

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la
Propriété Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
24 novembre 2022 (24.11.2022)

WIPO | PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 2022/243043 A1

(51) Classification internationale des brevets :

C08J 11/02 (2006.01) C07C 67/48 (2006.01)
C07C 67/08 (2006.01) C07C 67/56 (2006.01)
C07C 69/80 (2006.01) C07C 67/02 (2006.01)
B29B 17/02 (2006.01)

Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **DELCROIX, Damien** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **JACQUIN, Marc** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **PASQUIER, David** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP2022/062082

(22) Date de dépôt international :

05 mai 2022 (05.05.2022)

(25) Langue de dépôt :

français

(26) Langue de publication :

français

(30) Données relatives à la priorité :

FR2105300 20 mai 2021 (20.05.2021) FR

(71) Déposant : **IFP ENERGIES NOUVELLES** [FR/FR] ; 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92500 RUEIL-MALMAISON (FR).

(81) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection nationale disponible) : AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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.

(72) Inventeurs : **CADRAN, Nicolas** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **CHAUMONNOT, Alexandra** ; IFP Energies nouvelles - 1 et 4 avenue de Bois Préau, 92852 RUEIL-MALMAISON CEDEX (FR). **COUPARD, Vincent** ; IFP

(84) États désignés (sauf indication contraire, pour tout titre de protection régionale disponible) : ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), européen (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES,

(54) Title: METHOD FOR EXTRACTION AND TRANSFORMATION BY TRANSESTERIFICATION OF PHTHALATES CONTAINED IN PVC PLASTICS MATERIALS

(54) Titre : PROCEDE D'EXTRACTION ET DE TRANSFORMATION PAR TRANSESTERIFICATION DE PHTALATES CONTENUS DANS DES PLASTIQUES PVC

(57) Abstract: The present invention relates to a method for obtaining a dialkyl phthalate and a reusable target PVC plastics material from a PVC feedstock containing at least one phthalate, comprising: a) solid-liquid extraction of the PVC feedstock in the form of particles by placing said particles of the PVC feedstock in contact with a solvent comprising a chemical molecule of the ester, ether, ketal or acetal type, of empirical formula $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, where $n < 4$ or $n > 8$, m is between 1 and 3, and Z is selected from R, COOR, CO, CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR or HCO, with R and R' being alkyl or aryl groups, producing a liquid phase enriched with said phthalate and a solid phase comprising PVC plastics material depleted of said phthalate; b) transforming said phthalate of said liquid phase into dialkyl phthalate of formula $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ by transesterification by means of said solvent; c) solid-liquid separation between the solid phase and the liquid phase, producing at least one solid stream comprising the PVC plastics material depleted of said phthalate in order to obtain said target PVC plastics material; d) liquid-liquid separation of the liquid phase, producing at least a first liquid effluent comprising said dialkyl phthalate and a second liquid effluent comprising said solvent.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un procédé d'obtention d'un dialkylphtalate et un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC contenant au moins un phtalate, comportant : a) une extraction solide-liquide de la charge de PVC sous forme de particules par mise en contact desdites particules de la charge de PVC avec un solvant comportant une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, $n < 4$ ou $n > 8$, m compris entre 1 et 3, Z (R, COOR, CO, CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR, ou HCO, avec R et R' groupes alkyle ou aryle), produisant une phase liquide enrichie en ledit phtalate et une phase solide comportant du plastique PVC appauvri en ledit phtalate; b) la transformation dudit phtalate de ladite phase liquide en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par transestérification au moyen dudit solvant; c) une séparation solide-liquide entre la phase solide et la phase liquide produisant au moins un flux solide comportant le plastique PVC appauvri en ledit phtalate afin d'obtenir ledit plastique PVC cible; d) une séparation liquide-liquide de la phase liquide, produisant au moins un premier effluent liquide comportant ledit dialkylphtalate et un deuxième effluent liquide comprenant ledit solvant.

WO 2022/243043 A1

FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK,
MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI
(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée:

- *avec rapport de recherche internationale (Art. 21(3))*
- *avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues (règle 48.2(h))*

PROCEDE D'EXTRACTION ET DE TRANSFORMATION PAR TRANSESTERIFICATION DE PHTALATES CONTENUS DANS DES PLASTIQUES PVC

Domaine technique

L'invention concerne le domaine du recyclage de plastiques à base de polychlorures de vinyle (PVC), en particulier un procédé d'extraction et de transformation de phtalates, plastifiants entrant dans la composition de PVC, par transestérification. Plus précisément, l'invention concerne un procédé de récupération d'un dialkylphtalate (DAP) et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC contenant au moins un phtalate.

Technique antérieure

Par définition, un plastique est un mélange constitué d'une matière polymérique de base et de nombreux additifs, l'ensemble étant susceptible d'être moulé ou façonné (en général à chaud et/ou sous pression), afin de conduire à un semi-produit ou à un objet. Une pratique communément admise est de dénommer ledit plastique par le nom du polymère qui le constitue. Ainsi, le plastique polychlorure de vinyle (PVC) correspond en fait à l'association du polymère PVC, dénommé dans la suite de la description « résine PVC », avec divers additifs choisis en fonction des fonctionnalités requises pour ledit plastique. Lesdits additifs peuvent être des molécules ou macromolécules organiques ou bien des (nano)particules inorganiques et sont utilisés en fonction des propriétés qu'ils confèrent à la résine PVC : résistance à la chaleur, à la lumière ou à un stress mécanique (stabilisants), souplesse (plastifiants), facilité de mise en œuvre (lubrifiants), coloration (colorants/pigments), etc.

Plusieurs méthodes de recyclage des plastiques PVC existent : des méthodes dites conventionnelles par simple recyclage mécanique des plastiques, des méthodes impliquant des modifications de leur composition, voire des transformations chimiques des composés qui les constituent.

Depuis le milieu du XX^{ème} siècle, le recyclage du plastique PVC impliquant une action chimique a fait l'objet de nombreux travaux visant, dans une première étape, à solubiliser la résine PVC avec une proportion variable d'additifs puis, dans une deuxième étape, à récupérer ladite résine selon divers processus chimiques (précipitation, évaporation, etc.) en présence de tout ou partie des additifs solubles. Pour exemple, les brevets EP0945481, EP1268628 et EP2276801 visent à recycler respectivement des objets divers à base de PVC (tuyaux souples ou rigides, châssis de fenêtre, câbles, etc.) et spécifiquement des objets à base de PVC renforcés par des fibres (bâches, revêtements de sols, etc.) selon un procédé mettant en œuvre une première étape de dissolution dans un solvant organique de la résine PVC et des additifs solubles, suivie d'une deuxième étape de précipitation à la vapeur d'eau permettant la récupération de la résine et de la majorité des additifs.

Le maintien desdits additifs au sein du PVC ainsi récupéré pour être recyclé n'est toutefois pas toujours souhaitable. Par exemple, l'évolution au cours du temps des réglementations qui les concernent est impactante. Ainsi, certains plastifiants appartenant à la famille des phtalates, notamment largement utilisés pour formuler les PVC dits « souples » il y a une quarantaine d'années, ont été progressivement soumis à autorisation en Europe sur la base du règlement REACH qui vise, depuis fin 2006, à sécuriser la fabrication et l'utilisation des substances chimiques dans l'industrie européenne et, finalement, progressivement exclus des additifs utilisables. C'est notamment le cas pour la liste non exhaustive des phtalates suivants : phtalate de dibutyle (DBP), phtalate de dioctyle ou de diéthylhexyle (DOP ou

DEHP), phtalate de benzyle et butyle (BBP), phtalate de diisobutyle (DIBP), phtalate de dipentyle (DPP), phtalate de diisopentyle, phtalate de n-pentyle et isopentyle, phtalate de dihexyle, etc.

Ces nouvelles réglementations conduisent aujourd'hui à l'interdiction de la présence de tels composés dans des matières premières recyclées (MPR). En tenant compte de la durée de vie souvent très longue des objets à base de PVC (plusieurs dizaines d'années), les objets à base de PVC formulés antérieurement à fin 2006 et aujourd'hui en fin de vie ne peuvent être recyclés via des méthodes de régénération conduisant au maintien de ces additifs interdits, que lesdites méthodes soient conventionnelles, comme les procédés de recyclage mécanique, ou non, comme les exemples de procédé par dissolution/précipitation cités ci-dessus.

10 Par ailleurs, les plastifiants phtalates utilisés aujourd'hui en Europe (phtalates dits REACH compatibles) et dans le reste du monde représentent des additifs à forte valeur ajoutée qui ne sont pas en l'état valorisés lors de leur maintien dans la matière première recyclée PVC. En effet, ce sont des produits coûteux, présents dans des proportions non négligeables dans les formulations initiales des PVC (plusieurs dizaines de pourcents) et ne permettant pas de conférer directement à la MPR PVC les propriétés de souplesse *ad hoc*. L'apport de plastifiants « frais » en quantité conséquente est alors indispensable à la réemployabilité de la matière PVC recyclée.

L'extraction des additifs de type phtalate d'objets à base de PVC pour élimination ou valorisation représente donc un enjeu majeur pour une recyclabilité optimisée du PVC.

