(19)日本国特許庁(JP)　(12)公表特許公報(A)　(11)公表番号
特表2024-524506
(P2024-524506A)
(43)公表日　令和6年7月5日(2024.7.5)

(51)国際特許分類			FI			テーマコード（参考）
C08J	*11/12*	*(2006.01)*	C08J	11/12		4F401
B29B	*17/02*	*(2006.01)*	B29B	17/02	ZAB	

審査請求　未請求　予備審査請求　未請求　（全21頁）

(21)出願番号	特願2024-500012(P2024-500012)
(86)(22)出願日	令和4年7月8日(2022.7.8)
(85)翻訳文提出日	令和6年1月8日(2024.1.8)
(86)国際出願番号	PCT/EP2022/069030
(87)国際公開番号	WO2023/281041
(87)国際公開日	令和5年1月12日(2023.1.12)
(31)優先権主張番号	63/219,616
(32)優先日	令和3年7月8日(2021.7.8)
(33)優先権主張国・地域又は機関	米国(US)
(81)指定国・地域	AP(BW,GH,GM,KE,LR,LS,MW,MZ,NA,RW,SD,SL,ST,SZ,TZ,UG,ZM,ZW),EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,RU,TJ,TM),EP(AL,AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,HR,HU,IE,IS,IT,LT,LU,LV,MC,
	最終頁に続く

(71)出願人	513076604 バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ イタリア ２０１２１ ミラノ ヴィア・ポンタッチョ １０
(74)代理人	100100354 弁理士　江藤 聡明
(74)代理人	100167106 弁理士　倉脇 明子
(74)代理人	100194135 弁理士　山口 修
(74)代理人	100206069 弁理士　稲垣 謙司
(74)代理人	100185915
	最終頁に続く

(54)【発明の名称】　解重合を改善するためのポリオレフィン廃棄物の前処理

(57)【要約】
【解決手段】　解重合前のポリオレフィン系供給物流の前処理方法を説明する。水溶液中の密度差を利用してポリオレフィンをポリオレフィン系供給物流中の他の材料から分離することにより、解重合触媒に影響を与えない前処理方法を可能にする。供給物流から非ポリオレフィン材料を除去することにより、ポリオレフィン材料の解重合を比較的低い温度でより長いサイクルで行うことができる。これにより、二酸化炭素排出量が削減され、より効率的なプロセスが実現される。
【選択図】なし

【特許請求の範囲】
【請求項１】
ポリオレフィンを解重合する方法であって、
ａ）水溶液で満たされた第１容器にポリオレフィン系供給物流を加えるステップと、
ｂ）前記水溶液及び前記ポリオレフィン系供給物流を少なくとも０．５時間撹拌するステップと、
ｃ）前記水溶液の表面を掬い取って、その中に懸濁している少なくとも１種のポリオレフィン材料を除去するステップと、
ｄ）５％未満の残留水分が得られるまで前記ポリオレフィン材料を乾燥するステップと、
ｅ）前記乾燥ポリオレフィン材料及び解重合触媒を、約２００℃～約６００℃に加熱された反応器に加えるステップと、
ａ）前記乾燥ポリオレフィン材料を前記解重合触媒と反応させて、前記乾燥ポリオレフィン材料を解重合するステップと、を含む、方法。
【請求項２】
前記水溶液は強アルカリを含む、請求項１に記載の方法。
【請求項３】
前記強アルカリは、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、又は水酸化ストロンチウムである、請求項２に記載の方法。
【請求項４】
前記強アルカリは水溶液の約５％～約４０％である、請求項２に記載の方法。
【請求項５】
前記撹拌ステップは、約０．１ＭＰａ～約０．２ＭＰａの圧力下で行われる、請求項１に記載の方法。
【請求項６】
前記撹拌ステップは、前記水溶液及び前記ポリオレフィン系供給物流を、撹拌しながら２５℃超～約１５０℃の温度に加熱することをさらに含む、請求項１に記載の方法。
【請求項７】
前記ポリオレフィン系供給物流は、ポストコンシューマ廃棄物、ポストインダストリアル廃棄物、又はその両方である、請求項１に記載の方法。
【請求項８】
前記解重合触媒は、少なくとも１種のゼオライトと、少なくとも１種の固体無機共触媒とを含み、前記ゼオライトは、βゼオライト、ゼオライトソコニーモービル－５（ＺＳＭ－５）、ゼオライトＹ、又は超安定ゼオライトＹ、又はこれらの組み合わせからなる群から選択され、前記少なくとも１種の固体無機共触媒は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、珪酸塩、粘土、又は４価金属リン酸塩である、請求項１に記載の方法。
【請求項９】
前記少なくとも１種の固体無機共触媒は、ベントナイト、$Ca(OH)_2$、$Mg(OH)_2$、$Ba(OH)_2$、$Sr(OH)_2$、ＣａＯ、Al_2O_3、及び$Zr(HPO_4)_2$からなる群から選択される、請求項８に記載の方法。
【請求項１０】
解重合前にポリオレフィン系供給物流を前処理する方法であって、
ａ）水溶液で満たされた第１容器にポリオレフィン系供給物流を加えるステップと、
ｂ）前記水溶液及び前記ポリオレフィン系供給物流を少なくとも０．５時間撹拌するステップと、
ｃ）前記水溶液の表面を掬い取って、その中に懸濁している少なくとも１種のポリオレフィン材料を除去するステップと、
ｄ）５％未満の残留水分が得られるまで前記ポリオレフィン材料を乾燥するステップと、を含む、方法。
【請求項１１】

前記水溶液は強アルカリを含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１２】
前記強アルカリは、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、又は水酸化ストロンチウムである、請求項１１に記載の方法。
【請求項１３】
前記強アルカリは、水溶液の約５％～約４０％である、請求項１１に記載の方法。
【請求項１４】
前記撹拌ステップは、約０．１ＭＰａ～約０．２ＭＰａの圧力下で行われる、請求項１１に記載の方法。
【請求項１５】
前記水溶液は、前記添加ステップの前に、２５℃超～約１５０℃の温度に加熱し、前記撹拌ステップは、撹拌しながら加熱された水溶液の温度を維持することをさらに含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１６】
前記撹拌ステップは、前記水溶液及び前記ポリオレフィン系供給物流を、撹拌しながら少なくとも８０℃に加熱することをさらに含む、請求項１０に記載の方法。
【請求項１７】
前記乾燥ステップは、少なくとも５０℃の温度で行われる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１８】
前記乾燥ステップは、前記ポリオレフィン材料の残留水分が３％未満になるまで行われる、請求項１０に記載の方法。
【請求項１９】
前記ポリオレフィン系供給物流は、ポストコンシューマ廃棄物、ポストインダストリアル廃棄物、又はその両方である、請求項１０に記載の方法。
【請求項２０】
解重合前にポリオレフィン系供給物流を前処理する方法であって、
ａ）９を超えるｐＨを有する水溶液で満たされた第１容器にポリオレフィン系供給物流を加えるステップと、
ｂ）前記水溶液の熱を少なくとも７０℃の温度に維持しながら、前記水溶液及び前記ポリオレフィン系供給物流を少なくとも２時間撹拌するステップと、
ｃ）前記水溶液の表面を掬い取って、その中に懸濁している少なくとも１種のポリオレフィン材料を除去するステップと、
ｄ）５％未満の残留水分が得られるまで、前記ポリオレフィン材料を少なくとも５０℃の温度で乾燥するステップと、を含む、方法。
【発明の詳細な説明】
【技術分野】
【０００１】
関連出願の相互参照
本願は、２０２１年７月８日に出願された米国仮特許出願第６３／２１９，６１６号の優先権を主張する特許協力条約に基づいてなされており、当該出願は全体として引用により本明細書に組み込まれている。
【０００２】
連邦政府の資金提供を受けた研究に関する声明
該当なし。
【０００３】
マイクロフィッシュ付録への参照
該当なし。
【０００４】
本開示は、ポリオレフィン系プラスチック廃棄物材料を解重合して有用な石油化学製品を形成する方法に関する。

