

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第6214754号
(P6214754)

(45) 発行日 平成29年10月18日(2017.10.18)

(24) 登録日 平成29年9月29日(2017.9.29)

(51) Int.Cl.

C08J 11/00 (2006.01)
C08G 63/89 (2006.01)

F 1

C08J 11/00
C08G 63/89

請求項の数 8 (全 12 頁)

| | |
|---------------|-------------------------------|
| (21) 出願番号 | 特願2016-504656 (P2016-504656) |
| (86) (22) 出願日 | 平成26年3月26日 (2014.3.26) |
| (65) 公表番号 | 特表2016-514748 (P2016-514748A) |
| (43) 公表日 | 平成28年5月23日 (2016.5.23) |
| (86) 國際出願番号 | PCT/EP2014/056053 |
| (87) 國際公開番号 | W02014/154745 |
| (87) 國際公開日 | 平成26年10月2日 (2014.10.2) |
| 審査請求日 | 平成29年3月24日 (2017.3.24) |
| (31) 優先権主張番号 | 13161194.9 |
| (32) 優先日 | 平成25年3月26日 (2013.3.26) |
| (33) 優先権主張国 | 欧洲特許庁 (EP) |
| (31) 優先権主張番号 | 13171754.8 |
| (32) 優先日 | 平成25年6月12日 (2013.6.12) |
| (33) 優先権主張国 | 欧洲特許庁 (EP) |

| | |
|-----------|---|
| (73) 特許権者 | 515267529 オクシノヴァ ゲゼルシャフト ミット ペシュレンクテル ハフツング O x x y n o v a G m b H ドイツ連邦共和国 シュタイアーベルク ボアステラー ヴェーク 50 B o r s t e l e r W e g 5 0 , D - 3 1 5 9 5 S t e y e r b e r g , G e r m a n y |
| (74) 代理人 | 100114890 弁理士 アインゼル・フェリックス=ライ ンハルト |
| (74) 代理人 | 100099483 弁理士 久野 琢也 |

早期審査対象出願

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 PETフレーク (破碎PET) を脱色するための方法及び装置

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

PETフレークの解重合前に前加工するための方法であって、前記方法が、以下：

- 接触容器(370)中で、抽出温度 T_{ext} 192 ~ T_{ext} 205 でのPETフレークとエチレングリコールとの接触、及び
- 使用済みのエチレングリコールの排出及び新鮮なエチレングリコールの添加によって、前記PETフレークから有機着色剤を抽出しあつそれと同時に前記PETフレークを脆化させる工程を含む前記方法において、前記抽出工程の前に、以下の化合物：

ポリエチレングリコール及び／又はエチレングリコール及び／又はトリエチレングリコール及び／又はテトラエチレングリコールの少なくとも1つを含む有機溶剤中に前処理容器中の前記PETフレークを浸漬させることにより前記PETフレークを前処理し、前処理した前記PETフレークを、前記前処理容器から排出して、前記接触容器(370)へと輸送することを特徴とする、前記方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、前記PETフレークが、以下の特性：

- 固有粘度 $I V < 0.20 d L / g$ 及び／又は
- $4000 g / mol M_n \sim 8000 g / mol$ のモル質量 M_n 、及び／又は
- 重合度 $P_n < 20$

のうち少なくとも1つを示したら抽出を停止する、前記方法。

10

20

【請求項 3】

請求項 1 又は 2 に記載の方法であって、前記方法がさらに、前記 P E T フレークを P E T 搬送方向で搬送し、かつそれと同時に前記 P E T フレークとエチレングリコールとを接触させることを含む、前記方法。

【請求項 4】

請求項 3 に記載の方法であって、前記抽出を、前記 P E T フレークと、前記 P E T 搬送方向に対するエチレングリコールの向流との接触により達成する、前記方法。

【請求項 5】

請求項 3 又は 4 に記載の方法であって、前記方法がさらに、前記 P E T フレークを接触容器としてのスクリューコンベヤ(370、500)中で搬送し、かつ前記スクリューコンベヤ中でエチレングリコールの向流を確立することによって、前記 P E T フレークから有機着色剤を抽出することを含む、前記方法。 10

【請求項 6】

請求項 1 から 5 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、前記方法が、エチレングリコール蒸気の凝縮からの熱伝達により前記 P E T フレークを加熱するために、前記 P E T フレーク及び / 又は前記接触容器及び / 又は前記接触容器中の液体エチレングリコールにエチレングリコール蒸気を供給することを含む、前記方法。

【請求項 7】

請求項 1 から 6 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、抽出温度 T_{ext} を、大気圧
 p_a ($\pm 200 \text{ hPa}$) で、 $195 \sim 200$ ($195 \quad T_{ext} \quad 200$) に設定する、前記方法。 20