20 Plusieurs procédés mettant en jeu une étape de dissolution de la résine PVC ont été adaptés pour permettre cette extraction. Par exemple, les brevets EP1311599 et JP2007191586 proposent tous deux une première étape de dissolution de la résine PVC et d'au moins les additifs de type phtalates par un premier solvant organique, suivie d'une deuxième étape d'extraction liquide-liquide des phtalates de la solution obtenue précédemment via l'emploi d'un deuxième solvant organique différent du premier solvant organique. Le brevet JP2007092035 divulgue un autre exemple de mise en œuvre possible avec 25 une dissolution de la résine PVC et d'au moins les additifs de type phtalates via l'utilisation d'un solvant en conditions supercritiques et la récupération desdits phtalates dans ce même solvant après « rupture » desdites conditions supercritiques.

L'élimination ou la valorisation d'additifs de type phtalates d'un plastique PVC peut également être mise en œuvre sans passer par une étape préliminaire de dissolution dudit plastique, via notamment 30 une extraction directe desdits phtalates de la matrice polymérique solide par un solvant organique adéquat, comme cela est parfaitement répertorié dans la publication de Ügdüler et al., 2020, « Challenge and opportunities of solvent-based additive extraction methods for plastic recycling », Waste Management, 104, 148-182. L'enjeu réside alors dans l'optimisation des conditions d'extraction (nature du solvant, temps de contact, température, pression, etc.) pour atteindre les meilleurs rendements possibles en phtalates extraits. Bien que cette méthodologie d'élimination des phtalates de plastiques PVC soit fréquemment utilisée, notamment pour détecter et quantifier analytiquement ces additifs spécifiques dans lesdits plastiques, à notre connaissance, aucun procédé de régénération d'objets à base de PVC ne fait intervenir cette technique.

40 Bien que critique pour assurer un recyclage efficient des plastiques PVC et obtenir un PVC recyclé réemployable, l'extraction des plastifiants de type phtalate n'est pas suffisante pour assurer la viabilité économique d'un procédé de régénération d'objets à base de PVC. La principale raison fréquemment avancée est la difficulté à trouver un équilibre économiquement viable entre le coût des opérations unitaires mises en œuvre dans ledit procédé de régénération et le coût de revente (équivalent à la valeur ajoutée) des produits obtenus. Ces derniers sont constitués de la matière recyclée à base de

PVC exempte de phtalates, naturellement valorisable, et desdits phtalates extraits qui, eux, le sont peu. En effet, tout procédé de régénération mettant en œuvre une étape d'extraction des phtalates d'objets à base de PVC va conduire à la récupération d'un mélange de phtalates, ce dernier pouvant comprendre des phtalates non « REACH compatibles ». La valorisation desdits phtalates non REACH compatibles est bien sûr exclue et ces derniers devront être traités en tant que déchets spécifiques générant des coûts supplémentaires. La valorisation des phtalates REACH compatibles, intéressante en tant que telle, est en fait délicate car impliquant des étapes de séparation/purification techniquement complexes et coûteuses.

Résumé de l'invention

10 La présente invention a pour objectif de surmonter, au moins en partie, les problèmes de l'art antérieur, et vise en particulier à fournir un procédé de régénération d'objets à base de PVC permettant le traitement de tout type de charge de PVC contenant des phtalates et leur transformation en deux produits d'intérêt susceptibles d'être valorisés : un dialkylphtalate spécifique et un plastique PVC recyclable exempt de phtalates, notamment de phtalates non désirables, typiquement ceux soumis à autorisation par la réglementation européenne REACH. Un autre objectif de la présente invention est de limiter, lors du recyclage du PVC contenant des phtalates, le nombre d'étapes unitaires classiquement associées aux opérations de séparation/purification de phtalates, permettant ainsi de limiter les coûts du procédé.

15 Ainsi, pour atteindre au moins l'un des objectifs susvisés, parmi d'autres, la présente invention propose, selon un premier aspect, un procédé de récupération d'un dialkylphtalate et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC contenant au moins un phtalate, comportant les étapes suivantes :

20 a) une extraction solide-liquide de ladite charge de PVC sous forme de particules par mise en contact desdites particules de la charge de PVC avec un solvant comportant au moins une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, n et m étant des entiers positifs avec $n < 4$ ou $n > 8$, m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, et Z étant un groupe choisi dans la liste constituée par l'un des éléments suivants : R, COOR, CO, CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR, et HCO, et avec R et R' étant choisi indépendamment parmi un groupement alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique, ou un groupement aryle, pour produire une phase liquide enrichie en ledit phtalate et une phase solide comportant du plastique PVC appauvri en ledit phtalate ;

25 b) la transformation chimique dudit phtalate de ladite phase liquide en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par transestérification au moyen de ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ pour enrichir ladite phase liquide en ledit dialkylphtalate ;

30 c) une séparation solide-liquide entre ladite phase solide et ladite phase liquide pour produire au moins un flux solide comportant le plastique PVC appauvri en ledit phtalate afin de récupérer ledit plastique PVC cible ;

35 d) une séparation liquide-liquide de ladite phase liquide, pour produire au moins un premier effluent liquide comportant ledit dialkylphtalate et un deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant.

40 Un intérêt de la présente invention réside dans la capacité du procédé, grâce à une réaction chimique de transestérification, à transformer un mélange de phtalates initialement piégés dans des matrices

polymériques de divers objets à base de plastique PVC, quelle que soit la composition dudit mélange (c'est-à-dire quelle que soit la nature et l'origine des différents phtalates) et malgré la présence possible de nombreux autres additifs, en un produit phtalate unique REACH compatible et valorisable de type DAP. L'obtention du seul produit DAP spécifique à partir du mélange de phtalates permet, en outre, de limiter le nombre d'étapes unitaires associées aux opérations de séparation/purification et donc de limiter les coûts.

Selon une première variante, les étapes a) et b) sont mises en œuvre au sein d'une même opération unitaire.

Selon une deuxième variante alternative à la première variante, les étapes a) et b) font l'objet de deux opérations unitaires distinctes, l'étape a) produisant un flux comportant la phase liquide et la phase solide.

Selon cette deuxième variante, l'étape c) peut être réalisée entre les étapes a) et b), le flux comportant la phase liquide et ladite phase solide issu de l'étape a) pouvant être envoyé à l'étape c) de séparation solide-liquide pour produire le flux comportant le plastique PVC appauvri en ledit phtalate et un premier flux liquide comportant la phase liquide envoyée à l'étape b).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre une étape supplémentaire f₁) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen dudit solvant, ladite étape f₁) étant réalisée entre les étapes c) et d) par envoi de ladite phase liquide obtenue à l'issue de l'ensemble des étapes a), b) et c) dans un premier réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un deuxième flux liquide enrichi en ledit dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit deuxième flux liquide étant envoyé à l'étape d).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on réalise un appoint dudit solvant et/ou on recycle au moins une partie dudit deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant issu de l'étape d) dans le premier réacteur de transestérification supplémentaire.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, à l'étape d) ledit premier effluent consiste essentiellement en ledit dialkylphtalate.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d) de séparation liquide-liquide produit en outre un troisième effluent comportant des sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales obtenus lors de l'étape b) et éventuellement un quatrième effluent comportant dudit phtalate converti partiellement et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement d'autres impuretés solubles, ledit premier effluent liquide consistant essentiellement en ledit dialkylphtalate et ledit deuxième effluent liquide consistant essentiellement en ledit solvant.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape d) de séparation liquide-liquide produit en outre un troisième effluent comportant des sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales obtenus lors de l'étape b), ledit premier effluent liquide comprenant ledit dialkylphtalate, du phtalate partiellement converti et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement des impuretés solubles, ledit deuxième effluent liquide consistant essentiellement en ledit solvant, et le procédé comprend en outre :

e) une purification dudit premier effluent liquide pour produire un produit liquide consistant essentiellement en ledit dialkylphtalate, et un résidu liquide comprenant dudit phtalate partiellement converti et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement lesdites impuretés solubles.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre une étape supplémentaire f_2) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen dudit solvant, ladite étape f_2) étant réalisée successivement à l'étape e) par envoi dudit résidu liquide dans un deuxième réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un troisième flux liquide enrichi en ledit dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit troisième flux liquide étant renvoyé à l'étape d).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, on réalise un appoint dudit solvant et/ou on recycle au moins une partie dudit deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant issu de l'étape d) dans le deuxième réacteur de transestérification supplémentaire.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le procédé comprend en outre le recyclage d'au moins une partie dudit résidu liquide à l'étape b) et/ou à une étape supplémentaire f_1) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen dudit solvant, ladite étape f_1) étant réalisée entre les étapes c) et d) par envoi de ladite phase liquide obtenue à l'issue de l'ensemble des étapes a), b) et c) dans un premier réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un deuxième flux liquide enrichi en ledit dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit deuxième flux liquide étant envoyé à l'étape d).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant issu de l'étape d) est recyclé, au moins en partie, à l'étape a) et/ou l'étape b).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le flux solide comportant le plastique PVC appauvri en phtalates est recyclé au moins en partie à l'étape a).