【背景技術】
【０００５】
生活水準の向上及び都市化の進展により、ポリマー製品、特にポリオレフィンプラスチックに対する需要が高まっている。ポリオレフィンは、その際立った性能及びコスト特性で、商業的プラスチック用途においてよく使用されている。例えば、ポリエチレン（ＰＥ）は、強度が高く、非常に強靭で、耐久性に優れているため、最も広く使用され、認知されているポリオレフィンの１つとなっている。これは、様々な用途のために高度に設計されることを可能にする。同様に、ポリプロピレン（ＰＰ）は、機械的に強いが可撓性であり、耐熱性があるとともに、塩基や酸などの多くの化学溶媒に対して耐性がある。そのため、包装やラベル、繊維製品、プラスチック部品、さまざまなタイプの再利用可能な容器など、さまざまな最終用途産業に好適である。
【０００６】
ポリオレフィンプラスチックに対する需要の不利な面は、廃棄物の増加である。ポストコンシューマのプラスチック廃棄物は、通常、埋め立てで終わり、約１２％が焼却され、約９％がリサイクルに回される。埋立地では、ほとんどのプラスチックは急速に分解せず、埋立地の過度な負担の主な廃棄物源となっている。また、焼却は、二酸化炭素の形成及び他の温室効果ガスの排出を引き起こすため、プラスチック廃棄物を処理する理想的な解決策ではない。そのため、環境に配慮しつつ、埋立地の負担を軽減するためのプラスチック廃棄物のリサイクル方法の開発に関心が集まっている。
【０００７】
プラスチック廃棄物のリサイクルの欠点は、商業的に使用可能な製品又は所望の製品をうまく製造することが難しいことである。現在、プラスチック廃棄物のリサイクルには、材料の洗浄や機械的な再加工が含まれている。しかし、得られたペレットは食品残留物や染料、香料で汚染されたままであった。これらの汚染物質は、性能と外観の両方に基づいて、ほとんどの用途に適していない。さらに、特定のポリマーの純粋な流れを得ることが困難であるため、混合プラスチック廃棄物流れは、リサイクル後に所望の特性を有しない可能性がある。
【０００８】
最近の進歩は、ポリオレフィンプラスチック廃棄物を燃料源や商業的に重要な原材料などの利用可能な製品に変換することに焦点を当てている。プラスチック廃棄物ストリームの熱分解とそれに続く触媒解重合を実行して、ガス、ガソリン留分、灯油留分、ディーゼル留分、ワックスなどのさまざまな生成物を生成する方法が開発されている。残念なことに、触媒自体はポリオレフィン供給物中の他の化学物質によって容易に汚染される傾向があり、ポリオレフィン廃棄物を有用な種類の製品に完全に分解するには多くのエネルギーを必要とするため、プロセスにはコストや時間がかかる。
【発明の概要】
【発明が解決しようとする課題】
【０００９】
ポリオレフィンのリサイクルが進歩したにも関わらず、ポリオレフィン系廃棄物供給物を有用な石油化学製品に転換するための信頼性の高いプロセスの開発が引き続き必要とされている。
【００１０】
本開示は、ポリオレフィン系供給物流を熱分解するための改良された方法を提供する。改良された方法は、解重合前に非ポリオレフィン材料をポリオレフィン材料から分離するためにポリオレフィン系供給物流を前処理することに依存する。具体的には、ポリオレフィン系供給物流を水溶液に入れると、密度の低いポリオレフィン材料が浮き、非ポリオレフィン材料が沈む。これにより、水溶液の表面からポリオレフィン材料を掬い取ることができる。いくつかの実施形態では、水溶液に強アルカリを加えて、ポリオレフィン系供給物流中の非ポリオレフィンポリマーを分解することができる。分離されたポリオレフィン材料は、解重合触媒の存在下で熱的に解重合される前に乾燥される。

【００１１】
いくつかの実施形態では、前処理方法は、ゼオライト又は粘土などのアルミノケイ酸塩を有する解重合触媒を利用する解重合反応と組み合わされる。いくつかの実施形態では、解重合触媒は、ゼオライト触媒及び任意の無機共触媒を有する。ゼオライトはポリオレフィン廃棄物の接触分解に使用される。ゼオライトは、ゼオライトなしで進行する解重合反応よりも速い速度（解重合の半減時間は短い）で、多くの場合低温で進行するポリオレフィンのカチオン解離を開始する。ただし、ゼオライトの触媒能は、廃棄物供給物流中に存在する可能性のある非ポリオレフィン材料、又は解重合プロセス中に生成される非ポリオレフィン材料の分解生成物によって抑制される可能性がある。特に、ポリアミド、ポリウレタン、セルロース及びリグニンを含む窒素又は高酸素含有ポリマーのような非ポリオレフィン材料は、分解生成物を形成し、それによってゼオライトの触媒能力を「毒する」ことが知られている。ここれらの生成物は、解重合のメカニズムを妨害し、したがって速度を遅くするほど、触媒を不活性化させない可能性がある。ゼオライト及び非ポリオレフィン成分の種類及び濃度に応じて、解重合速度は、最大８５％、望ましくない成分のレベルに応じてそれ以上低下させてもよい。したがって、非ポリオレフィン成分の存在は、ゼオライトを用いたポリオレフィン材料の解重合のためのエネルギー及び時間を増大させる。非ポリオレフィン材料の存在下では、ベントナイトなどの粘土でも同様の触媒活性阻害が観察された。

【００１２】
本開示の方法は、ポリオレフィン系供給物流中の非ポリオレフィン成分の量を迅速に減少させ、その後の触媒解重合をより低い温度及びより長いサイクルで行うことを可能にする。その後、液状解重合生成物は、そのまま使用してもよいし、代替原料として例えばオレフィン分解炉内でさらに処理してもよい。