【請求項 8】

請求項 1 から 7 までのいずれか 1 項に記載の方法であって、前記 P E T フレークを浸漬させている間の前記有機溶剤の温度 T_{pre} が、前記 P E T フレークのガラス転移温度 T_{gi} 以上でかつ前記 P E T フレークの融点 T_{melt} 以下 ($T_{gi} \quad T_{pre} \quad T_{melt}$) である、前記方法。

【発明の詳細な説明】**【技術分野】****【0001】**

本発明は、商業的に入手可能な使用済み P E T ボトルの破碎により得られる P E T フレークから着色剤を除去するための方法及び装置に関する。 30

【0002】

P E T は「ポリエチレンテレフタレート」又はより厳密には「ポリ(エチレンテレフタレート)」(C A S : 25038 - 59 - 9) の一般的略称である。P E T は熱可塑性ポリエステルであり、食品用容器や、例えば水、炭酸清涼飲料、ビール等のためのボトルに広範に利用されている。純 P E T は $380 \text{ nm} \sim 780 \text{ nm}$ の波長の可視光に対して透明であり、従って無色である。審美的理由から、また P E T ボトルにより扱われるべき液体が光に曝された場合の分解を避けるために、ボトルはしばしば有機着色剤及び / 又は顔料により着色されている。

【0003】

多量の使用済みボトルはリサイクルされるべきである。種々の化学的リサイクル技術が知られており、特に解糖、メタノリシス、加水分解及び鹹化が知られている。しかしながら、Petcore PETナレッジセンターによれば、こうした方法では P E T 供給流の脱色是不可能である (www.petcore.org/content/processing 02.05.2013)。

【0004】

E P 1153070B1 は、P E T とグリコール、例えばエチレングリコール(簡略的には「E G」)とを攪拌反応容器中で約 $150 \sim 300$ の温度でかつ $0.5 \sim 3.0$ bar の絶対圧で接触させることにより、P E T のオリゴマー及びモノマー、特にビス-(2-ヒドロキシエチル)テレフタレート(簡略的には「B H E T」、C A S : 959 - 26 - 2)を得ることを提案している。ジカルボン酸に対する E G の比は、全ジカルボン 50

酸単位に対して全グリコール単位が1超~5である。比較的低密度の不純物が反応容器中で異質な上層を形成し、かつ解糖反応混合物の残留物を含む下層から分離される。残留する非混和性不純物は、ろ過又はストレイニングにより除去される。

【0005】

P E Tボトルのリサイクルは、欧洲特許E P 1 4 3 7 3 7 7 B 1により取り組まれている。第一に、P E Tボトルは開梱され、スチールやアルミニウムの残留物が除去され、かつ前記ボトルは破碎される。次いで、非P E Tポリマーが選別及び浮沈分離により分離される。そのようにして得られたP E Tフレークは、1 7 5 ~ 1 9 0 度0 . 1 ~ 0 . 5 M PaでE Gに導入されることにより解重合され、それによりB H E Tが得られる。このB H E Tは後にエステル交換反応に供され、それにより粗ジメチルテレフタレート（簡略的には「DMT」、C A S : 1 2 0 - 6 1 - 6）及びE Gが形成される。DMT及びE Gは分離、精製され、再度モノマーとしてポリマー工業において使用されることができる。10

【0006】

E P 1 9 1 4 2 7 0は、P E T纖維において使用されている染料着色ポリエステル纖維からエチレングリコールを用いて染料抽出することにより着色剤を回収することを提案している。

【0007】

発明の概要

本発明は、従来技術のP E Tリサイクル方法は、高品質のリサイクル生成物を得るために透明なP E Tフレーク又は同色のP E Tフレークを必要とするものであり、すなわち色選別工程を含むものであるとの認識に基づく。20

【0008】

本発明により解決されるべき課題は、色選別を行わないP E Tフレークのリサイクルのための方法及び装置を提供することである。

【0009】

前記課題の解決は、独立請求項に記載されている。従属請求項は、本発明のさらなる改善に関する。

【0010】

本発明の方法は、特に解重合前のP E Tフレークの前加工に用いられることがある。前記P E Tフレークは、例えばP E Tボトルの破碎により得られうる。P E Tフレークは、好ましくは、金属、紙及び飲料の残り及び他の予めボトル内に貯蔵されていた化合物を含まない。これは、商業的に入手可能である公知の従来技術である選別や洗浄技術により達成される。前記P E Tフレークは、例えば褐色のP E Tフレークや青色、緑色、赤色又は黒色のP E Tフレークといったように、どのような色のものであってもよく、また着色剤の混合物を含んでいてもよい。30

【0011】

脱色方法は、好ましくは少なくとも2つの方法工程を含む。

- 1) P E Tフレークを高温の有機液体中で前処理する工程（任意）、及び
- 2) 高温エチレングリコール（E G；I U P A C名：エタン-1,2-ジオール、C A S : 1 0 7 - 2 1 - 1）を用いて、有機着色剤を前記P E Tフレークから抽出し、かつそれと同時に前記P E Tフレークを脆化させる工程。40