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la molécule chimique dudit solvant est un ester porteur d'un ou plusieurs groupements alcoyles de formule $(C_nH_{2n+1}O)_m$, avec $n < 4$ ou $n > 8$ et m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, ledit ester étant de préférence choisi dans la liste constituée par les esters carboxyliques de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$, les esters de carbonate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CO$, les orthoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3CR$, les iminoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)CNRR'$, les esters de phosphite de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3P$, les esters de phosphate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$, les esters de sulfite de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2SO$, les esters de sulfate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2$, et leurs mélanges sous réserve que les esters impliqués dans lesdits mélanges aient des groupements alcoyles $C_nH_{2n+1}O$ avec une valeur de n strictement identique, et plus préférentiellement ladite molécule chimique dudit solvant (9) est un ester carboxylique de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$ avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisie dans la liste constituée par l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de nonyle, linéaire ou ramifié, l'acétate de décyle, linéaire ou ramifié, le propanoate de méthyle, le propanoate d'éthyle, le propanoate de propyle, le propanoate d'isopropyle, le propanoate de nonyle, linéaire ou ramifié, et le propanoate de décyle, linéaire ou ramifié, et de préférence est l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la molécule chimique dudit solvant est un éther de formule $(C_nH_{2n+1}O)R$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisie dans la liste constituée par l'éther de diméthyle, l'éther de diéthyle, l'éther de dipropyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de dinonyle, linéaire ou ramifié, l'éther de didécyle, linéaire ou ramifié, et plus préférentiellement est l'éther de diméthyle ou l'éther de diéthyle.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la molécule chimique dudit solvant est un cétal ou acétal, respectivement de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ ou $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisie dans la liste constituée par le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane, le 2,2-diméthoxybutane, le diéthylacétal, le 2,2-diéthoxypropane, et le 2,2-dipropoxypropane, et plus préférentiellement est le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane ou le 2,2-diméthoxybutane.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, molécule chimique dudit solvant est le propanoate de méthyle et ledit dialkylphtalate est le diméthylphtalate.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, la transformation chimique réalisée par transestérification à l'étape b), et éventuellement à l'étape f₁) et/ou f₂), est réalisée au moyen d'un catalyseur de transestérification, de préférence choisi dans la liste constituée par les catalyseurs homogènes basiques, ou acides de Brønsted minéraux ou organiques, ou acides de Lewis, et les catalyseurs hétérogènes formés par des oxydes de métaux alcalino-terreux, ou des carbonates ou hydrogéno-carbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, ou des métaux alcalins supportés sur alumines ou zéolites, ou des oxydes de zinc et leurs mélanges avec d'autres oxydes, ou des résines échangeuses d'ions.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ledit au moins un phtalate de ladite charge de PVC est un phtalate de formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ dont les groupements esters sont en position ortho du noyau benzénique, R₁ ou R₂ étant choisis indépendamment parmi l'un des éléments du groupe constitué par une chaîne alkyle, linéaire ou ramifiée ou cyclique, une chaîne alkoxyalkyle, linéaire ou ramifiée, ou une chaîne aryle ou alkylaryle, R₁ et/ou R₂ comprenant de préférence entre 1 et 20 atomes de carbone, voire entre 1 et 15 atomes de carbone.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le plastique PVC cible est sensiblement exempt dudit phtalate, et de préférence comprend moins de 0,1% massique au total de phtalates choisis dans la liste constituée par le phtalate de dibutyle, phtalate de dioctyle ou de diéthylhexyl, phtalate de benzyle et butyle, phtalate de dibutyle, phtalate de diisobutyle, phtalate de dipentyle, phtalate de diisopentyle, phtalate de n-pentyle et isopentyle, phtalate de dihexyle, phtalate de bis(2-méthoxyéthyle), et leurs mélanges.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, l'étape b), et éventuellement les étapes f₁) et/ou f₂), sont réalisées à une température comprise entre la température ambiante et 200°C, de préférence comprise entre 40°C et 180°C, à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 11,0 MPa, de préférence comprise entre la pression atmosphérique et 5,0 MPa, et pendant une durée comprise entre 1 minute et 10 heures, de préférence comprise entre 10 minutes et 4 heures.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, lequel l'étape a) et/ou l'étape b), et éventuellement les étapes f₁) et/ou f₂), sont réalisées de sorte que le rapport molaire entre la quantité dudit solvant (9) et la quantité dudit phtalate à extraire ou à transformer est compris entre 2 et 250, de préférence compris entre 4 et 90.

Selon un deuxième aspect, la présente invention porte sur un procédé de recyclage d'un objet à base de PVC contenant au moins un phtalate comportant :

- le conditionnement dudit objet à base de PVC comprenant au moins un broyage ou un déchiquetage dudit objet à base de PVC pour former une charge de PVC sous forme de particules ;
- la récupération d'un dialkylphtalate et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir de ladite charge de PVC sous forme de particules selon l'invention.

Selon un troisième aspect, la présente invention porte sur un procédé de fabrication d'un objet à base de PVC souple comportant un plastique PVC recyclé et/ou un dialkylphtalate obtenus par le procédé de récupération d'un dialkylphtalate et d'un plastique PVC cible réutilisable selon l'invention.

5 D'autres objets et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description qui suit, d'exemples de réalisation particuliers de l'invention, donnés à titre d'exemples non limitatifs, la description étant faite en référence aux figures annexées décrites ci-après.

Liste des figures

La figure 1 est un schéma du procédé selon un mode de réalisation de l'invention comportant les étapes a), b), c) et d).

10 La figure 2 est un schéma du procédé selon un autre mode de réalisation comportant les étapes a), b), c) et d), avec à l'étape d) une séparation entre le DAP, le solvant, des sous-produits obtenus à l'étape b) de type esters, éthers, cétales ou acétales, et les phtalates partiellement convertis et/ou non convertis éventuellement en mélange avec des impuretés solubles.

15 La figure 3 est un schéma du procédé selon les modes de réalisation illustrés à la figure 1 ou à la figure 2, comportant les étapes a), b), c), d), et illustrant la mise en œuvre d'autres étapes optionnelles de transestérification (f_1) et de recyclage de divers flux.

La figure 4 est un schéma du procédé selon un autre mode de réalisation de l'invention comportant les étapes a), b), c), d) ainsi qu'une étape de purification e) d'un premier effluent obtenu à l'étape d) comprenant le DAP.

20 La figure 5 est un schéma du procédé selon le mode de réalisation illustré à la figure 4, et illustrant la mise en œuvre d'autres étapes optionnelles de transestérification (f_1 ; f_2) et de recyclage de divers flux.

25 La figure 6 est un schéma du procédé selon un mode de réalisation préféré de l'invention, comportant une mise en œuvre au sein d'une même opération unitaire des étapes a) et b) (première variante du procédé selon l'invention), une étape de purification e) d'un premier effluent obtenu à l'étape d) comprenant le DAP et une étape supplémentaire de transestérification f_2) du résidu issu de l'étape e).

La figure 7 est un schéma du procédé selon un autre mode de réalisation de l'invention comportant les étapes a), b), c), d), dans lequel les étapes a) et b) font l'objet de deux opérations unitaires distinctes (deuxième variante du procédé selon l'invention), et dans lequel l'étape c) est réalisée entre les étapes a) et b).

30 La figure 8 est un schéma du procédé tel qu'illustré à la figure 7, selon un mode de réalisation préféré comportant une étape de purification e) d'un premier effluent obtenu à l'étape d) comprenant le DAP et une étape supplémentaire de transestérification f_2) du résidu issu de l'étape e).

Sur les figures, les mêmes références désignent des éléments identiques ou analogues.

Description des modes de réalisation

35 Terminologie

Certaines définitions sont données ci-dessous, bien que plus de détails sur les objets définis ci-après puissent être donnés plus loin dans la description.

On entend par objet à base de PVC, un objet, en général de consommation, qui comprend, et de préférence est constitué de, au moins un plastique PVC.

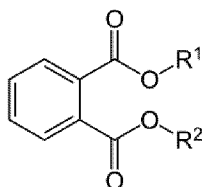
On entend par plastique polychlorure de vinyle, dénommé encore plastique PVC ou simplement PVC, la combinaison d'un polymère PVC, encore appelé résine PVC, avec divers additifs choisis en fonction des fonctionnalités requises pour le plastique PVC, elles-mêmes choisies en fonction des applications visées.

5 Ledit polymère PVC est issu de la polymérisation radicalaire du chlorure de vinyle (VCM), monomère lui-même obtenu à partir de chlore et d'éthylène. En fonction de la mise en œuvre de ladite polymérisation, quatre familles de résines PVC sont utilisables : 1) les résines PVC suspension ou PVC-S (polymérisation en suspension du VCM), 2) les résines PVC émulsion ou PVC « pâtes » (polymérisation en émulsion), 3) les résines PVC masse ou PVC-M (polymérisation en masse) et 4) les
10 résines PVC surchlorées ou PVC-C, obtenues par sur-chloration en post-traitement des résines précédentes.

Lesdits additifs entrant dans la composition d'un plastique PVC peuvent être des molécules ou macromolécules organiques ou bien des (nano)particules inorganiques et sont utilisés en fonction des propriétés qu'ils confèrent à la résine PVC : résistance à la chaleur, à la lumière ou à un stress
15 mécanique (stabilisants), souplesse (plastifiants), facilité de mise en œuvre (lubrifiants), coloration (colorants/pigments), etc.

