

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
B29B 17/00
C10M175/00 C10M175/02



[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98813003.3

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101747C

[22] 申请日 1998.12.4 [21] 申请号 98813003.3
[30] 优先权
[32] 1997.12.5 [33] HU [31] P9702362
[32] 1998.5.12 [33] HU [31] P9702362
[86] 国际申请 PCT/HU98/00100 1998.12.4
[87] 国际公布 WO99/29481 英 1999.6.17
[85] 进入国家阶段日期 2000.7.7
[71] 专利权人 TVK – 生态中心责任有限公司
地址 匈牙利欧兹德
[72] 发明人 T·斯泽克勒
[56] 参考文献
DE2311797 1973.10.18
EP578500 1994.01.12
JP07205151 1995.08.08
审查员 崔 震

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商
标事务所
代理人 黄泽雄

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 混合塑料废弃物的转变工艺
[57] 摘要

本发明涉及在矿物油存在下通过对初始材料混合物进行机械处理来转换混合塑料废弃物。其中本发明的主旨在于将含有约 20wt. % 的软化点低于 150℃ 的低密度聚乙烯的碎塑料废弃物在油介质中，在施加强混合 – 模塑作用且温度为 150 – 250℃ 之间的设备中，在强混合下进行热处理，直到形成准均相，液相或熔融相的沥青状材料，然后分离所得的沥青状材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1. 借助热处理和机械混合转变碎混合塑料废弃物的工艺，其特征为，在按塑料废弃物量计算为至少 20wt%的软化点低于 150℃的低密度聚乙烯和按塑料废弃物量计为 5-40wt%的露天闪点高于 220℃的矿物油存在下在搅拌混合设备中加热混合塑料废弃物到 150℃ - 250℃，加热的同时，向混合物施加强破碎和剪切力并保持设备中强热和机械处理的周期，直到混合机的能量输入速率和团料温度变稳定以及塑料混合物发生降解，从而形成有沥青状外观的准均相的液相或熔融相材料。

2. 按权利要求 1 的工艺，其特征为，逐渐加热初始混合物到为 150 - 250℃的强热处理温度。

3. 按权利要求 1 的工艺，其特征为，使用的低密度聚乙烯废弃物是已经进行过成型和使用的聚乙烯。

4. 按权利要求 3 的工艺，其特征为，使用的低密度聚乙烯废弃物是低密度聚乙烯膜。

混合塑料废弃物的转变工艺

本发明涉及一种将混合塑料废弃物转变为工业可用的均匀产品的工艺。

众所周知，大量生产的终产品中只有一小部分塑料在使用后回收用于工业。这个再生过程主要包括那些易于识别，因而易于从废弃物中分离出来，清洗后直接利用或加工成再造粒材料形式的塑料制品(例如瓶，罐等)。混合塑料废弃物的再利用大部分还未解决，其主要原因如下：人们选择收集的废弃物中主要是四种或五种通用塑料，但是，它们的存在形式很多。因而不能用简单的方法将它们从废弃物中分离出来，即使在利用前产品的外观也因种类不同而有很大差异，在磨损后就变得更加复杂。

商业上广泛采用的对简单包装材料的再生是相对来说好解决的工作，但是这一方面需要的成本高，另一方面效率性要求的提高需要一定程度的标准化，而这在实际的市场环境下不能解决。

再生和再利用的另一个困难还有在塑料制品(产品)使用期间的老化问题，当它们的物理-化学状态因机械、热或其它原因而变化时，与原来相比，它们的颜色，机械和化学性能也因此根据老化的程度而发生严重的改变。

再生的主要问题是首先在使用期间，然后是废弃物加工过程中，塑料会被其它材料(外部材料)污染，它们或者进入废弃物，或者粘到废弃物的表面。这些污染物的范围特别广，从食物残渣到油类和化学残余物，粉末，金属残余物等，也就是它具有有机或无机的特征。

塑料主要是单独或和其它废弃物一起处理或燃烧。

一种相对较简单的利用混合塑料废弃物的方式是将其清洗后不分离就造粒，然后应用现有的塑料加工技术进行一起熔融成型。这种加工的产品在一些领域用于取代木材(栅栏，长凳等)，但是，它们只能