【００１３】
本明細書に記載された方法は、ポストインダストリアル廃棄物及びポストコンシューマ廃棄物を含む任意のポリオレフィン系供給物流を処理するために使用することができる。ポストコンシューマポリオレフィン廃棄物の処理は、埋め立て地の過剰な負担と廃棄物から原材料が生成される可能性があるため、特に重要である。本明細書に記載された方法は、埋立地の処理センター又は他のリサイクルセンターで分別された後のポストコンシューマ廃棄物の処理に関するもので、ポリオレフィン系材料をガラス、セルロース（紙）、ポリビニルポリマーなどのリサイクル可能な材料から分離するものである。しかしながら、セルロース（紙）、ポリビニルポリマー、ナイロンなどの非ポリオレフィンポリマー、及び砂やワイヤーなどの無機物を完全に除去することは必ずしも可能ではないため、これらの非ポリオレフィン材料を完全に分離するには、現在説明されている前処理方法が使用される。しかしながら、前処理プロセスは、仕分けを受ける前の供給物流に適用できる。

【００１４】
本方法は、以下の実施形態のいずれかを、その１つ以上の任意の組み合わせで含む。

【００１５】
ポリマーを解重合する方法であって、まず、ポリオレフィン系供給物流を第１容器内の水溶液に加え、混合物を撹拌することによって、ポリオレフィン系供給物流を前処理してポリオレフィン材料を分離するステップと、水溶液に浮遊している材料を掬い取るステップであって、前記浮遊材料はポリオレフィン材料である、ステップと、ポリオレフィン材料を乾燥するステップと、を含む。次いで、乾燥ポリオレフィン材料及び解重合触媒を、約２００～約６００℃の温度に加熱された反応器に加える。ポリオレフィン材料を解重合触媒と反応させて、ポリオレフィン材料を解重合する。いくつかの実施形態では、解重合触媒は、少なくとも１種のゼオライトと、必要に応じて固体無機材料などの共触媒とを含む複合触媒である。

【００１６】
ポリマーを解重合する方法であって、まず、ポリオレフィン系供給物流を第１容器内の水溶液に加え、混合物を少なくとも０．５時間撹拌することによって、ポリオレフィン

系供給物流を前処理して、ポリオレフィン材料を分離するステップと、水溶液に浮遊している材料を掬い取るステップであって、前記浮遊材料はポリオレフィン材料である、ステップと、５％未満の残留水分が得られるまでポリオレフィン材料を乾燥するステップと、を含む。次いで、乾燥ポリオレフィン材料及び解重合触媒を約２００～約６００℃の温度に加熱された反応器に加える。ポリオレフィン材料を解重合触媒と反応させて、ポリオレフィン材料を解重合する。

【００１７】

解重合前にポリオレフィン系供給物流を前処理する方法であって、水溶液で満たされた第１容器にポリオレフィン系供給物流を加えるステップと、水溶液及びポリオレフィン系供給物流を少なくとも０．５時間撹拌するステップと、水溶液の表面を掬い取って、その中に懸濁している少なくとも１種のポリオレフィン材料を除去するステップと、５％未満の残留水分が得られるまで、ポリオレフィン材料を乾燥するステップと、を含む。その後、乾燥ポリオレフィン材料を解重合することができる。

【００１８】

解重合前にポリオレフィン系供給物流を前処理する方法であって、９を超えるｐＨを有する加熱水溶液で満たされた第１容器にポリオレフィン系供給物流を加えるステップと、水溶液の熱を少なくとも７０℃に維持しながら、水溶液及びポリオレフィン系供給物流を少なくとも２時間撹拌するステップと、水溶液の表面を掬い取って、その中に懸濁している少なくとも１種のポリオレフィン材料を除去するステップと、５％未満の残留水分が得られるまでポリオレフィン材料を５０℃の温度で乾燥するステップと、を含む。その後、乾燥ポリオレフィン材料を解重合することができる。

【００１９】

本明細書に記載のいずれかの方法は、水溶液及びポリオレフィン系供給物流を撹拌しながら、２５℃超～約１５０℃、又は少なくとも７０℃に加熱するステップをさらに含む。

【００２０】

本明細書に記載のいずれかの方法において、水溶液及びポリオレフィン系供給物流は約０．１ＭＰａ～約０．２ＭＰａの圧力下で撹拌される。

【００２１】

本明細書に記載のいずれかの方法において、水溶液は強アルカリを含む。本明細書に記載のいずれかの方法において、強アルカリは、水溶液の約５～約４０％、又は約１０～約２５％、又は約１８～約３２％、又は約２７～約４０％の量で存在する。強アルカリは、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、又は水酸化ストロンチウムであってもよいが、これらに限定されない。

【００２２】

本明細書に記載のいずれかの方法において、水溶液のｐＨは少なくとも９である。

【００２３】

本明細書に記載のいずれかの方法において、ポリオレフィン材料の残留水分が５％未満、３％未満、又は１％未満になるまで、ポリオレフィン材料を乾燥する。

【００２４】

本明細書に記載のいずれかの方法において、ポリオレフィン材料を少なくとも５０℃の温度で乾燥する。

【００２５】

本明細書に記載のいずれかの方法又は複合触媒組成物において、少なくとも１種のゼオライトは、βゼオライト、ゼオライトソコニーモービル－５（ＺＳＭ－５）、超安定ゼオライトＹ、ゼオライトＹ、又はこれらの組み合わせからなる群から選択される。いくつかの実施形態では、Ｈ超安定ゼオライトＹが使用される。

【００２６】

本明細書に記載のいずれかの方法又は複合触媒組成物において、任意の固体無機共触媒は、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、ケイ酸塩、又は４価金属リン酸塩である

。

【００２７】

本明細書に記載のいずれかの方法又は複合触媒組成物において、任意の固体無機共触媒は、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｂａ（ＯＨ）$_2$、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$、ＣａＯ、Ａｌ$_2$Ｏ$_3$、及びＺｒ（ＨＰＯ$_4$）$_2$からなる群から選択される。

【００２８】

本明細書に記載のいずれかの方法又は複合触媒組成物において、任意の固体無機共触媒は、複合触媒総量％に対して、約２０～約９０重量％の組み合わせ触媒中に存在する。

【００２９】

本明細書に記載のいずれかの方法又は複合触媒組成物において、複合触媒は、ポリオレフィン材料供給物の０重量％超～約２０重量％の量で存在する。

【００３０】

本明細書に記載のいずれかの方法において、ポリオレフィン系供給物流は４９％までの非ポリオレフィン成分を有する。

【００３１】

本明細書に記載のいずれかの方法において、前記少なくとも１種の非ポリオレフィン成分は、高酸素含有量、窒素含有部分、又はその両方を有するポリマーである。いくつかの実施形態では、ポリマーは、ナイロンポリマー、セルロース、ポリアリールアミド、ポリウレタン、及びポリエチレンポリマーからなる群から選択される。

【００３２】

本明細書に記載のいずれかの方法において、少なくとも１種の非ポリオレフィン成分は無機材料である。いくつかの実施形態では、無機質材料は砂又はワイヤーである。

【００３３】

本明細書に記載のいずれかの方法において、ポリオレフィン系供給物流はポストコンシューマ廃棄物又はポストインダストリアル廃棄物である。

【００３４】

本明細書に記載のいずれかの方法において、ポリオレフィン系供給物流は、ポストインダストリアル廃棄物及びポストコンシューマ廃棄物を含む。

【００３５】

この概要は、以下の詳細な説明でさらに説明される概念の選択を紹介するために提供されている。この概要は、請求項の主題の主要な特徴や本質的な特徴を特定することを意図したものではなく、請求項の主題の範囲を限定するための補助として使用することを意図したものでもない。