On entend par phtalates, le groupe de produits chimiques formé par les diesters carboxyliques de l'acide *o*-phtalique. Ils sont composés d'un noyau benzénique et de deux groupements esters carboxyliques placés en position ortho du noyau benzénique. Ils peuvent être décrits à l'aide de la
20 formule suivante :

Chem1



ou encore par la formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$, où R_1 et R_2 sont choisis indépendamment parmi l'un des éléments du groupe constitué par une chaîne alkyle, linéaire, ramifiée ou cyclique, une chaîne
25 alkoxyalkyle, linéaire ou ramifiée, ou une chaîne aryle ou alkylaryle. Ladite chaîne alkyle, alkoxyalkyle, aryle ou alkylaryle peut typiquement comporter entre 1 et 20 atomes de carbone, voire comporter entre 1 et 15 atomes de carbone.

Par exemple, R_1 et/ou R_2 peuvent être choisis parmi les groupes éthyle, n-butyle, iso-butyle, n-pentyle, iso-pentyle, n-hexyle, n-octyle, n-nonyle, iso-nonyle, n-décyle, iso-décyle, méthoxyéthyle, benzyle. Les
30 phtalates sont couramment utilisés comme plastifiants des matières plastiques et en particulier comme plastifiants des plastiques du type PVC, notamment pour les rendre souples.

Dans la présente description, le terme « transestérification » désigne la réaction chimique permettant de transformer au moins une fonction ester carboxylique $-COOR_1$ ou $-COOR_2$ d'un phtalate tel que défini ci-dessus en une nouvelle fonction ester carboxylique $-COO(C_nH_{2n+1})$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, et ceci
35 quel que soit le réactif employé.

Dans la présente description, le terme « dialkylphtalate » (DAP) désigne le produit de formule brute $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ résultant de la réaction de transestérification entre au moins un plastifiant de type phtalate (et en particulier de formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$, comme décrite ci-dessus) présent dans des objets à base de PVC avec toute molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de

formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, pouvant aussi être appelée « réactif » ou « solvant » dans le reste de la description, avec n et m entiers positifs tels que $n < 4$ ou $n > 8$ et m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, Z étant un groupe choisi dans la liste constituée par l'un des éléments suivants : R, COOR, CO,CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR, et HCO, avec R et R' étant choisi indépendamment parmi un
5 groupement alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ou aryle, comprenant par exemple entre 1 et 20 atomes de carbone, voire entre 1 et 15 atomes de carbone. Ladite molécule chimique est décrite de manière plus détaillée plus loin dans la description. Le diméthylphtalate est un exemple de DAP.

On entend par « sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales » (SP), les sous-produits de formule R_1OZ ou R_2OZ résultant de la réaction de transestérification entre au moins un plastifiant de
10 type phtalate (et en particulier de formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$, comme décrite ci-dessus) présent dans des objets à base de PVC avec le réactif (molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ comme définie ci-dessus). R_1 et R_2 sont définis de manière identique à R_1 et R_2 du phtalate. Z est défini de manière identique à Z du réactif.

On entend par « alkylphtalate intermédiaire » (API), le sous-produit de formule brute
15 $C_6H_4(COOR_1)(COOC_nH_{2n+1})$ ou $C_6H_4(COOR_2)(COOC_nH_{2n+1})$ résultant de la réaction de transestérification incomplète entre au moins un plastifiant de type phtalate (et en particulier de formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$, comme décrite ci-dessus) présent dans des objets à base de PVC avec le réactif (molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ comme définie ci-dessus). R_1 et R_2 sont définis de manière identique à R_1 et R_2 du phtalate. Z est défini de manière
20 identique à Z du réactif.

On entend par « plastique PVC cible réutilisable », un « PVC exempt de phtalates », c'est-à-dire le solide comprenant au moins la résine PVC additionnée d'au moins un des additifs présents initialement dans le plastique PVC de la charge de PVC traitée selon l'invention, et duquel les phtalates ont été
25 extraits et transformés sous la forme d'au moins un dialkylphtalate selon l'invention. Les termes « exempt de phtalates » signifient en particulier que le PVC solide obtenu comme produit du procédé selon l'invention contient, au total, moins de 0,1% poids de phtalates soumis à autorisation par la réglementation REACH en Europe (annexe XIV du règlement (CE) N°1907/2006 du parlement européen et du conseil du 18 décembre 2006), en particulier moins de 0,1% poids de phtalates, choisis dans la
30 liste constituée par les phtalates suivants : phtalate de dibutyle (DBP), phtalate de dioctyle ou de diéthylhexyl (DOP ou DEHP), phtalate de benzyle et butyle (BBP), phtalate de dibutyle (DBP), phtalate de diisobutyle (DIBP), phtalate de dipentyle (DPP), phtalate de diisopentyle, phtalate de n-pentyle et isopentyle, phtalate de dihexyle, phtalate de bis(2-méthoxyéthyle), seuls ou en mélange.

Dans la présente description, l'expression « supérieur à... » est entendue comme strictement
35 supérieur, et symbolisée par le signe « > », et l'expression « inférieur à » comme strictement inférieur, et symbolisée par le signe « < ».

Dans la présente description, les indices « n » et « m » des formules chimiques citées sont des entiers positifs (c'est-à-dire strictement supérieurs à zéro). Selon l'invention, n est inférieur à 4 ou supérieur à 8, et de préférence inférieur ou égal à 20, voire inférieur ou égal à 15. Selon l'invention, m est un
40 entier supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3.

Dans la présente description, on entend par température ambiante (T_{amb}) une température typiquement de $20^\circ C \pm 5^\circ C$, et par pression atmosphérique une pression de 0,101325 MPa.

Dans la présente description, le terme « comprendre » est synonyme de (signifie la même chose que) « comporter », « inclure » et « contenir », et est inclusif ou ouvert et n'exclut pas d'autres éléments qui ne seraient pas mentionnés. Il est entendu que le terme « comprendre » inclut le terme exclusif et fermé « consister ».

5 Dans la présente description, l'expression « compris entre ... et ... » signifie que les valeurs limites de l'intervalle sont incluses dans la gamme de valeurs décrite, sauf spécifié autrement.

Dans la présente description, les différentes plages de paramètres pour une étape donnée telles que les plages de pression et les plages température peuvent être utilisées seule ou en combinaison. Par exemple, dans la présente description, une plage de valeurs préférées de pression peut être combinée
10 avec une plage de valeurs de température plus préférées.

Dans la suite, des modes de réalisation particuliers de l'invention peuvent être décrits. Ils pourront être mis en œuvre séparément ou combinés entre eux, sans limitation de combinaisons lorsque c'est techniquement réalisable.

15 La description du procédé selon l'invention ci-dessous se réfère aux schémas des figures 1 à 8, illustrant différentes mises en œuvre du procédé selon l'invention.

Conformément à l'invention, le procédé de récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC contenant au moins un phtalate, comporte, et peut consister en, les étapes suivantes :

20 a) une extraction solide-liquide de ladite charge de PVC sous forme de particules 1 par mise en contact desdites particules de la charge de PVC avec un solvant 9 comportant au moins une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, n et m étant des entiers positifs avec $n < 4$ ou $n > 8$, m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, et Z étant un groupe choisi dans la liste constituée par l'un des éléments suivants : R, COOR, CO, CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR, et HCO, et avec R et R' étant choisi indépendamment parmi un groupement alkyle, linéaire, ramifié ou cyclique,
25 ou un groupement aryle, pour produire une phase liquide enrichie en ledit phtalate et une phase solide comportant du plastique PVC appauvri en ledit phtalate ;

b) la transformation chimique dudit phtalate de ladite phase liquide en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par transestérification au moyen de ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ pour enrichir ladite phase liquide en ledit dialkylphtalate
30 ;

c) une séparation solide-liquide entre ladite phase solide et ladite phase liquide pour produire au moins un flux solide comportant le plastique PVC appauvri en ledit phtalate 6 afin de récupérer ledit plastique PVC cible ;

35 d) une séparation liquide-liquide de ladite phase liquide 4, pour produire au moins un premier effluent liquide comportant ledit dialkylphtalate (5 ou 14) et un deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant (7 ou 12).

Charge

Le procédé selon l'invention est alimenté par une charge appelée « charge de PVC » 1 comprenant au moins un plastique PVC, lequel comprend nécessairement au moins un phtalate tel que décrit dans la
40 présente invention.

Ledit plastique PVC peut comporter au moins 0,1% massique de phtalates, voire au moins 1% massique de phtalates ou encore au moins 5% massique de phtalates. En général, les plastiques PVC

comprennent avantageusement moins de 60% poids de phtalates, typiquement moins de 30% poids de phtalates.

Ladite charge de PVC est avantageusement une charge de PVC à recycler de type « chutes de production », i.e. des déchets issus des procédés de production du polymère PVC lors de sa polymérisation ou du plastique PVC lors de sa formulation/mise en forme ou de l'objet à base de PVC lors de sa production, ou de type « déchets post-consommation », i.e. des déchets générés après consommation par l'utilisateur dudit objet à base de PVC.

En particulier, la charge de PVC à recycler peut être issue de toutes filières de collecte et de tri ou réseaux existant(e)s pour les chutes de production et/ou les déchets post-consommation permettant d'isoler un flux à base d'au moins un plastique PVC comprenant au moins un phtalate, notamment les filières de collecte et de tri ou réseaux propres aux déchets plastiques.