【0012】

着色剤抽出及びそれと同時に行われるP E Tフレークの脆化は、P E Tフレークと高温E Gとを接触容器中で接触させることにより達成される（工程2）。単に簡略化のために、これを以下では「抽出」についてのみ言及することによりまとめる。抽出（及び同時の脆化）は、好ましくはほぼ大気圧でE Gの沸点（s a t p）か又はわずかにこれを下回る温度で行われる。抽出温度T_{ext}は、好ましくは、大気圧p_a（典型的には8 5 0 hPa p_a 1 1 0 0 hPa）で、好ましくは約1 9 7 . 5 (1 9 2 T_{ext} 2 0 5 、好ましくは1 9 5 T_{ext} 2 0 0 、さらに好ましくは1 9 6 T_{ext} 1 9 9 、特に好ましくは1 9 7 . 0 T_{ext} 1 9 7 . 6)である。E Gは有機着色剤を抽出し50

かつP E Tフレークを脆化させるが、顕著な解重合は生じない。P E Tを脆化させるための触媒の添加は不要である。何故ならば、好ましくはP E Tフレークの原料であるボトルに使用されているような商業的に製造されているP E Tには、P E Tの重縮合に使用される触媒がポリマーマトリクス中に組み込まれているためである。

【0013】

194.5 未満 ($T_{ext} < 194.5$) では、脱色は著しく遅くなる。200 超 ($T_{ext} > 200$) では、P E Tフレークはその形状を失い、粘性になり、かつ取扱いが困難なE G含有マッシュ状物を形成する傾向にある。

【0014】

好ましくは、前記抽出工程のみならず任意の前記前処理工程も、少なくともほぼ大気圧 ($\pm 200 \text{ hPa}$) で行われる。10

【0015】

好ましくは、使用済みのE G、すなわち有機着色剤が負荷されたE Gは、前記P E Tフレークからかつ／又は少なくとも前記抽出容器、すなわち前記P E Tフレークを含む接触容器から、好ましくは連続的に排出される。新鮮な、すなわち無色のE Gか、又は少なくとも比較的少量しか負荷されていないE Gが、前記P E Tフレークに好ましくは連続的に添加される。

【0016】

前記P E Tフレークの抽出は、好ましくは前記P E Tフレークが無色になるとすぐに完了される。「無色」及び脱色度は、3つの値 (L^* 、 a^* 、 b^*) により定義されるベクトルのユークリッドノルムであるCIE LAB色差 E を定義するCIE $L^* a^* b^*$ 表色系 (1976)、すなわち $E^2 = (L^*)^2 + (a^*)^2 + (b^*)^2$ における色分析を用いて定義されることができる。E Gから取り出された際の前記P E Tフレークの平均色差 E は、好ましくは20以下、さらに好ましくは10以下である。20

【0017】

P E TからB H E Tへの完全な解重合は、好ましい温度及び圧力の範囲により、また、抽出条件下でのP E TとE Gとの接触時間やP E Tの滞留時間の制限により回避される。前記抽出プロセスによって、P E Tフレークから有機着色剤が除去される。しかしながら、例えば二酸化チタン (TiO_2 、C A S : 13463-67-7) のような顔料は、固体P E T中に残留する。こうした顔料は固体P E Tの非晶質相において極めてゆっくりと移行し、かつP E TからD M T又は他のいずれかのP E Tモノマーへの任意の下流の解重合プロセスにより除去ができる。有機着色剤除去の機序は、まだ完全には解明されていない。有機着色剤が好ましくは前処理された非晶質ポリマーマトリクスから分子拡散及び薄膜拡散により抽出されるというのが作業仮説である。30

【0018】

P E Tフレークは、前記抽出プロセスの過程で脆化する。これは、P E Tフレークの重合度の低下により説明されうるであろう。しかしながら、P E Tフレークは前記抽出工程の間に完全にP E Tモノマーへと解重合されるわけではない。重合度 (P_n) は、当初の典型的には134から、約50～25の P_n へと低下するだけである。例えば、約196で約30分間のE G向流におけるボトルグレードP E Tフレークの処理によって、IV = 0.30 d L / g の固有粘度、 $M_n = 7300 \text{ g/mol}$ のモル質量及び $P_n = 38$ の重合度を有する脆化P E Tフレークが得られた。さらに30分間抽出処理することで、IV = 0.25 d L / g の固有粘度、 $M_n = 5800 \text{ g/mol}$ のモル質量及び $P_n = 30$ の重合度を有するP E Tフレークが得られた。40

【0019】

前記抽出は、好ましくは、上述の通り前記P E Tフレークが十分に脱色されるとすぐに完了される。十分な着色剤抽出を達成するための時間は、滞留時間、すなわち前記P E TフレークがE Gと接触する時間、液体E Gの流速、前記フレークの粒子径、前記フレーク粒子の形状及び温度に依存する。十分な着色剤抽出が行われることに加えて、前記プロセスは好ましくは前記フレークが軟化する前に完了されるべきである。前記抽出工程を完了50