定義

【００３６】

本明細書で使用されるように、「滞留時間」は、解重合ユニットにおいて、１バッチ分のポリマー廃棄物を解重合するのに必要な時間を指す。

【００３７】

本明細書で使用されるように、用語「解重合半減期」（ｄｅｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ　ｈａｌｆ　ｔｉｍｅ）又は「解重合の半減期」（ｈａｌｆ　ｔｉｍｅ　ｏｆ　ｄｅｐｏｌｙｍｅｒｉｚａｔｉｏｎ）は、ＴＧＡ熱分解反応中に特定の温度でサンプルの５０％質量損失を達成するのに必要な時間を指す。解重合半減期は、大規模な産業用解重合反応器に必要な滞留時間に関係している。

【００３８】

本明細書で使用するとき、「熱分解」とは、酸素の非存在下で起こる熱解重合反応を指す。

【００３９】

「ポリオレフィン系」及び「ポリオレフィンリッチ」という用語は、材料、供給物流又は廃棄物流に関して、少なくとも５１％のポリオレフィン含有量を有する混合物を指すために交換的に使用される。

【００４０】
本明細書で使用するとき、「非ポリオレフィン成分」とは、ポリオレフィン系供給物又は廃棄物の流れに存在するポリオレフィンではない材料を指す。いくつかの実施形態では、これらの材料は、流れ中に存在するポリオレフィンを解重合する解重合触媒の能力を低下させる可能性がある。非ポリオレフィン成分の例としては、酸素及び／又は窒素含有量が高い非ポリオレフィンポリマー、及び砂やワイヤーなどの無機材料が挙げられる。
【００４１】
本明細書で使用するとき、「ポストコンシューマ廃棄物」とは、材料の流れの最終消費者によって生成される廃棄物のことである。
【００４２】
本明細書で使用するとき、「ポストインダストリアル廃棄物」とは、製品の製造プロセスで生成される廃棄物のことである。
【００４３】
本明細書で使用するとき、「供給物流」とは、解重合のための材料の供給を指す。解重合ユニットに応じて、供給物流は材料の連続供給又は材料のバッチの場合がある。供給物流は、純粋なポリオレフィンであってもよいし、処理されたポリオレフィンであってもよいし、ポリオレフィンと非ポリオレフィン成分との混合物であってもよい。
【００４４】
「廃棄物流」とは、ポストコンシューマ及びポストインダストリアルの廃棄物を含むがこれらに限定されない、不要として廃棄された材料を含む供給物流のことである。
【００４５】
「処理された」ポリオレフィン材料又はポリオレフィン供給物は、本明細書に記載された前処理方法を受けた供給物流を指すが、純粋なポリオレフィン供給物ではない。処理されたポリオレフィン供給物は、ポリオレフィン％の少なくとも７５重量％である。
【００４６】
本明細書で使用するとき、「解重合触媒」という用語は、熱分解重合反応の反応速度を向上させたり、反応温度を低下させたりすることができる複数の材料を指す。
【００４７】
本明細書で使用するとき、「被毒」及び「触媒被毒」という用語は、解重合された供給物流中の少なくとも１種の非ポリオレフィン成分がゼオライト触媒の一部又は全部を不活性化することを指す。
【００４８】
本明細書で使用するとき、「ゼオライト」又は「ゼオライト触媒」という用語は、共有酸素原子を介して互いに四面体配位したケイ素原子とアルミニウム原子のネットワークを含む硬い構造を持つ、天然及び合成のさまざまなアルミノケイ酸塩結晶性固体を指す。このようなリジッドフレームは、ナトリウム、カリウム、アンモニウム、水素、マグネシウム、カルシウム及び水分子のような、カチオンによって占有され得るチャネル又は相互に接続された空隙を含有する。本明細書で使用したゼオライトはシリカ含有率が高く（Ｓｉ／Ａｌ比が５を超える）、ゼオライトの構造骨格が分解時に使用される高温に耐えられるだけでなく、ゼオライト全体の酸性度を高めることができる。本開示におけるゼオライトの多くは、強酸性部位の存在を確実にするためにＨ型で使用される。
【００４９】
本明細書で使用するとき、「解重合サイクル」という用語は、洗浄が必要になるまでの、及び／又は解重合触媒の再生又は交換が必要になるまでの、解重合ユニットの動作時間を指す。
【００５０】
本明細書におけるすべての濃度は、特に指定しない限り、重量パーセント（「重量％」）による。
【００５１】
特許請求の範囲又は明細書において、用語「含む」と組み合わせて使用される場合、

「１つ（ａ）」又は「１つ（ａｎ）」の用語の使用は、文脈に別段の規定がない限り、１つ又は複数の語を意味する。

【００５２】

「約」という用語は、表示値に測定の誤差限界加えた値又は引いた値、又は、１０％を加えた値又は引いた値を指す。

【００５３】

特許請求の範囲における「又は」という用語の使用は、「及び／又は」を意味する。ただし、代替案のみを意味することが明示的に示されている場合、又は代替案が相互に排他的である場合は、この限りでない。

【００５４】

「備える」、「有する」、「含む」及び「含有する」という用語（並びにそれらの変形）は、オープン連結動詞であり、請求項で使用される場合、他の要素の追加を可能にする。

【００５５】

「で構成される」というフレーズは閉じ型であり、追加要素はすべて除外される。

【００５６】

「本質的に……から構成される」というフレーズは、追加の材料要素を除外するが、本発明の本質を実質的に変更しない非材料要素を含むことを可能にする。

【００５７】

本明細書では、以下の略語が使用される。

【表１】

略語	用語
β	β（又はＢＥＡ）ゼオライト
Ｈ－ＵＳＹ	Ｈ－超安定Ｙゼオライト
ＨＤＰＥ	高密度ポリエチレン
ＬＤＰＥ	低密度ポリエチレン
ＮＰＣ	非ポリオレフィン成分
ＰＥ	ポリエチレン
ＰＥＴ	ポリ（エチレンテレフタレート）
ＰＰ	ポリプロピレン
ＴＧＡ	熱重量分析
ＵＳＹ	超安定性ゼオライトＹ
ｗｔ％	重量％
ＺＳＭ－５	ゼオライトソコニーモービル－５

【発明を実施するための形態】

【００５８】

プラスチック、ポリオレフィン系供給物流、特に廃棄物源からの供給物流は、熱分解重合プロセス、特にゼオライト触媒に依存する熱分解重合プロセスに有害な非ポリオレフィン材料を多く含む可能性がある。非ポリオレフィン材料を加熱する必要があるため、熱分解重合中に大きな熱損失を経験することがある。さらに、非ポリオレフィン材料の多くは、典型的な解重合温度ではコークスが多く生成され、触媒性能やサイクルタイムの低下に繋がる可能性がある。また、ゼオライト触媒による熱解重合プロセスでは、ナイロンな