Ainsi, la charge de PVC, qui est typiquement de type « chutes de production » et/ ou de type « déchets post-consommation » provient en général des grands domaines d'application utilisateurs du plastique PVC comme, et de façon non exhaustive, les domaines du bâtiment et de la construction, des emballages, de l'automobile, des équipements électriques et électroniques, des sports, des équipements médicaux, etc. De préférence, la charge de PVC provient du domaine du bâtiment et de la construction. Plus précisément, les objets à base de PVC sont en général utilisés dans ces domaines comme profilés (fenêtres, portes, stores, coffres de volets roulants), tuyaux et raccords, divers rigides et bouteilles, plaques et films rigides, films et feuilles souples, tubes et profilés souples, câbles, revêtements de sol, tissus enduits, etc. De préférence, les objets à base de PVC formant la charge de PVC comprennent au moins du PVC dit souple, c'est à dire du PVC contenant des additifs de type plastifiants, de préférence de type phtalate, comme c'est le cas par exemple pour les objets à base de PVC suivants : films et feuilles souples, tubes et profilés souples, câbles, revêtements de sol, tissus enduits, etc.

Avantageusement, la charge de PVC comprend au moins 50% massique, de préférence au moins 70% massique, de manière préférée au moins 90% massique et de manière encore plus préférée au moins 95% massique de plastique PVC comprenant au moins un phtalate.

De préférence, la charge de PVC comprend du PVC dit souple, c'est à dire du PVC contenant des additifs de type plastifiants, de préférence de type phtalate.

De façon encore plus préférée, la charge de PVC comprend majoritairement, voire exclusivement du PVC dit souple, c'est à dire du PVC contenant des additifs de type plastifiants, de préférence de type phtalate.

La charge de PVC traitée dans le procédé de récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable selon l'invention est sous forme de particules. Ainsi, si la charge de PVC est sous une forme initiale qui est celle propre aux chutes de production ou aux déchets post-consommation, notamment dans ce dernier cas sous la forme initiale des objets à base de PVC, elle peut subir, au préalable, une étape de conditionnement comprenant au moins un broyage ou un déchiquetage pour former une charge de PVC sous forme de particules. En fonction des filières et/ou réseaux dont ces chutes de production et/ou objets à base de PVC en fin de vie sont issus, les déchets PVC peuvent être broyés et/ou lavés et/ou subir toute autre étape de conditionnement telle que décrit plus bas, afin de former la charge de PVC sous forme de particules adaptées au procédé selon l'invention. Par exemple, la charge de PVC peut avantageusement être sous la forme de broyats, éventuellement lavés, dont la plus grande dimension est inférieure à 20 cm, de préférence inférieure à 10 cm, de façon préférée inférieure à 1 cm et de façon encore plus préférée inférieure à 5 mm. La charge de PVC peut aussi être

avantageusement sous forme de solide micronisé, c'est-à-dire sous forme de particules de préférence ayant une taille moyenne inférieure à 1 mm, par exemple comprise entre 10 micromètres (μm) et 800 micromètres (μm). La taille moyenne correspond avantageusement au diamètre moyen des sphères circonscrites auxdites particules.

5 Ainsi, par charge de PVC sous forme de particules, on entend des particules de plastique PVC ayant typiquement une taille moyenne, telle que définie précédemment, comprise entre 10 μm et 20 cm, par exemple des particules de type broyats ayant une taille moyenne comprise entre 1 mm et 20 cm, de préférence comprise entre 1 mm et 10 cm, plus préférentiellement comprise entre 1 mm et 1 cm, encore plus préférentiellement comprise entre 1 mm et 5 mm, ou des particules issues d'une
10 micronisation (broyage très fin pour produire une poudre) d'une taille moyenne inférieure à 1 mm, de préférence comprise entre 10 μm et 800 μm .

De préférence, la charge de PVC traitée dans le procédé selon l'invention est sous forme de particules de type broyats, de préférence des particules de taille moyenne comprise entre 1 mm et 5 mm, ou des
15 particules issues d'une micronisation (broyage très fin pour produire une poudre) d'une taille moyenne inférieure à 1 mm.

La charge de PVC peut également comprendre des impuretés « macroscopiques », comme du verre, du métal, des plastiques autres que le PVC (par exemple PET, etc.), du bois, du papier, du carton, des éléments minéraux, etc. Avantageusement, la charge de PVC comprend au plus 50% massique, de
20 préférence au plus 30% massique, de manière préférée au plus 10% massique et de manière encore plus préférée au plus 5% massique d'impuretés « macroscopiques ».

Avantageusement, la charge de PVC sous forme de particules présente une teneur en eau inférieure ou égale à 0,3% massique, et de préférence inférieure ou égale à 0,1% massique.

Les différentes étapes du procédé selon l'invention menant au DAP et au plastique PVC cible réutilisable sont détaillées dans les paragraphes qui suivent.

25 **Etape préalable optionnelle de conditionnement de la charge de PVC**

Selon l'invention, le procédé peut comprendre une étape préalable de conditionnement de la charge de PVC (non représentée dans les figures) comportant au moins une étape de broyage ou de déchiquetage de la charge de PVC pour former une charge de PVC sous forme de particules solides telle que définie plus haut, apte à être envoyée à l'étape a) d'extraction solide-liquide. Cette étape
30 préalable de conditionnement peut en outre comprendre une ou plusieurs étapes mentionnées dans la liste non exhaustive suivante : broyage par micronisation, tri, sur tri, lavage, séchage, etc. En fonction de la nature de la charge de PVC traitée, l'étape ou les étapes, ainsi que leurs fréquences et enchainements possibles, impliquées dans l'étape préalable de conditionnement sont notamment choisies par l'Homme du métier de façon à limiter la quantité d'impuretés macroscopiques et à réduire
35 la taille des éléments solides composant initialement la charge de PVC. Par exemple, l'étape préalable de conditionnement permet de fournir une charge de PVC sous forme de particules, par exemple de broyats, lavées, de taille moyenne inférieure à 5 mm, dont la teneur en impuretés macroscopiques est de préférence au plus de 10% massique, et de façon plus préférée au plus de 5% massique. Ladite charge de PVC préalablement conditionnée peut également être sous la
40 forme de particules solides micronisées, c'est-à-dire sous la forme de particules ayant une taille moyenne inférieure à 1 mm, par exemple comprise entre 10 μm et 800 μm .

L'étape préalable de conditionnement de la charge de PVC comprend de préférence au moins une étape de séchage de la charge de PVC déjà sous forme de particules solides de taille et de teneur en

impuretés macroscopiques *ad hoc*, telle que ladite charge de PVC contienne une teneur en eau résiduelle d'au plus 0,3 % massique et de préférence d'au plus 0,1% massique.

Étape a) d'extraction solide-liquide des phtalates

5 Le procédé selon l'invention comprend une étape a) d'extraction solide-liquide du ou des phtalates de la charge de PVC sous forme de particules 1 par la mise en contact de ladite charge 1 avec un solvant 9 comportant, et de préférence constitué par, la molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, et Z étant un groupe choisi dans la liste constituée par l'un des éléments suivants : R, COOR, CO, CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, COR, et HCO, avec R et R' étant choisi indépendamment parmi un groupement alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ou aryle, comprenant par exemple entre 1 et 20 atomes de carbone, voire entre 1 et 15 atomes de carbone, afin d'obtenir un effluent 2 comprenant au moins une phase liquide et une phase solide.

En particulier, dans la formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$:

15 Lorsque $m=1$, Z est choisi parmi R, COOR, COR, CNRR', HCO ;

Lorsque $m=2$, Z est choisi parmi CO, SO, SO₂ ; et

Lorsque $m=3$, Z est choisi parmi PO, P, CR.

Ladite phase liquide est alors enrichie en ledit ou lesdits phtalates, et la phase solide comporte du plastique PVC appauvri en ledit ou lesdits phtalates.

20 Le choix spécifique de n pour la molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal du solvant (exclusion, pour le choix de la chaîne alkyle C_nH_{2n+1} , des chaînes en C4, C5, C6, C7, C8) permet, lors de l'étape b), de transformer, par transestérification au moyen de ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, lesdits phtalates en au moins un DAP tel que défini dans la présente description, qui ne fait pas partie des phtalates non désirables tels que ceux soumis à autorisation par la réglementation REACH discutés plus haut.

25 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal a pour formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ avec $n < 4$, de préférence $n = 1$ ou $n = 2$, et de façon encore plus préférée $n = 1$.

30 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal a pour formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ avec $n > 8$ et n inférieur ou égal à 20, voire n inférieur ou égal à 15.

De préférence, n est un entier tel que $n < 4$, et de façon plus préférée, n est égal à 1 ou 2.

35 Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite molécule chimique est un ester porteur d'un ou plusieurs groupements alcoxyles de formule $(C_nH_{2n+1}O)_m$, avec $n < 4$ ou $n > 8$ et m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3.

Ledit ester est de préférence choisi dans la liste constituée par : les esters carboxyliques de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$, les esters de carbonate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CO$, les orthoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3CR$, les iminoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)CNRR'$, les esters de phosphite de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3P$, les esters de phosphate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$, les esters de sulfite de formule 40 $(C_nH_{2n+1}O)_2SO$, les esters de sulfate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2$, les esters de l'acide formique (formiates d'alkyle) de formule $(C_nH_{2n+1}O)HCO$, comme le formiate d'éthyle ou de méthyle, et leurs mélanges sous réserve que les esters impliqués dans lesdits mélanges aient des groupements alcoxyles $C_nH_{2n+1}O$ avec

une valeur de n strictement identique. Ladite liste d'esters n'est pas exhaustive. Les groupements R et R' sont choisis indépendamment parmi un groupement alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ou aryle, comprenant par exemple entre 1 et 20 atomes de carbone, voire entre 1 et 15 atomes de carbone.

