expériences simples.

Les natures et les proportions du gaz et du liquide sont de préférence choisis de telle façon qu'à l'issue de cette étape de libération du gaz, une ou plusieurs bulles de gaz soient fixées à chacune des particules à séparer, de sorte qu'au moins la plupart d'entre elles flottent à la surface du liquide. De préférence, ces choix sont tels que toutes les particules flottent à la surface du liquide.

La quantité de gaz porteur dissous dans le liquide doit être suffisante pour que la 2ème étape décrite ci-dessus ait bien comme résultat de faire flotter au moins la plupart des particules à la surface du liquide. Selon une variante avantageuse du procédé, la quantité de gaz porteur dissous dans le  
5 liquide est telle qu'avant de procéder à la libération de gaz porteur (2ème étape), le liquide est saturé en gaz porteur.

Dans une 3ème étape, on agit sur les bulles de manière à ce que les particules d'au moins une même nature coulent au fond du récipient. Comme exposé précédemment, on peut appliquer le procédé de l'invention à  
10 un mélange de plus de deux matériaux : à titre d'exemple, si le mélange comprend 5 matériaux de natures différentes, il est possible que la 3ème étape conduise à faire couler au fond du récipient 2 de ces 5 matériaux.

Selon une première variante de cette 3ème étape, on fait couler les particules d'au moins une même nature au fond du récipient en provoquant  
15 le détachement sélectif d'au moins la plupart des bulles de gaz fixées sur ces particules. La sélectivité de cette opération, et par conséquent l'efficacité de la séparation, dépendra notamment des différences d'affinité entre le gaz porteur et chacun des matériaux présents.

Ce détachement sélectif peut notamment se réaliser sous l'effet d'une  
20 légère agitation ou sous l'effet d'un vide partiel. On préfère le provoquer en agitant légèrement le liquide. Dans le cas d'une agitation, celle-ci doit être suffisamment modérée pour ne pas détacher les bulles de gaz de toutes les particules présentes. Dans chaque cas particulier, les paramètres de l'agitation peuvent aisément être optimisés par quelques expériences  
25 simples.

Dans le cas d'un vide partiel, une légère dépression est généralement suffisante.

La conséquence de ce détachement sélectif est que les particules constituées d'un matériau dont l'affinité pour le gaz porteur utilisé est faible  
30 seront débarrassées de leurs bulles et tomberont au fond du réacteur sous l'effet de la pesanteur.

Selon une seconde variante de cette 3ème étape, on fait couler les particules d'au moins une même nature au fond du récipient en modifiant la  
35 taille des bulles de gaz fixées aux particules. Cette modification de taille peut notamment se faire en augmentant ou en réduisant légèrement la pression régnant à l'intérieur du réacteur, ou encore en agissant sur la

température du liquide. On préfère toutefois agir sur la pression. Dans chaque cas particulier, les paramètres de ces opérations peuvent aisément être optimisés par quelques expériences simples. La modification de la taille des particules aura pour conséquence de modifier la densité apparente de chaque ensemble particule/bulles, et permettra ainsi de séparer des

5 matériaux dont les densités sont très voisines.

Après ces étapes, il suffira de récolter séparément les particules ayant coulé au fond du réacteur et celles surnageant. Avantageusement, on récoltera dans un premier temps les particules surnageant, par exemple au

10 moyen d'un orifice pratiqué dans la paroi du réacteur au niveau de la surface du liquide, par lequel on recueillera délicatement le liquide de surface et les particules qui y flottent, sans provoquer une agitation notable du liquide.

Afin d'améliorer l'efficacité du procédé décrit ci-dessus, il est préférable d'utiliser des particules relativement propres, ou tout au moins exemptes de salissures modifiant leur affinité vis-à-vis du gaz porteur utilisé, telles que des résidus de liquides gras ou de détergents, des lambeaux d'étiquettes, etc. Selon une variante avantageuse, le procédé décrit ci-dessus est dès lors précédé d'une étape de lavage des particules.

15 Une façon simple de procéder à ce lavage consiste à faire séjourner les particules dans de l'eau chaude, de préférence agitée. Avantageusement, l'eau utilisée pour ce lavage provient d'un cycle de séparation antérieur, tel que décrit ci-dessus. Dans le cas où le détachement sélectif du gaz a été obtenu par un chauffage du liquide, on exploite ainsi une seconde fois

20 l'énergie consacrée à ce chauffage.

Le procédé de l'invention peut s'effectuer aussi bien en discontinu qu'en continu. Si on l'effectue en continu, il faudra utiliser un appareillage conçu à cet effet, conformément aux connaissances générales de l'homme du métier en ce qui concerne les étapes opératoires décrites ci-dessus telles

30 que la dissolution d'un gaz porteur dans le liquide, la libération de ce gaz, etc. On pourra notamment utiliser une suite de plusieurs réacteurs interconnectés par des tuyauteries, dans chacun desquels se déroulent une ou plusieurs des étapes susmentionnées, les particules passant de l'une à l'autre à une vitesse adéquate.