どの非ポリオレフィンポリマーでは触媒能力が抑制され、解重合効率が低下することがある。液体解重合生成物とともに解重合ユニットから出た無機材料も、下流のオレフィン分解装置やその他のユニットに悪影響を与える可能性がある。

【００５９】

本開示は、ポリオレフィン系供給物流中の非ポリオレフィン材料からポリオレフィン材料を分離するための解重合前処理方法を提供することにより、これらの問題を解決する。より詳しくは、前処理方法は、前処理溶液とも呼ばれる水溶液中の密度によってポリオレフィン系供給物流中の材料を分離する。非ポリオレフィン成分（ＮＰＣ）は通常、密度が高く、水溶液中に沈む。ポリオレフィン材料は、密度が低く、水溶液中に浮遊しているので、水溶液から掬い取ることができる。その後、掬い取ったポリオレフィン材料は、５％未満の残留水分レベルが得られるまで乾燥され、解重合触媒と共に解重合ユニットに供給される。非ポリオレフィン材料の削減は、熱損失の減少、コークス生成の減少、及び触媒作用の改善を意味する。これにより、解重合温度が低下し、解重合サイクルが増加する。

【００６０】

いくつかの実施形態では、水溶液は強アルカリを含み、ｐＨは７よりも高い。強アルカリは、表面に浮遊する可能性のある非ポリオレフィンポリマーを分解し、非ポリオレフィン材料の除去をさらに改善する。前述したように、浮遊材料は水溶液から除去され、解重合ユニットに供給される前に乾燥されてもよい。ポリオレフィン材料の表面から残留アルカリを除去する洗浄ステップが不要である。水溶液には、水酸化カルシウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化バリウム、水酸化リチウム、水酸化ストロンチウムを含むがこれらに限定されない強アルカリを用いることができる。

【００６１】

他の実施形態では、強アルカリは、水溶液の約５～４０％である。又は、強アルカリは、水溶液の約１０～２５％である。あるいは、強アルカリは水溶液の約１８～３２％である。あるいは、強アルカリは水溶液の約２７～４０％である。あるいは、強アルカリは水溶液の約２０％である。いくつかの実施形態では、水溶液は、ｐＨを少なくとも９、少なくとも１１、又は少なくとも１２に上昇させるのに十分な強アルカリを有する。

【００６２】

ここで開示される前処理方法は、強アルカリを有するか又は含まない水溶液にポリオレフィン系供給物流を加え、約０．５時間～約５時間撹拌して、供給物流中の成分を密度に基づいて分離することを可能にする。あるいは、前処理方法は、ポリオレフィン系供給物流と水溶液との混合物を約１時間～約３時間又は約２時間撹拌する。

【００６３】

ポリオレフィン系供給物流と水溶液との混合物は、撹拌されている間、約２５℃～約１５０℃の温度、約０．１ＭＰａから約０．２ＭＰａの間の圧力であってもよい。いくつかの実施形態では、混合物は、周囲温度（～２５℃）で撹拌され、混合物は撹拌中に約１５０℃まで加熱されてもよい。他の実施形態では、水溶液は、ポリオレフィン系供給物流がそれに加えられる前に、２５℃超～約１５０℃の温度に予熱され、その温度を維持しながら撹拌される。

【００６４】

いくつかの実施形態では、まず、ポリオレフィン系供給物流を水溶液に加え、次いで、約２５℃～約１５０℃の温度及び約０．１ＭＰａ～約０．２ＭＰａの環境圧力下で撹拌しながら、強アルカリをゆっくりと加える。他の実施形態では、ポリオレフィン系供給物流を、まず約７０℃～約８０℃の温度に予熱した水溶液に加え、続いて撹拌しながら強アルカリをゆっくりと加える。

【００６５】

少なくとも２時間撹拌した後、懸濁材料を掬い取って水溶液から除去し、残留水分量が５％未満、３％未満、又は１％未満になるまで、周囲温度又は高温（２５℃以上又は５０℃以上）で乾燥することができる。掬い取った材料は、解重合プロセスのための「処理

された」ポリオレフィン供給物流である。いくつかの実施形態では、処理されたポリオレフィン供給物流は少なくともポリオレフィン％の７５重量％である。他の実施形態では、処理されたポリオレフィン供給物流は少なくともポリオレフィン％の９５重量％である。

【００６６】

処理されたポリオレフィン供給物流は、熱分解重合を行う前に乾燥しなければならないが、洗浄ステップを必要としない。いくつかの実施形態では、処理されたポリオレフィン供給物流は、残留水分量が５％未満になるまで周囲温度で風乾される。あるいは、処理されたポリオレフィン供給物流は、残留水分量が５％未満、３％未満、又は１％未満になるまで、少なくとも５０℃の温度で乾燥される。他の実施形態では、処理された材料は、残留水分量が５％未満、３％未満、又は１％未満になるまで、６０℃で乾燥される。

【００６７】

乾燥後、処理されたポリオレフィン流は、解重合触媒の存在下で解重合される。いくつかの実施形態では、解重合触媒はアルミノケイ酸塩ベースであり、アルミノケイ酸塩はゼオライト又はベントナイトなどの粘土である。しかしながら、他の解重合触媒を使用することもできる。本明細書に記載の前処理方法のいくつかは、ゼオライトと、金属酸化物、金属水酸化物、金属炭酸塩、ケイ酸塩、又は４価金属リン酸塩のような固体無機共触媒との複合体である解重合触媒と組み合わされる。

【００６８】

いくつかの実施形態では、複合触媒は、βゼオライト（β）、ゼオライトソコニーモービル－５（ＺＳＭ－５）、ゼオライトＹ（Ｙ）、超安定ゼオライトＹ（ＵＳＹ）、Ｓｉｒａｌ（商標）４０のような非晶質酸性ＡｌＳｉＯｘ、又はこれらの組み合わせを含むがこれらに限定されない市販ゼオライトを有する。ゼオライトの組み合わせは、特定のポリオレフィン系供給物含有量を解決するために使用することができ、又は複合物中に高価なゼオライトのみを使用することに伴うコストを相殺するために使用することができる。固体無機共触媒の具体例としては、粘土、Ｃａ（ＯＨ）$_2$、Ｍｇ（ＯＨ）$_2$、Ｂａ（ＯＨ）$_2$、Ｓｒ（ＯＨ）$_2$、ＣａＯ、Al_2O_3、及び$Zr(HPO_4)_2$が挙げられるが、これらに限定されない。他の実施形態では、複合触媒はゼオライト及びベントナイト粘土共触媒である。固体無機共触媒の総量は複合触媒％の０重量％～９０重量％である。

【００６９】

解重合触媒は、バッチ処理された供給物流の重量の２０％以下の量で存在する。あるいは、解重合触媒の量は、バッチ処理された供給物流の重量の０重量％超～５重量％である。別の代替例では、解重合触媒は、バッチ処理された供給物流の２重量％又は２．５重量％の量で存在する。いくつかの実施形態では、解重合触媒の量は、バッチ処理された供給物流の１０～１５重量％にある。