De préférence, ladite molécule chimique de type ester est un ester carboxylique de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$ avec n tel que $n < 4$ ou $n > 8$, choisi dans la liste constituée par : l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de nonyle (linéaire ou ramifié), l'acétate de décyle (linéaire ou ramifié), le propanoate de méthyle, le propanoate d'éthyle, le propanoate de propyle, le propanoate d'isopropyle, le propanoate de nonyle (linéaire ou ramifié), le propanoate de décyle (linéaire ou ramifié). De façon encore plus préférée, ladite molécule chimique de type ester est l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, ladite molécule chimique est un éther de formule $(C_nH_{2n+1}O)R$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par : l'éther de diméthyle, l'éther de diéthyle, l'éther de dipropyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de dinonyle (linéaire ou ramifié), l'éther de didécyle (linéaire ou ramifié). De préférence, ladite molécule chimique est l'éther de diméthyle ou l'éther de diéthyle.

Un éther préféré peut aussi être le méthoxycyclopentane (CPME).

Selon un ou plusieurs autres modes de réalisation, ladite molécule chimique est un cétal ou acétal, respectivement de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ ou $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$, avec $n < 4$ ou $n > 8$ et R et R' étant choisis indépendamment parmi un groupement alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ou aryle, ladite molécule chimique cétal ou acétal étant de préférence choisi dans la liste constituée par : le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane, le 2,2-diméthoxybutane, le diéthylacétal, le 2,2-diéthoxypropane, et le 2,2-dipropoxypropane. De préférence, ladite molécule chimique de type cétal ou acétal est le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane ou le 2,2-diméthoxybutane.

De préférence, l'étape a) d'extraction solide-liquide du ou des phtalates de la charge de PVC 1 est réalisée par la mise en contact de ladite charge 1 sous forme de particules avec de l'acétate de méthyle ou du propanoate de méthyle, par exemple du propanoate de méthyle. Dans ce cas, le DAP produit par le procédé est le diméthylphtalate (DMP).

L'étape a) d'extraction solide-liquide du ou des phtalates de la charge de PVC 1 est réalisée de préférence selon les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre la température ambiante et 200°C, de préférence comprise entre 40°C et 180°C, de façon plus préférée comprise entre 60°C et 150°C, une pression comprise entre la pression atmosphérique et 11,0 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5,0 MPa, de façon plus préférée entre la pression atmosphérique et 2,0 MPa, un temps de séjour compris entre 1 min et 10 h, de préférence entre 10 min et 4 h, de façon plus préférée entre 10 min et 2 h.

De préférence, l'étape a) est réalisée de sorte que le rapport molaire entre la quantité de la molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal du solvant 9 et la quantité du ou des phtalates à extraire de la charge de PVC 1 soit compris entre 2 et 250, de préférence compris entre 4 et 90, et de façon encore plus préférée entre 4 et 30.

Le réacteur de l'étape a) du procédé selon l'invention peut avantageusement être un réacteur de type agité par un système d'agitation mécanique et/ou par boucle de recirculation et/ou par fluidisation, par exemple un réacteur de type discontinu ou continu parfaitement agité, ou un réacteur de type tambour rotatif.

En matière de mise en œuvre, la charge de PVC sous forme de particules 1 et le solvant 9 sont avantageusement mélangés.

Selon une première option, ledit mélange peut être réalisé préalablement à l'introduction de la charge et du solvant dans le réacteur de l'étape a) d'extraction solide-liquide. Dans ce cas, ledit mélange peut être formé dans un mélangeur et peut ensuite être introduit dans le réacteur, ce dernier étant maintenu à une pression et une température désirées.

Selon une deuxième option, la charge de PVC sous forme de particules 1 et le solvant 9 peuvent être introduits séparément dans le réacteur de l'étape a) du procédé selon l'invention. Ladite charge de PVC solide et le solvant sont alors de préférence injectés dans le réacteur par deux lignes distinctes, l'une permettant d'injecter le solvant 9, et l'autre la charge de PVC solide sous forme de particules 1. Dans ce cas, le mélange de la charge de PVC et du solvant se forme directement dans ledit réacteur.

Conformément à l'invention, ladite étape a) d'extraction solide-liquide permet l'obtention d'au moins un effluent 2 comprenant au moins une phase liquide contenant au moins les phtalates extraits et au moins une phase solide contenant le plastique PVC appauvri en phtalates, de préférence exempt de phtalates.

Étape b) de transformation chimique desdits phtalates

Le procédé selon l'invention comprend une étape b) de transformation chimique du ou des phtalates extraits à l'étape a) en au moins un DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par réaction de transestérification, de préférence en phase liquide, entre le ou lesdits phtalates de la phase liquide issue de l'étape a) et la molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ du solvant 9, telle que définie plus haut à l'étape a), incluant aussi toutes les préférences de molécules telles qu'également définies à l'étape a) pour ledit solvant 9.

L'étape b) de transformation chimique du ou des phtalates présents dans la phase liquide à l'issue de l'étape a) en un DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par réaction de transestérification est de préférence réalisée selon les conditions opératoires suivantes : une température comprise entre la température ambiante et 200°C, de préférence comprise entre 40°C et 180°C, de façon plus préférée comprise entre 60°C et 150°C, une pression comprise entre la pression atmosphérique et 11,0 MPa, de préférence entre la pression atmosphérique et 5,0 MPa, de façon plus préférée entre la pression atmosphérique et 2,0 MPa, un temps de séjour compris entre 1 min et 10 h, de préférence entre 10 min et 4 h, de façon plus préférée entre 10 min et 2 h.

De préférence, l'étape b) est réalisée de sorte que le rapport molaire entre la quantité de molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal du solvant 9 et la quantité de phtalates à transformer de la phase liquide contenant le ou les phtalates extraits à l'issue de l'étape a) soit compris entre 2 et 250, de préférence compris entre 4 et 90 et de façon encore plus préférée entre 4 et 30.

Le solvant utilisé pour réaliser l'étape b) est le même que celui utilisé pour réaliser l'étape a).

De préférence, ladite étape b) de transformation chimique du ou des phtalates extraits à l'étape a) en un DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par réaction de transestérification est réalisée en présence d'un catalyseur de transestérification, avantageusement introduit dans le milieu réactionnel. Le catalyseur de transestérification ainsi utilisé est par exemple choisi parmi les catalyseurs de la liste non exhaustive suivante, bien connue de l'Homme du métier, et de préférence dans la liste constituée par :

- les catalyseurs homogènes tels que les catalyseurs basiques (hydroxyde de sodium ou de potassium, méthylate de sodium ou de potassium, carbonate de sodium ou de potassium, etc.), les catalyseurs acides de Brønsted minéraux (acides chlorhydrique, sulfurique, phosphorique, etc.), les catalyseurs acides de Brønsted organiques (acides méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, trifluoroacétique, etc.), les catalyseurs acides de Lewis dont notamment les composés du bore (BH_3 , BF_3) et de l'aluminium (AlF_3 , AlCl_3), et les composés organométalliques ;

- les catalyseurs hétérogènes tels que les oxydes de métaux alcalino-terreux (CaO , BaO , etc.), les carbonates ou hydrogéné-carbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux (CaCO_3 , etc.), les métaux alcalins supportés sur alumines ou zéolites, les oxydes de zinc et leurs mélanges avec d'autres oxydes (par exemple oxyde de zinc et alumine), les résines échangeuses d'ions (cations ou anions), comme par exemple les résines sulfoniques, etc.

Par exemple, le catalyseur utilisé selon l'invention est un catalyseur homogène, notamment un catalyseur homogène de type catalyseur basique comme le méthylate de sodium.

Lorsque la molécule chimique est un ester tel que défini plus haut à l'étape a), en particulier un ester carboxylique de formule $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})\text{COR}$ avec n tel que $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par: l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de nonyle (linéaire ou ramifié), l'acétate de décyle (linéaire ou ramifié), le propanoate de méthyle, le propanoate d'éthyle, le propanoate de propyle, le propanoate d'isopropyle, le propanoate de nonyle (linéaire ou ramifié), le propanoate de décyle (linéaire ou ramifié), par exemple l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle, un catalyseur préféré est un catalyseur homogène, notamment un catalyseur homogène de type catalyseur basique comme le méthylate de sodium.

Lorsque la molécule chimique est un éther tel que défini plus haut à l'étape a), en particulier un éther de formule $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})\text{R}$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par l'éther de diméthyle, l'éther de diéthyle, l'éther de dipropyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de dinonyle (linéaire ou ramifié), l'éther de didécyle (linéaire ou ramifié), par exemple l'éther de diméthyle ou l'éther de diéthyle, un catalyseur préféré est un catalyseur homogène, notamment un catalyseur acide, typiquement un catalyseur de Brønsted organique, comme l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, trifluoroacétique.