するための基準は、上に定義されるような脱色度の他に、又はそれに代えて、 0.20 dL/g の固有粘度 η_{IV} 、及び／又は 4000 g/mol のモル質量 M_n 、及び／又は $20 (\pm 5)$ の重合度 P_n であることができる。

【0020】

有機着色剤の抽出は、好ましくは、前記 PET フレークを搬送方向で搬送し、かつそれと同時に前記 PET フレークと液体 EG とを接触させることにより達成される。好ましい一実施形態においては、抽出は、前記 PET 搬送方向に対して EG の向流を確立することにより達成される。

【0021】

そのような向流は、コンベヤ、例えばスクリューコンベヤ中での、PET の搬送又は流れ方向での前記 PET フレークの搬送により実現可能である。抽出液、すなわち液体 EG は、PET フレーク入口の下流にある EG 入口を通じて前記スクリューコンベヤに供給されることができる。前記 EG は、前記 EG 入口の上流で前記スクリューコンベヤから排出される。従って、前記 EG は、前記 PET フレーク流と上流及び下流に関して逆方向で流れる。前記 EG は前記 PET フレークバルクの隙間を流れる。そのようにして前記 PET フレークと前記 EG とが密に接触し、かつ前記 PET フレークが前記 EG の向流により抽出される。

【0022】

好ましくは、前記 PET フレークは、抽出の間に、EG 蒸気の凝縮からの熱伝達により加熱される。換言すれば、前記 PET フレークから着色剤を抽出するのに使用される EG の少なくとも一部は、前記 PET フレーク上で及び／又はすでに液体の EG において気相から液相へと凝縮する。そのような着色剤抽出のための最適温度は容易に求められ、この温度は EG の沸点 (1013 hPa で 197.3°C) をごくわずかに下回ることが判明した。換言すれば、前記コンベヤの 1 つの EG 入口か又は複数の EG 入口のうちの少なくとも 1 つに供給される EG は、少なくとも部分的に気相であり、かつ前記コンベヤ中で凝縮する。前記コンベヤには、付加的な熱が、伝熱媒体によりそのシェルで供給されてもよいし、電熱器によりシェルを通じて又は他の何らかの手段により供給されてもよい。

【0023】

前記 PET フレーク及び有機着色剤と高温の EG との接触によって前記 PET フレークから有機着色剤が抽出される前に、前記 PET フレークは好ましくは前処理液中で前処理され、これは前処理による前加工と称される。前記前処理液は、以下の化合物：
ベンゾフェノン ($C_{13}H_{10}O$ 、CAS : 119-61-9) 及び／又はポリエチレングリコール 600 ('PEG'、 $HO(C_2H_4O)_n$ 、CAS : 25322-68-3) 及び／又は 1,2-ジクロロベンゼン ($C_6H_4Cl_2$ 、CAS : 95-50-1) 及び／又はリモネン ($C_{10}H_{16}$ 、CAS : 5989-27-5) 及び／又は 1,4-ジオキサン ($C_4H_8O_2$ 、CAS : 123-91-1) 及び／又はエチレングリコール ($C_2H_6O_2$ 、CAS : 107-21-1) 及び／又はトリエチレングリコール ('TEG'、 $C_6H_{14}O_4$ 、CAS : 112-27-6) 及び／又はテトラエチレングリコール ($C_8H_{18}O_5$ 、CAS : 112-60-7) 及び／又はメタノール (CH_4O 、CAS : 67-56-1) の少なくとも 1 つを含むことができる。特に好ましい一実施形態においては、前記前処理液はエチレングリコール ('EG') である。

【0024】

前記前処理工程の間に、前記 PET フレークは前記前処理液と密に接触される。例えば、前記 PET フレークは、前記前処理液を含む前処理容器中に浸漬されることがある。

【0025】

前記前処理温度 T_{pre} は、前記 PET フレークのガラス転移温度 (T_{g1}) 以上でかつ前記 PET フレークの融点 (T_{melt}) 以下であることが望ましい。ボトルグレード PET フレークのガラス転移温度及び融点は PET フレークによって異なり、PET の規定（すなわち PET コモノマーの種類や量）に依存する。「ボトルグレード PET」の典型的なガラス転移温度は、約 $80 (\pm 5 K)$ である。「ボトルグレード PET」の融点は、約 2

10

20

30

40

50

40 ~ 255 である。さらに好ましくは、前記前処理温度 T_{pre} は前記 PET フレークの顕著な軟化が認められる温度 (T_{soft}) 以下であり、それによって、前処理の間に前記 PET フレークが「粘性」になりかつ凝集することが回避される。このことは、典型的には約 220 ($\pm 5\text{ K}$) 超で生じる。簡潔に要約すると、前記前処理温度区間は、 $T_{g1} < T_{pre} < T_{melt}$ 、さらに好ましくは $T_{g1} < T_{pre} < T_{soft}$ として選択されることがある。 T_{pre} の典型的な値は、120 ~ 180 である。前処理の間に、前記 PET フレークが収縮しかつ肉厚が増加することが観察された。PET はガラス転移温度を上回ると弛緩することが実験的に示された。しかしながら、前記 PET フレークの前処理の間に、解重合はほぼ認められなかつたか若しくは少なくとも顕著な解重合は認められなかつた。同様に、前記前処理工程（工程 1）の間に、色抽出は全く認められないか若しくは少なくとも顕著な色抽出は認められず、また、測定可能な脆化も認められなかつた。しかしながら驚くべきことに、前記前処理工程によって、後続の工程 2 における色抽出が促進される。