## RE V E N D I C A T I O N S

1 - Procédé de séparation de matériaux solides de natures différentes, se présentant sous la forme de particules, selon lequel :

- 5 (1) on forme dans un récipient un mélange d'un liquide, d'un gaz porteur dissous et des particules;
- (2) on provoque la libération d'au moins une partie du gaz porteur afin d'en fixer au moins une partie sur les particules, sous la forme de bulles, de façon à ce qu'au moins la plupart des particules surnagent à la surface du liquide;
- 10 (3) on agit sur les bulles de manière à ce que les particules d'au moins une même nature coulent au fond du récipient;
- (4) on récolte séparément les particules ayant coulé au fond du récipient et celles surnageant.

15 2 - Procédé selon la revendication 1, dans lequel les matériaux à séparer sont des matières plastiques.

3 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les matériaux à séparer comprennent du polychlorure de vinyle (PVC) et du polyéthylène téréphtalate (PET).

20 4 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel les particules ont des dimensions moyennes inférieures à 16 mm.

5 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liquide est de l'eau.

25 6 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz porteur est dissous dans le liquide après que les particules aient été dispersées dans le liquide.

7 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le gaz porteur est du gaz carbonique (CO<sub>2</sub>).

30 8 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on provoque la libération d'au moins une partie du gaz porteur (étape 2) en agitant le liquide.

9 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel le liquide est saturé en gaz porteur.

5 10 - Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel on fait couler les particules d'au moins une même nature (étape 3) au fond du récipient en provoquant le détachement sélectif d'au moins la plupart des bulles de gaz fixées sur ces particules.

10 11 - Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9, dans lequel on fait couler les particules d'au moins une même nature (étape 3) au fond du récipient en modifiant la taille des bulles de gaz fixées aux particules.



Office européen  
des brevets

**RAPPORT DE RECHERCHE**  
établi en vertu de l'article 21 § 1 et 2  
de la loi belge sur les brevets d'invention  
du 28 mars 1984

Numero de la demande  
nationale

BO 5307  
BE 9400977

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int.Cl.6)
X	FR-A-2 237 742 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) * le document en entier * * spécialement page 2, ligne 22 - page 3, ligne 3 * ---	1,2,4-11	B29B17/02 B03B9/06 B03B5/28 //B29K27:06, B29K67:00
X	EP-A-0 512 464 (THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY) * le document en entier * ---	1-5,7,8, 10	
A	EP-A-0 535 419 (HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * ---	1-5	
A	DE-C-43 19 958 (RHÔNE-POULENC RHODIA AG) * le document en entier * ---	1,6,7, 9-11	
A	FR-A-2 253 615 (MITSUI MINING & SMELTING CO., LTD.) * le document en entier * ---	1,2,7	
A	EP-A-0 555 784 (KLÖCKNER-HUMBOLDT-DEUTZ AKTIENGESELLSCHAFT) * le document en entier * -----	1,2	
			DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.6)
			B29B B03B B03D B01D B01J C08J
		Date d'achèvement de la recherche	Examineur
		10 Juillet 1995	Molto Pinol, F
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES			
X : particulièrement pertinent à lui seul		T : théorie ou principe à la base de l'invention	
Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie		E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date	
A : arrière-plan technologique		D : cité dans la demande	
O : divulgation non-écrite		L : cité pour d'autres raisons	
P : document intercalaire		& : membre de la même famille, document correspondant	

1

EPO FORM L503 01.82 (F04C46)

**ANNEXE AU RAPPORT DE RECHERCHE  
RELATIF A LA DEMANDE DE BREVET BELGE NO.**

**BO 5307  
BE 9400977**

La présente annexe indique les membres de la famille de brevets relatifs aux documents brevets cités dans le rapport de recherche visé ci-dessus.  
Lesdits membres sont contenus au fichier informatique de l'Office européen des brevets à la date du  
Les renseignements fournis sont donnés à titre indicatif et n'engagent pas la responsabilité de l'Office européen des brevets.

10-07-1995

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
FR-A-2237742	14-02-75	JP-A- 50032270	28-03-75
		DE-A- 2423367	13-02-75
		GB-A- 1465536	23-02-77
		US-A- 4046677	06-09-77
EP-A-0512464	11-11-92	US-A- 5120768	09-06-92
		US-A- 5252614	12-10-93
EP-A-0535419	07-04-93	CA-A- 2078098	15-03-93
		JP-A- 5200326	10-08-93
		US-A- 5248041	28-09-93
DE-C-4319958	21-07-94	CA-A- 2125911	17-12-94
		EP-A- 0629355	21-12-94
		JP-A- 7008252	13-01-95
		PL-A- 303819	09-01-95
		US-A- 5402893	04-04-95
FR-A-2253615	04-07-75	JP-C- 1155214	15-07-83
		JP-A- 50087469	14-07-75
		JP-B- 57048580	16-10-82
		JP-C- 1113176	16-09-82
		JP-A- 50087470	14-07-75
		JP-B- 57006454	04-02-82
		DE-A- 2423365	12-06-75
		GB-A- 1444831	04-08-76
		US-A- 3941688	02-03-76
		US-A- 4040949	09-08-77
EP-A-0555784	18-08-93	DE-A- 4209277	12-08-93

EPO FORM P0663