Lorsque la molécule chimique est un cétal ou acétal tel que défini plus haut à l'étape a), en particulier un cétal ou acétal respectivement de formule $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{CRR}'$ ou $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{O})_2\text{CRH}$, avec $n < 4$ ou $n > 8$ et R et R' étant choisis indépendamment parmi un groupement alkyle (linéaire, ramifié ou cyclique) ou aryle, de préférence choisi dans la liste constituée par le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane, le 2,2-diméthoxybutane, le diéthylacétal, le 2,2-diéthoxypropane, et le 2,2-dipropoxypropane, par exemple le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane ou le 2,2-diméthoxybutane, un catalyseur préféré est un catalyseur acide, typiquement un catalyseur de Brønsted organique, comme l'acide méthanesulfonique, trifluorométhanesulfonique, trifluoroacétique.

De préférence, la quantité de catalyseur introduite est telle que le ratio massique entre le catalyseur et le ou les phtalates à transformer est compris entre 0,5% et 15% massique, de préférence entre 1% et 10% massique et de façon encore plus préférée entre 1% et 8% massique.

Le catalyseur, qu'il soit homogène ou hétérogène, peut être recyclé et/ou éliminé dans le procédé selon les méthodes bien connues de l'Homme du métier, et est de préférence recyclé. Il peut être isolé, pour être éliminé ou de préférence recyclé pour la réaction de transestérification, dans les étapes aval du procédé, par exemple à l'étape c), à l'étape d) et/ou à l'étape e), ou lors de toute autre étape dédiée.

Le réacteur de l'étape b) du procédé selon l'invention peut avantageusement être un réacteur de type agité par un système d'agitation mécanique et/ou par boucle de recirculation et/ou par fluidisation, par exemple un réacteur de type discontinu ou continu parfaitement agité, ou un réacteur de type tambour rotatif.

- 5 Conformément à l'invention, ladite étape b) de transformation des phtalates permet l'obtention d'au moins un effluent comprenant au moins une phase liquide contenant au moins le DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ obtenu après réaction de transestérification, c'est-à-dire la phase liquide formée à l'issue de l'étape a) et enrichie à l'étape b) en DAP.

10 Les étapes a) et b) du procédé selon l'invention peuvent être mises en œuvre au sein d'une même opération unitaire ou bien faire l'objet de deux opérations unitaires distinctes et consécutives, l'opération unitaire de l'étape a) étant alors toujours réalisée antérieurement à l'opération unitaire de l'étape b).

15 Dans les modes de réalisation représentés aux figures 1 à 5, les étapes a) et b), bien que figurées sous forme de « boîtes » séparées, peuvent être mises en œuvre soit au sein d'une même opération unitaire, soit faire l'objet de deux opérations unitaires distinctes et consécutives. Dans le premier cas, l'effluent 2 est présent au sein du même réacteur utilisé par exemple pour réaliser les deux étapes a) et b).

20 Dans le mode de réalisation représenté à la figure 6, qui est un des modes préférés selon l'invention, les étapes a) et b) font l'objet d'une même opération unitaire, ce qui est cette fois figuré par l'emploi d'une seule « boîte » (a+b).

Dans les modes de réalisation représentés aux figures 7 et 8, celui de la figure 8 étant un des modes préférés selon l'invention, les étapes a) et b) font l'objet de deux opérations unitaires distinctes et consécutives, correspondant à un schéma dans lequel l'étape c) est réalisée entre les étapes a) et b), tel que décrit plus bas.

25 **Etape c) de séparation solide-liquide**

Le procédé selon l'invention comprend une étape c) de séparation solide-liquide entre d'une part la phase liquide contenant le ou les phtalates extraits à l'étape a) et/ou le DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ obtenu après réaction de transestérification à l'étape b), et d'autre part la phase solide contenant le plastique PVC appauvri en phtalates, de préférence exempt de phtalates.

30 La séparation physique de la phase liquide et de la phase solide peut avantageusement être mise en œuvre selon les techniques connues de l'Homme du métier telles que, et de façon non exhaustive, la filtration, la centrifugation, la précipitation électrostatique ou la décantation, lesdites techniques étant utilisées seules ou en combinaison, dans un ordre indifférent.

35 Cette étape c) de séparation solide-liquide permet donc de produire au moins un flux solide (6) comportant le plastique PVC appauvri en le ou les phtalates extraits à l'étape a), afin de récupérer ledit plastique PVC cible réutilisable.

L'obtention du PVC cible réutilisable tel que défini selon l'invention peut nécessiter de renvoyer tout ou partie du flux solide (6) obtenu à l'étape c) vers l'étape a), selon autant de cycles que nécessaires afin de produire ledit plastique PVC cible.

40 Cette possibilité de recyclage du flux solide est représentée aux figures 2 à 8.

Selon une première variante du procédé selon l'invention, ladite étape c) de séparation solide-liquide intervient après la réalisation des étapes a) et b). Cette première variante est illustrée aux figures 1 à

6. Dans ce cas, l'effluent liquide 3 issu de l'étape b) est envoyé à l'étape c) de séparation solide-liquide qui conduit à la séparation entre la phase liquide, contenant au moins le DAP obtenu après réaction de transestérification à l'étape b), et la phase solide contenant le plastique PVC appauvri en phtalate(s). Avantageusement pour cette première variante du procédé selon l'invention, les étapes a) et b) sont mises en œuvre conjointement au sein d'une même opération unitaire, cette mise en œuvre spécifique conduisant à une réduction du nombre d'opérations unitaires nécessaires à la réalisation du procédé selon l'invention et donc à une limitation du nombre d'équipements, de la quantité de solvant utilisé, de l'énergie engagée, etc., et donc une diminution des coûts. Un exemple préféré de mise en œuvre selon cette variante est illustré à la figure 6.

5
10 Selon une deuxième variante du procédé selon l'invention, l'étape c) de séparation solide-liquide intervient après la réalisation de l'étape a) et avant la réalisation de l'étape b). Cette deuxième variante est en particulier illustrée aux figures 7 et 8. Dans ce cas, l'effluent liquide 2 issu de l'étape a) est envoyé à l'étape c) de séparation solide-liquide qui conduit à la séparation de la phase liquide contenant les phtalates extraits de la phase solide contenant le PVC appauvri en phtalate(s). Conséquemment pour
15 cette deuxième variante, les étapes a) et b) font l'objet de deux opérations unitaires distinctes. L'étape c) produit donc le flux solide 6 comportant le plastique PVC appauvri en phtalate(s), et un premier flux liquide 18 qui contient le ou les phtalates extraits à l'étape a) et qui est alors envoyé à l'étape b) pour la transformation du ou desdits phtalates par transestérification. Cette deuxième variante est particulièrement adaptée dans le cas où la charge de PVC à traiter conduirait à la formation, lors de
20 l'étape a), d'une phase solide non favorable à la réalisation de la réaction chimique de transestérification (en matière de propriétés chimiques ou rhéologique, etc.).

Pour exemple, selon des modes de réalisation conformes à cette deuxième variante du procédé comme représentés aux figures 7 et 8, dans lesquels l'étape c) est réalisée entre les étapes a) et b), les étapes a) et c) selon l'invention peuvent être consécutivement mises en œuvre dans un même réacteur
25 discontinu possédant un dispositif de filtration de l'effluent liquide 2 permettant plusieurs cycles d'extraction des phtalates de la phase solide et d'un dispositif de soutirage d'au moins la phase solide 6 permettant la récupération finale du plastique PVC cible.

Pour autre exemple, l'étape c) peut se faire par centrifugation de l'effluent liquide 2 ou 3 comprenant la phase liquide contenant au moins les phtalates extraits et/ou le DAP et de la phase solide issue de
30 l'étape a), conduisant à la séparation dudit solide 6, et avantageusement au renvoi de tout ou partie dudit solide à l'étape a), de préférence préalablement mis en suspension, par exemple au moyen d'un appoint de solvant 9 (non représenté dans les figures), jusqu'à produire le plastique PVC cible réutilisable.

Etape d) de séparation liquide-liquide

35 Le procédé selon l'invention comprend une étape d) de séparation liquide-liquide permettant d'extraire le DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ de la phase liquide obtenue à l'issue de la mise en œuvre d'au moins les étapes a), b) et c).

Un flux liquide (4, 13) contenant ladite phase liquide alimente avantageusement cette étape d) de séparation liquide-liquide qui permet ainsi de produire au moins un premier effluent liquide
40 comportant le DAP (flux 5 ou 14 selon les figures) et un deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant (flux 7 ou 12 selon les figures).

L'étape d) de séparation liquide-liquide peut être réalisée selon les méthodes bien connues de l'Homme du métier telles que, et de façon non exhaustive, la distillation, la décantation, l'évaporation,

l'extraction liquide-liquide, etc., réalisées seules ou en combinaison. Les conditions opératoires de cette étape (température, pression, etc.) sont déterminées en fonction de la méthode de séparation choisie.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation, le premier effluent 5 consiste essentiellement en ledit DAP.

5 Dans ce(s) cas, le deuxième effluent liquide 7, représenté par exemple à la figure 1 (ou en tant qu'option à la figure 3), consiste en la phase liquide résiduelle après extraction du DAP, qui contient au moins le solvant, les sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales (SP), les alkylphtalates intermédiaires (API) et le ou les phtalates extraits à l'issue de l'étape a) du procédé selon l'invention éventuellement non convertis. Le deuxième effluent liquide 7 peut être renvoyé, en tout ou partie, de
10 préférence totalement, à l'étape b) du procédé selon l'invention.