【0026】

PET フレークと、PET フレークを前処理するための液体、例えば EG との質量比は、好ましくは少なくとも約 1 : 2 である (1 : 1 ~ 1 : 5 が可能である)。前処理容器は、前記前処理液、例えば EG 中に前記 PET フレークを浸漬するために使用されることがある。前記前処理容器は、 T_{pre} ($T_{g1} < T_{pre} < T_{melt}$) に加熱されることができ、かつ好ましくは断熱層を有する。気体窒素 (N_2) ブランケットが前記前処理液 / PET フレークスラリーの上方で使用されてよく、それによって、湿気及び / 又は酸素での前記 PET フレークの汚染が回避される。例えば攪拌によるアジテーションが好ましい。凝縮可能な成分（例えば湿った PET からの EG 及び水）を回収するために、例えば前記前処理容器の上及び / 又は上方で、凝縮器が使用されることがある。凝縮不可能な成分は、除去され、かつ例えば焼却されることがある。前記前処理液は、前記前処理容器に例えれば管を通じて好ましくは連続的に供給されてよい。前記管の出口は、好ましくは前記前処理容器中の水位の下方に存在している。前記前処理液は、好ましくは連続的に前記前処理容器から例えればオーバーフローにより排出されることがある。メッシュによって、前記 PET フレークが前記前処理容器中にとどまることが保証される。前記 PET フレークは、コンベヤ手段、例えば前記前処理容器の内部にその下端部を有するスクリューコンベヤを用いて排出されることがある。

【0027】

前記前処理は、2つの利点を有する：まず第一に、PET が乾燥される。PET は吸湿性であり、周囲空気に曝されている PET フレークは 10,000 質量 ppm までの（典型的には 3000 ppm ~ 6000 ppm）典型的な水分（水、 H_2O ）含有率を有するが、少量の水であっても抽出液の沸点に作用することができ、それゆえ抽出温度 T_{ext} に影響を与える。第二に、後続の着色剤抽出が促進される。前記 PET フレークの前処理は、一種の「膨潤」効果によって、固体 PET マトリクスの非晶質部分に幾分作用するものと考えられる。しかしながら、顕微鏡による深い理解はまだなされていない。前記前処理工程の間に、比較的わずかな色抽出しか認められない。

【0028】

前記前処理時間 t_{pre} は、前記前処理液及び前記前処理温度 T_{pre} に依存する。前処理が EG 中で例えれば $T_{pre} = 130$ で行われる場合には、 $t_{pre} = 60\text{ 分} (\pm 15\text{ 分})$ の滞留時間で良好な結果が得られた。より高い前処理温度では、必要とされる滞留時間はより短いものの、温度と時間との間に非線形関係が認められる。

【0029】

PET フレークから有機着色剤を抽出するための装置は、好ましくは、PET フレーク流を PET フレーク入口から搬送方向で PET フレーク出口へと搬送するための抽出容器としてのコンベヤを含む。前記コンベヤは、例えばスクリューハウジングと、前記スクリューハウジングを通じて PET フレークを少なくとも 1 つの PET フレーク入口から PET 搬送方向で少なくとも 1 つの PET フレーク出口へと搬送するためのコンベヤスクリュ

10

20

30

40

50

ーとを備えた、スクリューコンベヤであってよい。前記コンベヤは、少なくとも1つのEG入口、すなわち抽出液入口を、前記スクリューハウジング中に有する。前記EG入口は、前記PETフレーク入口の下流に存在している。向流を提供するために、少なくとも1つのEG出口、すなわち抽出液出口が、前記EG入口の上流に存在している。「上流」や「下流」とは、PETの流れ、すなわちPET搬送方向に関するものである。前記装置は特に、PETフレークの解重合の前に、抽出液、特にEGを用いてPETフレークを前加工するために使用されることがある。

【0030】

例えれば、前記PET搬送方向が水平方向に対して傾斜しているか又は換言すれば勾配を有している（垂直のPET搬送方向を含む）場合には、PETフレーク流とは逆方向のEGの向流が達成されうる。この場合、前記抽出液が前記コンベヤ中で前記PETフレーク間の隙間を下方へと移動又は流れるのに対して、前記PETフレークは上方へと搬送される。前記スクリューコンベヤの上述の例において、スクリュー軸は傾斜していてもよい。しかしながら本発明は、この可能な配置に限定されるものではない。当然のことながら、EGを前記抽出容器にその下端部で供給して上部で排出し、一方で前記PETフレークを逆方向で搬送することもできる。