【００７０】

処理されたポリオレフィン流及び解重合触媒は、約２００℃～約６００℃の温度の解重合ユニットに供給される。あるいは、解重合ユニットの温度は、約２２５℃～約５００℃である。さらに別の代替例では、解重合ユニットの温度は、約２５０℃～約４５０℃、又は約４００℃である。処理されたポリオレフィン流は、流れを完全に解重合するのに必要な滞留時間のため、解重合ユニット内でバッチ処理することができる。各バッチの推定滞留時間は、解重合ユニットの熱伝達性に依存して約３０分～約１８０分となる。あるいは、推定滞留時間は約６０分である。

【００７１】

この前処理方法は、水溶液に強アルカリを加えても解重合触媒に影響を与えない。しかし、解重合触媒の能力を抑制する可能性がある非ポリオレフィン材料の存在を減らすことで、より低い反応温度を使用できるようになり、その結果、二酸化炭素の生成が少なくなり、プロセス全体がより効率的になる。したがって、本発明の方法で使用される解重合触媒の量は、前処理方法に限定されることなく、触媒の種類や活性、解重合ユニットの要求によって制限される。

【００７２】

これまでに記載された前処理方法は、単一のポリオレフィン成分又は任意の量のポリオレフィン成分混合物を含む材料を含む供給物流を処理するために使用することができる。供給物流中には、ポリエチレン（高密度及び低密度の両方）、ポリプロピレン、エチレン－プロピレンコポリマー、ポリブテン－１、ポリイソブテン、及びそれらのコポリマーを含むがこれらに限定されない任意のポリオレフィンが存在し得る。さらに、供給物流は特定の形態に限定されないので、フィルム、発泡体、テキスタイル、又は他の形状の材料を本願の方法で処理することができる。ポリオレフィンは、ポストコンシューマ廃棄物流、ポストインダストリアル廃棄物流、又はこれらの組合せを含む廃棄物流から得ることができる。

【００７３】

いくつかの実施形態では、供給物流は、解重合触媒中のゼオライト又は粘土の触媒活性を低下させる１つ又は複数の非ポリオレフィン成分をさらに含む。あるいは、供給物流は、ゼオライト又は粘土の触媒活性を低下させる分解生成物を生成する１種又は複数種の非ポリオレフィン成分をさらに含んでもよい。多くの化学物質がこのカテゴリーに属するが、非ポリオレフィンポリマーはポリオレフィン系供給物流、特に供給物流が廃棄物流である場合に最も存在する可能性が高い。特に、ポリアラミド、アクリレート、ナイロン、ポリウレタン、セルロース及びポリビニルポリマーなどの窒素又は高酸素含有量の非ポリオレフィン系ポリマーが供給物流中に存在していてもよい。これらのポリマーは通常廃棄物の現場で発見され、ポリオレフィンから完全に分離することは困難である。これらのポリマーの多くは、フルフラール、カプロラクタム、種々のアミン、フェノール及びエステルのようなゼオライト又は粘土の触媒能力を低下させる問題のある生成物に分解される。あるいは、窒素含有顔料などの非ポリオレフィン成分は、ポリオレフィン系廃棄物流中に存在し、ゼオライト又は粘土の触媒活性を低下させる可能性がある。

【００７４】

他の実施形態では、供給物流は、本明細書に記載の方法で処理される前に、非ポリオレフィン成分の最大４９重量％を有する。本明細書に記載の前処理方法の後、処理されたポリオレフィン供給物は少なくとも７５重量％のポリオレフィンであり、いくつかの実施形態では、少なくとも９５重量％のポリオレフィンである。

【００７５】

本明細書で開示される前処理方法は、以下の例に基づいて例示されている。これらの例は、添付の特許請求の範囲の実施形態を示すために含まれる。しかしながら、これらは例示的なものに過ぎず、本開示は、非ポリオレフィン成分を有するポリオレフィン系供給物と、有しないポリオレフィン系供給物との任意の組み合わせに広く適用することができる。当業者は、本明細書の開示の精神及び範囲から逸脱することなく、開示される特定の実施形態に多くの変更を加えても同様の結果を得ることができることを理解するはずである。以下の実施例は、決して、添付の特許請求の範囲を限定したり、定義したりするために読まれるべきではない。

実施例

【００７６】

種々のポリオレフィン系供給材料を、記載された方法に従って前処理、解重合、及び分析し、解重合温度を低下させる前処理方法の能力を評価した。

【００７７】

特に明記されていない限り、解重合ユニットは熱重量分析（ＴＧＡ）装置である。ＴＧＡ熱分解反応では、均一サンプルをＭｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ　ＴＧＡ／ＤＳＣ３＋（Ｍｅｔｔｌｅｒ　Ｔｏｌｅｄｏ、オハイオ州コロンバス）で、窒素下、１０Ｋ／ｍｉｎで解重合温度４００℃まで加熱し、１時間保持した。特定温度における解重合半減期は、質量損失５０％を達成するのに必要な時間として定義され、その値が６０分未満であれば直接記録されるか、又は一次分解速度論の仮定の下で$t_{1/2}=0.693/k$と決定される。ここでｋは、Ｌｎ（C_0/C）を用いてタイムチャートに対してグラフ化された１次速度定数である。

【００７８】
解重合半減期は、大規模な解重合ユニットに必要な滞留時間と関係がある。半減期が短いほど、解重合ユニットにおけるポリマー供給バッチの滞留時間が短くなり、解重合速度ｋが速くなる。
実施例１
【００７９】
ポストコンシューマポリオレフィン廃棄物の解重合は、ポリオレフィンのみを含む供給物流を得ることができず、複雑になっていた。廃棄物が埋立地やリサイクルセンターで複数の分離ステップを経ても、廃棄物供給物中に非ポリオレフィン材料の一部が残存する可能性がある。特に非ポリオレフィンポリマーは、ゼオライトなどのポリオレフィンの解重合に一般的に使用される触媒を妨げる可能性がある。アラミド、アクリレート、ポリウレタン、セルロース、ポリビニルポリマーなど、窒素や酸素を多く含むポリマーは、ゼオライトの触媒能力を「毒」することが知られている。
【００８０】
ここまで述べた前処理プロセスは、評価のために廃棄物供給物１を使用している。廃棄物供給物１は、８２重量％のポリオレフィンと、１８重量の非ポリオレフィン材料を有するポストコンシューマ混合物である。前処理プロセスは、ゼオライト系複合触媒の選択を使用した熱解重合の前に廃棄物供給物１に適用され、非ポリオレフィン成分を除去する能力を評価するその他のテストが行われた。
【００８１】
本実施例では、中性ｐＨとアルカリ性ｐＨの２種類の異なる前処理液を使用した。中性ｐＨの前処理液を用いた前処理プロセスでは、水で満たされた容器内に廃棄物供給物１のバッチを懸濁して撹拌した。３時間後、「処理された」材料を溶液の表面から除去し、追加の洗浄ステップを行わずに６０℃で一晩乾燥された。
【００８２】
アルカリ性ｐＨ前処理液による前処理プロセスでは、１リットルの水で満たされた容器に廃棄物供給物１（２１３．５ｇ）を懸濁した。撹拌スラリー（ｐＨ～１２）に、周囲温度で水酸化カルシウム（$Ca(OH)_2$）（３０ｇ）をゆっくりと加えた後、８０℃で３時間加熱した。３時間後、「処理された」材料を溶液の表面から除去し、追加の洗浄ステップを行わずに６０℃で一晩乾燥させた。乾燥後、処理された供給物５ｇを分析し、以下のように解重合した。
【００８３】
処理された供給物を、複合触媒の存在下、ＴＧＡ中で解重合した。表１に、両方のプロセスからの処理済み供給物と未処理の廃棄物供給物１の熱分解重合結果を示す。