被染成深色来生产，且只能在有限范围内销售。再生产品的质量很大程度上取决于原材料的组成，因此，不可能利用限定组成的混合物。考虑到这些原材料的非均相状态，无法预知或标准化产品的机械性能。因而“人造木材”产品只有边际重要性，不能考虑将它作为塑料废弃物利用的重要方面。

DOS 2 311 797 描述了基于耐热的填充材料和热塑性粘合材料生产固体制品涂层的工艺，该工艺包括将有合适颗粒尺寸的耐热填充材料加热到低于热塑性塑料分解温度的温度，进一步地热塑性塑料与加热的填充材料机械混合，需要时加入增塑剂，最后团料在热状态成型。该工艺涉及生产二代塑料制品，但仅适用于有限的用途。

除了上述困难之外，塑料废弃物的再生过程没有经过分离或者直接从熔体中将终产物模塑成型也存在着问题，正如所熟知的，大部分塑料即使在熔融状态也不是相容的均相的混合物，因此，所生产的产品力学性能任意变化。为解决这个问题，EP 0 578 500 中描述了将高密度聚乙烯粒子悬浮在低密度聚乙烯基体中，然后模塑成板材。加入矿物油实现了，尽管表观密度有相当大的差别，但是通过模塑和其它处理得到的复合产品不分解。这个方法只适合两种聚乙烯混合物的加工，且模塑和冷却过程都要高度注意保持其粘结性。

要求主要通过特殊的机械加工工艺消除含有一般塑料类型的混合塑料废弃物的非均相状态，使得此产品用于这方面。根据例如专利 US 5,468,431，混合物分成两部分，使得两组材料分别是均相的，那么一组材料的比表面增加时就结合进入另一组材料作为介质。这种方法制备的复合物是准均相的，但是这种方法对原材料和污染物的组成非常敏感，因此，纯材料不经过预选或前处理不能使用。因为这种情况，此工艺不经济。

按照专利 US 5,030,662，试图通过反应性添加剂来解决混合物的非均相状态，但是，产品的质量比由纯材料得到的差得多。根据匈牙利专利 HU 204,461，试图将两步结合来解决这个问题。第一步操作中，用 500—5000N 的剪切力在软化温度范围内活化混合塑料废弃物，在分

子末端通过分解断裂形成的反应点用 Ziegler 型催化剂聚合。这个工艺的缺点是有机铝化合物有自燃性使得工艺成本高。此外，催化剂会被污染物，主要是混合废弃物的湿气分解而失效。

匈牙利专利 HU 204,461 的引言部分中还介绍了许多其它种已知的塑料加工技术。出于最初目的对混合塑料废弃物进行再生是昂贵的，实际上没有高选择性的分离也无法解决此问题。

一种混合塑料废弃物的不同的利用方式是再次制备一种矿物油工业的产品，也就是从一种要求来源于矿物油的原料制备化学工业或能源工业的原料。根据 DE 4,311,034，从塑料废弃物制备液体燃料或化学工业的基本材料。这个工艺的主要内容是以油为反应介质制备气相和液相的解聚产品，这些产品独自加工。焦油状的残余物通过部分氢化后再次利用。这个工艺要求 $250^{\circ}\text{C} \sim 450^{\circ}\text{C}$ 的温度和合适的压力，反应时间为 0.55 小时。显然，虽然通过在矿物油加工中使用的这种工艺可制备比上述低质量的二次塑料产品更容易，更普遍使用的产品，但是，当适应实际中很宽限度的不同组成的废弃物时，产品组分的组成和数量比都会不稳定。既然产品的数量依次低于工艺的能源和资金成本，这种复杂工艺的能效差。另一个困难是，用作反应介质的矿物油和废弃物的比大约为 1:1，因此，大量的油应该保持在技术周期内。

根据 DE 3,037,829 的工艺有类似的目标。在这个工艺中，在蒽油，焦油或具有相似低挥发性的液体中加热聚烯烃和过量 300% 的聚苯乙烯的混合物后，得到了烯烃和苯的均相产物。此工艺的残余物也用作相似于初始的焦油的目的。此工艺的缺点是加工大量高沸点的芳香族材料，因此，反应混合物通常为避免高温而应保持在加压状态。这种情况下产品的成本和价值比也较高。