10

【0031】

前記装置はさらに、気体EG、すなわちEG蒸気を前記スクリューハウジングに供給するため前記スクリューハウジングに接続された少なくとも1つのEG蒸気源を含むことができる。

20

【0032】

前記コンベヤハウジングは、例えばそのスクリューハウジングに取り付けられた少なくとも1つの凝縮器を含むことができる。前記配置によって、前記抽出装置からの蒸気（これは少なくとも主にEGからなる）が凝縮することが保証され、そのようにして前記抽出装置中での大気圧（又は大気圧をわずかに上回る圧力）が保証される。

【0033】

好ましくは、前記凝縮チャンバは、凝縮されたEG蒸気、すなわち液体EGを排出するための少なくとも1つのドレインを有する。前記ドレインは、前記スクリューハウジングの少なくとも1つの抽出流体入口に接続されていてよく、かつ／又は、液体を少なくとも1つの蒸気発生器に供給するために前記少なくとも1つの蒸気発生器に接続されていてよい。

30

【0034】

好ましくは、前記装置はさらに、PETフレークを上に規定した前処理液の少なくとも1つに T_g 、 T_{pre} 、 T_{soft} の温度 T_{pre} で浸漬するための少なくとも1つの前処理容器を含む。そのような浸漬は、以下で前処理（任意工程1）と称される。従って、前記前処理容器及び／又は前処理液（例えはEG）は、好ましくは加熱される。前記前処理容器は、前記前処理液を含む。例えは液体EG中の前記PETフレークの前処理により、水をPETから除去することができる。さらに、上に説明される通り、前処理によって、第二の工程における色抽出が促進される。前記前処理工程において、顕著な色抽出や脆化は観察されない。前記前処理液の色は、ほぼ変わらずにそのままである。

40

【0035】

前記前処理容器が、PETを前記前処理容器から排出しつつ前記スクリューコンベヤの前記PETフレーク入口に供給するためのPETストレーナーを含む場合には、多量のPETフレークの取扱いが容易になる。

【0036】

上記では、前処理液としてのEGに関して前記前処理容器の説明がなされた。しかしながら、上に挙げた他の前処理液も同様に、例えは前記前処理容器中のPETフレークの前処理に使用されることができる。

【0037】

好ましくは、前記装置はさらに、スクリューコンベヤのEG出口で排出された液体EG

50

の精留のための精留装置を含み、それによって、無色留分と、有機着色剤及び他の高沸点残分を含む留分とが得られる。前記無色留分は、P E T フレークの前処理及び抽出に再利用されることがある。

【 0 0 3 8 】

明瞭性のみを目的として、「P E T フレーク」という用語は、単数及び複数、すなわち单一のP E T フレーク及び複数のP E T フレークを意味する。工業規模の方法においては、複数のみが該当する。抽出容器及び接触容器という用語は、本願全体を通して互換的に用いられる。何故ならば、前記P E T フレークと高温E Gとの接触によって、色抽出及びP E T フレーク脆化が達成されるためである。従って、前記抽出工程前の前記P E T フレークの浸漬のための前記前処理容器は、同様に浸漬容器とも称されうる。

10

【 0 0 3 9 】

図面の説明

以下に、本発明を、実施例により、全体的な発明思想を限定することなく図面に関する実施形態の例について説明する。

【 図面の簡単な説明 】

【 0 0 4 0 】

【図1】着色P E T フレークから有機着色剤を抽出するための方法のプロセスフロー図を示す。

【図2】P E T フレークを高温E Gで抽出するための一装置を示す。

【 0 0 4 1 】

図1によれば、P E T フレークはP E T フレーク供給部4 0 0 で供給される。前記P E T フレークは、典型的にはいわゆるビッグバッグ中に供給されており、従って符号4 0 5 で示されるように開梱される。続いて、前記P E T フレークは、異種材料や所定の規定から逸脱したサイズを有するP E T フレークを除去するための任意の分離装置4 6 0 を通過することができ、かつP E T フレーク貯蔵部4 1 0 中で貯蔵される。前記P E T フレーク貯蔵部4 1 0 は、P E T フレークの前加工のためのP E T フレーク源である。前記P E T フレークを供給するために、他のバルク輸送手段も同様に使用されることができる。前処理容器3 4 0への好ましい連続的なP E T フレーク流が得られさえすればよい。