【表２】

表１：廃棄物供給物１のＴＧＡにおける４００℃解重合半減期				
組成物番号	前処理液	複合触媒		解重合時間$_{1/2}$（ｍｉｎ）
		ゼオライト（０．２５ｇ）	共触媒（０．５ｇ）	
比較例１	未処理	なし	なし	１０８．３
比較例２	未処理	β	なし	１０５
１	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	β	なし	１．３
比較例３	未処理	ＺＳＭ－５	なし	６１．９
比較例４	未処理	ＺＳＭ－５	Ｚｒ（HPO_4）$_2$	５３．７
比較例５	未処理	ＺＳＭ－５	Ｃａ（ＯＨ）$_2$	４９．５
２	H_2O	ＺＳＭ－５	なし	４０．１
３	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	ＺＳＭ－５	なし	４０．８
４	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	ＺＳＭ－５	Ｚｒ（HPO_4）$_2$	１４．１
５	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	ＺＳＭ－５	Ｃａ（ＯＨ）$_2$	１８．７
６	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	ＺＳＭ－５	Al_2O_3	２８．５
βＣＰ８１１Ｅ－７５ ＺＳＭ－５＝ＣＢＶ３０１４Ｈ				

【００８４】

表１の結果から、前処理溶液にかかわらず、未処理の廃棄物供給物１に比べて、廃棄物供給物１の前処理が解重合半減期を短縮することができることが示された。この改善は、廃棄物供給物１からのより重い非ポリオレフィン材料の除去によるものであり、これはβアルカリ複合触媒の存在下で解重合された組成物で顕著に示される。

【００８５】

複合触媒なしの未処理廃棄物供給物１の解重合半減期は約１０８分であった（比較例１）。未処理廃棄物供給物１にβ－アルカリ複合触媒を加えることにより、解重合半減期を約３分短縮することができる。しかし廃棄物供給物１をアルカリ性溶液で前処理すると、比較例１で約１０８分であった解重合半減期が、組成物１で約１．３分と９８％以上短縮された。

【００８６】

ＺＳＭ－５系触媒を用いた場合も、同様に解重合半減期の減少が見られた。ＺＳＭ－５ゼオライトのみを有する複合触媒を添加すると、解重合半減期を最大５４％（比較例５）減少させた。しかし、廃棄物供給物１を前処理すると、解重合半減期がさらに短縮された。表１に示すように、中性ｐＨ又はアルカリ性ｐＨの前処理溶液とＺＳＭ－５系触媒を使用すると、解重合半減期は約６３％短縮され、組成物２では、１０８．３分から４０．１分に、組成物３では４０．８分に短縮された。複合触媒に無機共触媒を添加した組成物では、解重合半減期の更なる改善が観察された。

【００８７】

したがって、中性ｐＨ及びアルカリ性ｐＨの両方を使用して、供給物流中の重い非ポリオレフィン材料の量を減少させることにより、解重合反応を改善することができた。さ

らに、たとえ洗浄工程が利用されなかったとしても、どちらの前処理溶液も複合触媒を抑制しなかった。

【００８８】

未処理と処理済み廃棄物供給物１の違いをさらに評価するために、固形残留物の量を測定した。熱解重合中、ポリオレフィンはほとんどが液体生成物に変換され、無機材料は固体として残った。したがって、固体残留物の量は、供給物中の非ポリオレフィン材料の量の推定値を提供する。

【００８９】

この分析では、５ｇの廃棄物供給物１（処理済み又は未処理）を石英製の熱分解管に入れ、炉内で炉設定値７００℃まで１０℃／分で加熱した。N_2又は５％O_2／N_2ガスを用いて、石英製熱分解管内の内容物を１５ｓｃｃｍの流速で底部からパージした。凝縮性生成物を、乾燥CO_2で冷却されたヒックマントラップに回収した。液体の収集の最初の兆候が観察されたときの反応混合物の温度を、石英熱分解管の底に配置された熱電対で測定した。この固体残留物分析の結果を表２に示す。

【表３】

表２：固体残留物

組成物番号＊	前処理液	固体残留物（％）	液体収率（％）	液体窒素（ｐｐｍ）
比較例６	未処理	１６	４５	９６
７	H_2O＋Ｃａ（ＯＨ）$_2$	４	６４	２９

＊組成物に触媒が添加されていない。

【００９０】

表２の結果は、前処理プロセスにより非ポリオレフィン材料が効果的に除去されたことを示している。固体残留物の量は７５％減少し、液体収率は４２％増加した。さらに、液体製品中の窒素量は前処理プロセス後に大幅に減少し、非ポリオレフィン材料の削減を意味する。

【００９１】

固形残留物に加えて、コークスの生成及び灰分の生成も測定された。解重合反応中に存在する無機材料によって灰が生成されるため、蓄積した灰を除去するために解重合ユニットをオフラインにする必要がある。結果を表３に示す。

【表４】

表３：コークスと灰の生成			
組成物番号	前処理液	コークスと灰分（%）	灰分（%）
比較例２	未処理	１７	１３
１	H_2O＋Ca（OH）$_2$	３．２	２．２
複合触媒は０．２５ｇのβゼオライト$CP811E-75$であった。			

【００９２】

廃棄物供給物１を前処理すると、比較例２と組成物１との間でコークスと灰の合計生成量が約８１％減少した。灰の形成自体は８３％以上減少した。現在記載されている前処理方法は、灰（反応器内に存在する無機材料から形成される）を減少させるだけでなく、コークスの形成も減少させた。

実施例２

【００９３】

前処理方法は、廃棄物供給物２にも適用された。この実施例では、２０％ＮａＯＨ水溶液である前処理液と、実施例１に記載のＣａ（ＯＨ）$_2$前処理液とを比較した。

【００９４】

ＮａＯＨ前処理液を用いた前処理プロセスでは、廃棄物供給物２のバッチを、２０％ＮａＯＨ溶液（ｐＨ＞１４）を充填した容器に懸濁し、８０℃で３時間撹拌した。３時間後、「処理された」材料を溶液の表面から除去され、追加の洗浄ステップを行わずに６０℃で一晩乾燥した。