日本公开 No. H0 7-205051 (申请号 H0 5-354767, 提交日:1993 年 12 月 24 日) 是关于干法再生橡胶的工艺，其中细粉末的废橡胶在密封罐中加热，加入 5-30wt% 由芳烃油、石脑油 (naphtame oil) 和石蜡油形成的操作油、5-20wt% 无机填料、5-20wt% 松香和 1-10wt% 沸石，将橡胶粒子加工得到再生橡胶。然而在复合油存在下的回收橡胶是与

回收塑料不同的技术领域。

本发明的目的是借助于经济的加工工艺再利用混合的塑料废弃物，以制备具有新性能的产品，此产品不同于迄今为止存在的那些产品，具有在广泛领域的用途。

本发明涉及一种借助热处理和机械混合转变碎混合塑料废弃物的工艺，其特征为，在按塑料废弃物量计算为至少 20wt% 的软化点低于 150℃ 的低密度聚乙烯和按塑料废弃物量计为 5-40wt% 的露天闪点高于 220℃ 的矿物油存在下在搅拌混合设备中加热混合塑料废弃物到 150℃ - 250℃，加热的同时，向混合物施加强破碎和剪切力并保持设备中强热和机械处理的周期，直到混合机的能量输入速率和团料温度变稳定以及塑料混合物发生降解，从而形成有沥青状外观的准均相的液相成熔融相材料。

逐步升高初始材料混合物的温度至调整到 150-250℃ 的强热处理的温度。

使用的低密度聚乙烯废弃物是低密度聚乙烯膜，优选已经成型和使用过。

混合设备优选带有 Werner-Pfleiderer 型 (Werner-Pfleiderer 是商标) 尖头辊的多区混合挤出机或“多向切割的变换混合”的转换型设备。但是也可使用与连续运转的挤出机联合的 Banbury 密炼机 (Banbury 是商标)。如果需要，通常将具有高于 100℃ 的软化点的粒料根据要求在 Prall (商标) 型或其它型研磨机中研磨，直到所得粒子尺寸小于 10mm。所得的粒料的形状不是球形而是树枝状的。

完成本发明工艺的过程中，由各种塑料混合物组成的混合塑料废弃物以热处理的最高温度低于混合物的热分解温度的方式进行热处理。

热处理效应下发生的分解和分解的起始温度一方面取决于混合物的化学组成和结构，另一方面取决于单独一种塑料的生产过程中产生的缺陷，并伴随着使用过程中发生的由机械，化学或光化学影响而导致的分子破坏。初始塑料混合物中至少 20wt.% 应是由低软化点的塑料

废弃物组成，它们已经受了产品成型和使用。这些材料会预降解，分别产生反应性自由基或离子分子点，和本工艺中对混合塑料废弃物转换来说必要的支化和双键，因此，它在低温下可导致进一步降解。所用的初始材料的添加剂也可看作是降解引发剂，但是同时也分别形成了初始反应的熔体或液相。低密度聚乙烯膜或任何其它形式的低密度聚乙烯都可用作这种添加剂。

最初，混合塑料废弃物是一种具有低热导率的切碎或磨碎的塑料粒子的松散堆积。加入一种矿物油，例如低挥发性和露天闪点至少为200℃的废油来促进进一步加工和均化，改善混合性，得到胶状的加工材料。添加的油或者与废弃物混合，或者单独加入设备中。优选油的闪点超过工艺的最高温度。占初始材料混合物的5—6wt.%的油将材料

润湿以改善它的粘性和传热性，也就是说从低软化点的粒子形成熔体相。整个初始材料混合物的反应在熔体相中开始，和未达到软化点而“熔化”的其它部分材料均化。所用的油类添加剂的量由初始材料混合物的吸油能力大小来确定。在所给的加工条件下，油类添加剂会发生类似于塑料材料的小部分热氧化降解。

经验表明，油类添加剂的量可以为 15—25wt. %，优选 5—10wt. %，这里软化效应已成为主要因素。油类添加剂的材料质量不是关键，因为就可在考虑之中的油而言，粘性和传热性几乎是相同的；重要的是保持闪点的下限。本发明工艺的关键条件是控制热处理的温度值；下限至少为 115℃，无论如何不能高于 250℃。低于 115℃ 时反应的初始速度不合适，即使在有油类添加剂的情况下由软化开始的均相的形成特别慢。高于 250℃ 时，开始热分解并放出气体，形成有毒的分解产物。