20

【 0 0 4 2 】

この例において、P E T フレーク源、すなわち貯蔵部4 1 0 からのP E T フレークは、前処理容器3 4 0 に供給される。前記前処理容器3 4 0 中で、前記P E T フレークはE G に浸漬される。E G は、E G 源、この場合にはE G 貯蔵部1 1 0 から、好ましくは連続的に供給される。前記E G は、典型的には1 5 0 の前処理温度 T_{pre} (好ましくは： T_g , T_{pre} , T_{soft}) に加熱される。前記E G の加熱のために、E G は前記前処理容器3 4 0 からポンプ1 2 4 によりポンプ輸送され、ヒーター1 3 4 に供給され、かつ前記前処理容器3 4 0 へ再度供給される。必要な温度を得るために他の可能性も同様に適しており、例えば前処理容器の電気的加熱が適している。E G は、前記前処理容器から例えば導管3 4 5 を通じて好ましくは連続的に排出され、かつE G 処理装置、例えばろ過及び/又は精留ユニットへ供給されることができる。精製されたE G は、例えばこれを前記E G 貯蔵部1 1 0 へ供給することにより、再度使用されることができる。

30

【 0 0 4 3 】

前処理されたP E T フレークは、前記前処理容器から排出され、かつ分離装置3 6 0 を経由して抽出容器3 7 0 へと輸送される。輸送は、例えばロータリーフィーダー3 5 0 の使用により達成される。大部分のE G は、前記分離装置3 6 0 を用いて前記P E T フレーク流から除去されることができ、その後、抽出容器として使用されるコンベヤ3 7 0 のP E T フレーク入口3 7 4 へ供給されることができる。例えば、図2に示されるようなスクリューコンベヤが抽出容器3 7 0 として使用されることができる。

40

【 0 0 4 4 】

前記スクリューコンベヤ3 7 0 において、前記P E T フレークはスクリューの回転により前記P E T フレーク入口3 7 4 からP E T フレーク出口3 7 5 へと搬送される。E G は

50

、（前記P E Tフレーク流に対して）向流で前記コンベヤに供給される。E Gは、前記貯蔵部110から供給され、かつ2つの導管に分かれてよい：第一の導管111においては、E Gは第一のヒーター132を用いて加熱され、かつ液体のE Gとして前記コンベヤの下流端部へ供給される。前記抽出容器に供給される液体E Gの温度T₁は、抽出温度T_{ext}に、すなわち195 T₁ = T_{ext} - T_{boil}に、好ましくはT_{ext} = 196 ± 1に調節されることが望ましく、ここで、T_{boil}はE Gの沸点を表す。第二の導管112において、E Gは、2つのヒーター133により表されるE G蒸気発生器130により少なくとも部分的に気化されるが、ここで、ヒーター133の数も、E G加熱のためのエネルギー源も、当然のことながら任意である。気化されたE G、すなわち気体E Gも同様に前記P E Tフレーク入口の下流で前記コンベヤへ供給される。それにより、前記気体E Gは、凝縮により前記P E Tフレークを、好ましくは約197に、すなわち大気圧でのE Gの沸点をわずかに下回る温度に加熱する。前記コンベヤの上流端部にはE G出口が存在し、ここからE Gが排出され、それによりE GとP E Tフレークとの向流が達成される。排出されたE Gは、精製及び再利用のためにE G処理へ供給ができる（矢印361により示される）。 10

【0045】

有機着色剤は、前記コンベヤ370中で、前記P E TフレークとE G向流との接触によって前記P E Tフレークから抽出される。前記P E Tフレークは、前記P E Tフレーク出口375を通じて前記コンベヤ370を去る時に、好ましくは少なくともほぼ無色である。前記P E Tフレークは、前記コンベヤ370を通過した後、少なくともほぼ無色であるだけでなく、脆性を示す。前記P E Tフレーク出口375を通じて前記コンベヤを去るE Gは、ストレーナー380を用いて分離することができる。前記出口375からのP E Tフレークは、さらに、例えば粉碎により加工することができる。無色の脆いP E Tフレーク（導管490）は、矢印499により示されるように、例えばメタノリシスによる解重合に供されることができる。 20

【0046】

図2は、P E Tフレークを前加工するための、特にP E Tフレークから有機着色剤を抽出するための、単純化されたスクリューコンベヤ500を示す。換言すれば、前記スクリューコンベヤは、工程2と称されるような、有機着色剤をP E Tフレークから抽出すると同時にP E Tフレークの脆化を達成するための、可能な抽出容器である。特に、図2に示されるスクリューコンベヤは、図1の構成におけるコンベヤ370として使用されることがある。前記スクリューコンベヤ500は管状スクリューハウジング510を有しており、前記ハウジングはコンベヤスクリュー520を覆っており、これは簡略的にスクリュー520と称される。前記スクリュー520は、好ましくはモーター駆動される。前記スクリュー520の、及び相応して同様にスクリューハウジング510の縦軸515は、傾斜している。前記スクリューハウジング510はP E Tフレーク入口374を有しており、前記P E Tフレーク入口374はP E Tフレークを前記P E Tフレーク入口374に供給するための立下管511に接続されている。前記立下管511は任意である。前記スクリュー520は、前記P E Tフレークを、前記スクリューハウジング510の上端部のP E Tフレーク出口375へ搬送する。さらなる任意の立下管519がP E Tフレーク出口に取り付けられている。前記スクリューハウジング510は、蒸気E Gを前記スクリューハウジングに注入し、それにより前記P E TフレークをE Gの沸点をわずかに下回る温度に加熱するための、E G入口372としてのノズル530を有する。従って、蒸気E Gは前記スクリューハウジングの内部で凝縮する。凝縮された、すなわち液体のE Gは、前記P E Tフレークバルク中の隙間を下方へE G出口373へと流れる。前記E G出口373で、E Gは前記スクリューコンベヤから排出される。蒸気／気体E Gの他に、液体E Gも同様に、前記スクリューハウジング510に例えばE G入口371を通じて注入されることができる。従って、前記コンベヤ中の温度は、前記抽出容器に供給されるE G蒸気の量の調節によって調節されることができる。温度のより良好な制御のために、前記スクリューコンベヤは、伝熱媒体及び／又は他の加熱手段、例えば電気ヒーターによる熱伝達のた 30 40 50