【００９５】

次いで、複合触媒の存在下、ＴＧＡ中で処理済み供給物と未処理の廃供給物２とを解重合した。廃棄物供給物２の結果を表４に示す。

【表５】

表４：廃棄物供給物２のＴＧＡにおける４００℃での解重合半減期				
組成物番号	前処理液	複合触媒		解重合時間$_{1/2}$（ｍｉｎ）
		ゼオライト（０．２５ｇ）	共触媒（０．２５ｇ）	
比較例８	未処理	なし	なし	５５．９
比較例９	未処理	Ｈ－ＵＳＹ	なし	１５．４
８	H_2O＋Ca（OH）$_2$	Ｈ－ＵＳＹ	なし	６．５
９	H_2O＋ＮａＯＨ	Ｈ－ＵＳＹ	なし	５．０
Ｈ－ＵＳＹ＝ＳＦＧ－１				

【００９６】

実施例１の結果と同様に、前処理プロセスにより、解重合半減期が５０％以上短縮された。また、前処理液に使用されるアルカリを変更しても、解重合プロセスに悪影響を及ぼすことはない。

【００９７】

上記の実施例は、ここで説明されている前処理プロセスが、より省エネルギー（したがって、より費用対効果の高い）解重合プロセスを促進することを示している。中性ｐＨとアルカリ性ｐＨの前処理溶液の両方を使用して、供給物流中のより重い非ポリオレフィン材料の量を減らすことで解重合反応を改善できた。さらに、たとえ洗浄工程が利用されなかったとしても、どちらの前処理溶液も複合触媒を抑制しなかった。前処理プロセスにより、解重合中の固体残留物の形成、コークスの形成、及び灰の生成も減少した。これらの結果から、前処理プロセスは、プロセス収率を向上させるだけでなく、解重合サイクルを延長することを示した。

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

REVISED VERSION

International application No
PCT/EP2022/069030

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C08J11/10 C08J11/12 C08J11/14 C08J11/16
ADD.

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EZE WILSON UZOCHUKWU ET AL: "The effect of Kankara zeolite-Y-based catalyst on some physical properties of liquid fuel from mixed waste plastics (MWPs) pyrolysis", POLYMER BULLETIN, SPRINGER, HEIDELBERG, DE, vol. 77, no. 3, 11 May 2019 (2019-05-11), pages 1399-1415, XP037008790, ISSN: 0170-0839, DOI: 10.1007/S00289-019-02806-Y [retrieved on 2019-05-11] page 1400 - page 1401 bottom middle; page 1405 just above Table 1; page 1404 below `Mixed waste plastics (MWPs); page 1406 -/--	1-20

[x] Further documents are listed in the continuation of Box C.

[x] See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"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

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited 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 other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 October 2022	11/01/2024

Name and mailing address of the ISA/	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Mooibroek, Tiddo

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2022/069030

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	table 2 page 1401, line 13 - line 17 page 1401, line 33 page 1402 page 1404 -----	
X	AL-SALEM S M ET AL: "Recycling and recovery routes of plastic solid waste (PSW): A review", WASTE MANAGEMENT, ELSEVIER, NEW YORK, NY, US, vol. 29, no. 10, 1 October 2009 (2009-10-01), pages 2625-2643, XP026437374, ISSN: 0956-053X [retrieved on 2009-07-03] left column just above Table 1; page 2629 right column; page 2629, line 4 - line 10 bottom right to top left; first part of section 4.2.4 and last part of section 5.3; page 2628 - page 2629 last part of section 5.3 -----	2-4, 10-20
X	US 5 266 124 A (AL-JUMAH KUSAY B [US] ET AL) 30 November 1993 (1993-11-30) see column 2, line 21 claim 1 column 2, lines 54-58 column 2, lines 59-63 claim 21 claim 16 example 1 column 3, lines 44-45 column 3, lines 47-50 -----	2-4, 10-20

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (April 2005)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2022/069030

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5266124 A	30-11-1993	AU 3227993 A	28-06-1993
		EP 0614403 A1	14-09-1994
		JP 3373513 B2	04-02-2003
		JP H07505173 A	08-06-1995
		US 5266124 A	30-11-1993
		US RE36389 E	16-11-1999
		WO 9310916 A1	10-06-1993

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (April 2005)

フロントページの続き

MK,MT,NL,NO,PL,PT,RO,RS,SE,SI,SK,SM,TR),OA(BF,BJ,CF,CG,CI,CM,GA,GN,GQ,GW,KM,ML,MR,NE,SN,TD,TG),AE,AG,AL,AM,AO,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BH,BN,BR,BW,BY,BZ,CA,CH,CL,CN,CO,CR,CU,CV,CZ,DE,DJ,DK,DM,DO,DZ,EC,EE,EG,ES,FI,GB,GD,GE,GH,GM,GT,HN,HR,HU,ID,IL,IN,IQ,IR,IS,IT,JM,JO,JP,KE,KG,KH,KN,KP,KR,KW,KZ,LA,LC,LK,LR,LS,LU,LY,MA,MD,ME,MG,MK,MN,MW,MX,MY,MZ,NA,NG,NI,NO,NZ,OM,PA,PE,PG,PH,PL,PT,QA,RO,RS,RU,RW,SA,SC,SD,SE,SG,SK,SL,ST,SV,SY,TH,TJ,TM,TN,TR,TT,TZ,UA,UG,US,UZ,VC,VN,WS,ZA,ZM,ZW

弁理士　長山 弘典

(72)発明者　ナギー，サンドール
アメリカ合衆国，テキサス州 ７７０１０，ヒューストン，スイート ３００，１２２１ マッキニー ストリート，ライオンデルバセル アイピー リーガル デパートメント内

(72)発明者　ブリタ，ディエゴ
イタリア共和国，４４１２２ フェラーラ，１２，ピアッツァーレ グイド ドネガーニ，バーゼル・ポリオレフィン・イタリア・ソチエタ・ア・レスポンサビリタ・リミタータ内

(72)発明者　スミス，クリストファー ディー．
アメリカ合衆国，テキサス州 ７７０１０，ヒューストン，スイート ３００，１２２１ マッキニー ストリート，ライオンデルバセル アイピー リーガル デパートメント内

(72)発明者　ヒープス，ディビッド エー．
アメリカ合衆国，テキサス州 ７７０１０，ヒューストン，スイート ３００，１２２１ マッキニー ストリート，ライオンデルバセル アイピー リーガル デパートメント内

(72)発明者　ホワイト，ダニエル エフ．
アメリカ合衆国，テキサス州 ７７０１０，ヒューストン，スイート ３００，１２２１ マッキニー ストリート，ライオンデルバセル アイピー リーガル デパートメント内

(72)発明者　ラマージ，ディビッド エル．
アメリカ合衆国，テキサス州 ７７０１０，ヒューストン，スイート ３００，１２２１ マッキニー ストリート，ライオンデルバセル アイピー リーガル デパートメント内

Ｆターム（参考）　4F401　AA08 BA06 CA03 CA22 CA67 CA70 CB01 CB14 DA12 EA04
EA07 EA08 EA10 EA11 EA77 FA01Z FA02Z FA06Z FA07Z