除了调节初始材料混合物的组成以外，从反应的进程来看，热处理的时间，油类添加剂的加入，强烈的机械混合和模塑成型也是必不可少的。熔体在反应进程中应当保持恒定的搅拌，因为搅拌和混合会导致粘团的降解。搅拌和混合不会产生能单独通过消除聚合物的键能而引起严重的链断裂的高剪切应力；但是，它能大幅度提高化学引发反应的速率，大大促进聚合过程中分子间的链转移反应，同时产生机械降解。

通过在加工过程中混合熔融介质中的材料混合物，所剩的高软化点的材料粒子转变为微胶粒子，它们可以在低软化点的分散介质中再次均匀细分。通过增加降解程度可加速此工艺，但是这只是一程度上的促进，由此从塑料混合物中形成了高分散度的稳定的胶状物质。

执行本工艺过程中，工艺开始时，搅拌混合设备应加热至所述温度，初始的塑料混合物应磨碎至设备在加热时间内可以搅动。设备中充满了材料且部分熔融后，它会施加对形成胶状材料体系很必要的很大的剪切力。

用本发明的工艺从混合塑料废弃物转变而来的胶状体系与沥青或

柏油相似，源于考虑到流变性和许多其它角度，因为沥青是一种胶体，其中沥青烯微胶分散粒子在油类介质中分裂，胶状体系用所谓的石油树脂稳定。

本工艺的结果是，在所得的终产物中，油和低软化点的塑料材料起油类分散介质的作用；高软化点的材料起沥青的作用；降解产物和非热塑性树脂以及废弃物的粉尘状污染物起稳定剂作用。从前面所述得出结论，所给废弃物的组成和污染决定了转换任意组成的塑料废弃物以在给定条件下制备沥青状材料所要求的技术参数。

沥青状材料的物理条件的稳定性可能因此解释为，来自不同材料的反应分子能彼此反应，由此分别同时进行降解，聚合或共聚，这促使在很细小的粒子表面形成了一个过渡层。

使用本发明的工艺，在每种情况下都可从不同塑料的混合物中得到沥青状材料，因此，作为过渡态的胶体状态在塑料混合物的加工过程中总是发生自由基热分解。当然，产品的软化点，可塑性和其它性能取决于引入的物质和所用的技术参数。在宏观和微观上均相的团料中的粒子均相化。产品的黑色和深色也表明塑料混合物已降解，同时氢含量下降。和传统的沥青相比，这个“合成”沥青的工艺还有更多有利的性能，积极推动了它们的实际应用。首先应提到的事实是，该产品没有许多导致有毒排放的组分，例如它们的加热和焚烧不会导致与含硫化合物或来自致癌的多芳烃物质有关的排放。该产品的技术性能在许多领域是优选的，例如，它没有冷流性，因此是一种理想的填缝料材料。

执行本发明的工艺可在设备中采取间歇方式或连续方式。重要的是，混合强度除了维持运转周期和温度外，还应当足够用于分散作用。间歇地执行本操作时可观察到，混合物的介质阻力在开始时增加很大，这种情况持续到部分熔融或软化的粒子分散占主要部分时为止。几分钟后，团料的介质阻力下降，然后一方面从机器的能量输入速率的稳定而建立稳定，另一方面从团料温度的稳定而建立稳定。所得产品的性能也变得稳定；没有观察到其它更重要的变化。因此，执行本

发明的工艺时采取的方式是，将混合物混合直到混合机的能量输入速率和团料的温度都变得稳定。

执行本发明的工艺可以通过几种已知的用于塑料加工的搅拌-混合(模塑)设备；最优选使用含有强剪切和断裂叶片和表面的机器，它能解决难相容的废弃物碎片的压缩和剪切问题，还能强烈搅拌起分散介质作用的熔体或油，但是它也能磨碎硬的非热塑性树脂或附加材料的污染物。

本发明工艺的另一个优点是，除了特殊情况(例如，许多金属污染物，许多无机污染物，比粘附的油量多得多的油等)之外，可以忽略来自商业或工业的塑料废弃物的高成本的洗涤和预洗涤。