めの付加的なシェルを有することができる。

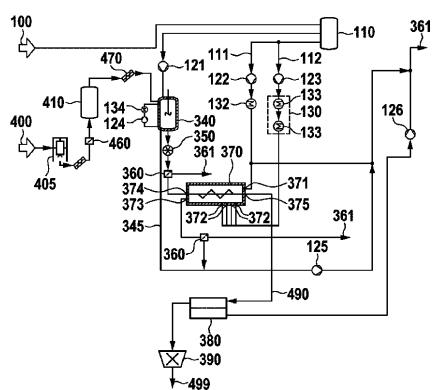
【符号の説明】

【0047】

| | | |
|-----|--------------------------------|----|
| 100 | E G 供給部 | |
| 110 | E G 貯蔵部 / E G 源 | |
| 121 | ポンプ | |
| 122 | ポンプ | |
| 123 | ポンプ | |
| 124 | ポンプ | 10 |
| 125 | ポンプ | |
| 126 | ポンプ | |
| 130 | 蒸気発生器 | |
| 132 | ヒーター | |
| 133 | ヒーター | |
| 134 | ヒーター | |
| 340 | 前処理容器 / 浸漬容器 | |
| 350 | フィーダー（例えばスター フィーダー） | |
| 360 | 分離装置 | |
| 361 | E G 処理（例えばろ過及び / 又は精留）へ | |
| 370 | コンベヤ（スクリューコンベヤ） / 接触容器 / 抽出容器 | 20 |
| 371 | 液体抽出流体入口 / E G 入口（流体） | |
| 372 | E G 入口（気体） | |
| 373 | 抽出流体出口 / E G 出口（液体） | |
| 374 | P E T フレーク入口 | |
| 375 | P E T フレーク出口 | |
| 400 | P E T フレーク供給部 | |
| 405 | 開梱ステーション | |
| 405 | 洗浄手段 | |
| 410 | P E T フレーク貯蔵部 / P E T フレーク源 | |
| 460 | 分離装置 | 30 |
| 470 | 輸送手段 | |
| 490 | 脱色された脆いP E T フレークの導管 | |
| 499 | 解重合設備へ | |
| 500 | スクリューコンベヤ / 接触容器 / 抽出容器 | |
| 510 | スクリューハウジング | |
| 511 | P E T フレーク供給用の立下管 | |
| 519 | P E T フレーク排出用の立下管 | |
| 515 | スクリュー 520 及びスクリューハウジング 510 の縦軸 | |
| 520 | コンベヤスクリュー | |
| 530 | ノズル | 40 |

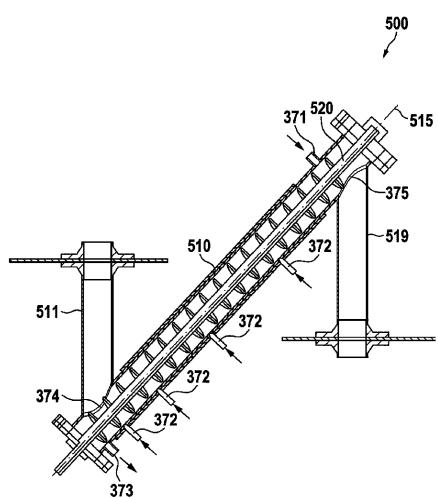
【図1】

Fig. 1



【図2】

Fig. 2



フロントページの続き

(72)発明者 カタリーナ ベッセ
　　ドイツ連邦共和国 ケルン ポル イム フォアスト 3
(72)発明者 サマンサ ヴァルター
　　ドイツ連邦共和国 ケルン マーティンシュトラーセ 28
(72)発明者 トーマス リークマン
　　ドイツ連邦共和国 カウフンゲン フォン - ベーリング - シュトラーセ 9

審査官 大島 彰公

(56)参考文献 特開2004-217871(JP, A)
　　国際公開第2007/018161(WO, A1)
　　特開2007-045874(JP, A)
　　特開2002-327088(JP, A)
　　特開2001-192492(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08J 11、C08G 63