实际中执行本工艺的例子见下面的实施例。但是本发明工艺的使用范围要宽得多，因此保护的范围不限于这些实施例。

实施例 1

来自人类挑选收集的废弃物中的粗预磨废弃物(最大粒径是 5—15cm)在带叶片的切碎机中精细磨碎，这样可使粒径小于 10cm。废弃物混合物的组成如下(以 wt. %表示)

低密度聚乙烯	47%
高密度聚乙烯	24%
聚丙烯	13%
聚苯乙烯	8%
PVC	5%
不可识材料	3%

固体材料和 27wt. %的露天闪点高于 230℃的用于制备各种润滑油和工业用油的未化合的矿物油，即所谓的基本油搅拌。搅拌时油均匀地涂在废弃物粒料的表面。这种状态下，混合物易处理，贮存，并通过螺旋进料器加入反应器中。

混合物分批加入预热的双螺杆混合-模塑反应器中，这样的进料应持续 5 分钟。反应器的形状是，在它内部离光滑筒体为筒体半径的 10% 的高度处伸出套齿，其从侧面看的横截面是梯形。安排在一个筒体上

的一套齿嵌入位于另一个筒体的两套齿之间的光滑空腔，因而在筒体旋转时，将材料压缩至另一筒体的光滑套的边缘时施加磨碎作用的齿边缘和整套齿施加混合作用。由于齿不彼此接触，设备即使在相对大片的情况下也不会断裂，但是齿的边缘能沿着边缘剪切软的或较硬的材料。材料加入后完成 8 分钟的混合，然后在材料转变为均匀的浆状物后打开下口卸料。材料具有均匀的黑色，良好的机械和粘结性；它是沥青状的产品。

实施例 2

加工来自收集的混合废弃物的材料混合物，其中易识别的有用过的包装材料(塑料薄膜，袋子，塑料眼镜)，电缆涂层残余，硬塑料盖等。将此材料进行两相(两步)磨碎(研磨和撕裂)，得到粒径为 0.1-5mm 的集中的磨碎粒料。接下去分析确定此粒料的组成如下(用 wt.%表示)

低密度聚乙烯	55%
高密度聚乙烯	8%
聚酰胺	7%
PVC	8%
聚苯乙烯	4%
聚氨酯	6%
聚丙烯	5%
不可识材料	6%

将此材料进行类似于实施例 1 所述的处理，不同的是，加入 19wt.% 的来自汽车的且不含挥发物质的润滑油(所谓“废的”用过的油)。

本操作在总容积为 7 升的双螺杆连续挤出机中进行，在 4 分钟预处理后，材料到达机器的 190℃ 的混合空间，在此停留 6 分钟，然后通过设备的卸料口引入连续运转的造粒机中。

实施例 3

使用来自挑选的收集的废弃物且有下列组成(以 wt.%表示)的塑料混合物：

聚乙烯(LDPE 和 HDPE)	70%
------------------	-----

聚丙烯	15%
聚苯乙烯	5%
PVC	2%
其它	6%

此材料在带有叶片的切碎机中切碎成粒径为 2—5cm 的粒料, 然后和 15wt.% 的闪点高于 220℃ 的矿物油均匀混合。50kg 这种混合物加入预热至 140℃ 的 Banbury 型混合机中。此加料过程中, 机器的能耗迅速增加, 材料的温度升高到 195℃ ~ 205℃。机器在持续了 12 分钟的加料后, 在 3 分钟内达到最高温度。此后机器的能耗降低至约一半, 材料的温度降低至 185℃。混合在不变的条件下持续 1—2 分钟, 然后在稳定之后, 易流出的沥青状团料从机器中卸出, 引入具有水冷系统的造粒用切削头的挤出机中。

实施例 4

根据实施例 3 的工艺加工具有下列组成(以 wt.% 表示)的塑料混合物:

聚丙烯 12%

聚酰胺 0.4%

聚乙烯和污染物使总组成为 100%

所得团料的软化点初始值高于 100℃, 较好确定的软化点为 143℃。粒料在环境温度下的挤出机中磨成 0—2.5mm 的粒子。得到的磨过的材料粒子为树枝状的, 没有粘接在一起。