Il est également possible dans ce(s) cas, notamment en fonction des méthodes de séparation liquide-liquide choisies, par exemple une distillation avec un soutirage latéral ou une extraction liquide-liquide, de séparer de la phase liquide non seulement le solvant, mais également les SP et très
15 avantageusement les API avec éventuellement les phtalates extraits à l'étape a) et non convertis. Une telle séparation est par exemple illustrée à la figure 2 ou à la figure 7 (et comme alternative à la production d'un flux 7 à la figure 3), où l'on peut voir que l'étape d) produit, en plus du premier effluent 5 consistant essentiellement en ledit DAP et du deuxième effluent 12 consistant essentiellement en
20 ledit solvant, un troisième effluent 10 comportant des SP obtenus lors de la transestérification à l'étape b), et un quatrième effluent 11 comportant du ou des phtalates convertis partiellement (API) et/ou non convertis à l'étape b) et éventuellement d'autres impuretés solubles. Le quatrième effluent 11 peut alors être avantageusement renvoyé à l'étape b) du procédé selon l'invention, notamment selon les première et deuxième variantes du procédé selon l'invention, de façon à poursuivre les réactions chimiques conduisant au DAP et à améliorer ainsi le rendement en ce produit.

Selon un ou plusieurs modes de réalisation alternatifs, tels que représentés aux figures 4 à 6 et à la
25 figure 8, le premier effluent liquide 14 comportant le DAP comprend aussi d'autres composés comme du ou des phtalates convertis partiellement (API) et/ou non convertis à l'étape b) et/ou des impuretés solubles (par exemple des API). Comme décrit plus bas, selon ce ou ces modes de réalisation, une étape de purification du DAP du premier effluent est nécessaire. Selon ce ou ces modes de réalisation, l'étape d) de séparation liquide-liquide produit donc avantageusement ledit premier effluent liquide 14 de
30 DAP non pur, un deuxième effluent liquide 12 de préférence consistant essentiellement en ledit solvant, et de préférence un troisième effluent 10 comportant des SP obtenus lors de la transestérification à l'étape b). L'isolement des SP et du solvant est notamment rendu possible en
35 fonction des méthodes de séparation liquide-liquide choisies, comme par exemple la distillation avec un soutirage latéral ou l'extraction liquide-liquide. Dans le cas où le deuxième effluent liquide 12 consiste essentiellement en ledit solvant ainsi récupéré, le deuxième effluent liquide 12 peut alors être avantageusement renvoyé, en partie ou en totalité, de préférence en totalité, à l'étape a) et/ou à l'étape b) du procédé selon l'invention, et notamment selon les première et deuxième variantes de procédé selon l'invention.

Etape e) de purification du DAP (optionnelle)

40 Le procédé selon l'invention peut comprendre une étape e) optionnelle de purification du premier effluent 14 comprenant le DAP issu de l'étape d) de séparation liquide-liquide, pour améliorer sa qualité et donc, au final, sa valorisation. Les modes de réalisation représentés aux figures 4, 5, 6 et 8 illustrent la mise en œuvre d'une telle étape e) de purification.

Dans le cas de la mise en œuvre de ladite étape e), le solvant a été avantageusement isolé lors de la mise en œuvre de l'étape d). Par ailleurs, les API et éventuellement le ou les phtalates extraits à l'issue de l'étape a) du procédé selon l'invention et non convertis à l'issue de l'étape b) peuvent avoir été isolés lors de l'étape d) du procédé selon l'invention, ou encore être isolés lors de la mise en œuvre de ladite étape e) de purification.

Ainsi, il est possible d'envoyer le premier effluent 14, comprenant le DAP, du ou des phtalates partiellement convertis et/ou non convertis à l'étape b) et éventuellement des impuretés solubles, à cette étape de purification e) pour former un produit liquide 16 consistant essentiellement en ledit DAP, et un résidu liquide 17 comprenant le ou les phtalates partiellement et/ou non convertis à l'étape b) et éventuellement les impuretés solubles.

Le résidu liquide 17 ainsi récupéré peut alors être avantageusement renvoyé à l'étape b) du procédé selon l'invention, notamment selon les première et deuxième variantes du procédé selon l'invention, de façon à poursuivre les réactions chimiques conduisant au DAP, comme illustré à la figure 4 ou à la figure 5.

L'étape e) de purification peut avantageusement être réalisée par des méthodes bien connues de l'Homme du métier, telles qu'une précipitation, une cristallisation, une adsorption, éventuellement suivies d'une filtration ou d'une centrifugation. L'étape e) de purification peut comprendre la mise en œuvre de plusieurs de ces méthodes en parallèle ou en série. Par exemple, et sans être exhaustif, l'étape de purification e) peut comprendre une étape de précipitation et filtration, suivie d'une étape d'adsorption, ou encore comprendre une étape d'adsorption et filtration, éventuellement suivie d'une étape de précipitation, ou encore comprendre une étape de cristallisation et filtration. Les conditions opératoires à cette étape e) (température, pression, etc.) sont déterminées en fonction de la méthode de purification choisie.

Etape(s) supplémentaire(s) f₁) et/ou f₂) de transformation chimique par transestérification (optionnelles)

Afin de favoriser la production du DAP selon l'invention, il est possible de réaliser, indépendamment de l'étape b) de transformation chimique du ou des phtalates extraits à l'étape a), une étape de transformation chimique additionnelle permettant la transformation des API et/ou du ou des phtalates extraits éventuellement non convertis à l'issue de l'étape b).

Le procédé peut ainsi comprendre en outre une étape supplémentaire f₁), tel que représenté à la figure 3 ou la figure 5, de transformation chimique par transestérification du ou des phtalates non convertis à l'étape b) et/ou d'au moins un API produit à l'étape b), en DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen du solvant. Dans ces modes de réalisation, l'étape f₁) est réalisée entre les étapes c) et d), et avantageusement après l'étape b), par envoi de la phase liquide 4, avantageusement obtenue à l'issue de l'ensemble des étapes a), b) et c), dans un premier réacteur de transestérification supplémentaire, pour produire un deuxième flux liquide 13 enrichi en DAP, ledit deuxième flux liquide 13 étant envoyé à l'étape d). Selon ce mode de réalisation, l'étape c) est de préférence mise en œuvre à l'issue de l'étape b).

Le procédé peut aussi comprendre une étape supplémentaire f₂) de transformation chimique par transestérification du ou des phtalates non convertis à l'étape b) et/ou d'au moins un API produit à l'étape b) ou éventuellement à l'étape f₁) optionnelle, en DAP de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen du solvant, l'étape f₂) étant réalisée successivement à l'étape e) par envoi du résidu liquide 17 dans un

deuxième réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un troisième flux liquide 15 enrichi en ledit DAP, ledit troisième flux liquide 15 étant renvoyé à l'étape d).

5 La mise en œuvre de l'étape supplémentaire f_1) et/ou de l'étape supplémentaire f_2) de transformation chimique par transestérification peut être réalisée selon la première variante (étape c) de séparation solide-liquide réalisée après les étapes a) et b)) ou deuxième variante (étape c) de séparation solide-liquide située entre les étapes a) et b)) du procédé selon l'invention.

De préférence, le procédé selon l'invention comprend une seule étape supplémentaire de transformation chimique par transestérification, et de préférence l'étape f_2).

10 La mise en œuvre de l'étape f_1) et/ou de l'étape f_2) est telle que décrite pour l'étape b) du procédé selon l'invention. En particulier, les gammes associées aux conditions opératoires des étapes b) et f_1) et/ou f_2) sont similaires, et ces dernières sont choisies par l'Homme du métier de façon à favoriser la production du DAP en fonction de la nature chimique du flux à traiter en entrée de ladite étape f_1) et/ou étape f_2).

15 Il en est de même pour l'utilisation préférée d'un catalyseur de transestérification 8, tel que décrit à l'étape b). Le catalyseur de transestérification à(aux) l'étape(s) f_1) et/ou f_2) peut être identique ou différent de celui utilisé à l'étape b).

20 Ledit flux envoyé à l'étape f_1) et/ou à l'étape f_2) (flux 4 ou résidu liquide 17) est une phase liquide comprenant un ou des phtalates extraits à l'étape a) et éventuellement partiellement convertis (API) et/ou non convertis à l'étape b), et éventuellement des impuretés solubles, qui sont ensuite isolés soit lors de la mise en œuvre de l'étape d) de séparation liquide-liquide du procédé selon l'invention, soit lors de la mise en œuvre de l'étape e) de purification du procédé selon l'invention si cette dernière est avantagusement mise en œuvre.

25 En fonction des enchainements d'étapes considérés faisant intervenir l'étape f_1) et/ou l'étape f_2), il peut être nécessaire d'utiliser un apport complémentaire de solvant, cet apport complémentaire en solvant pouvant résulter d'un appoint en solvant « frais » 9 ou bien d'un recyclage du flux 12 dudit solvant éventuellement isolé à l'issue de l'étape d) du procédé selon l'invention. Cet apport complémentaire dans le premier réacteur supplémentaire de transestérification mis en œuvre à l'étape f_1) et/ou dans le deuxième réacteur supplémentaire de transestérification mis en œuvre à l'étape f_2), par appoint de solvant frais 9, et/ou par recyclage du deuxième effluent 12 consistant en ledit solvant, est illustré aux figures 3, 5, 6 et 8.

Lorsque l'étape de purification e) est mise en œuvre, au moins une partie dudit résidu liquide 17 produit à l'étape e) peut être recyclée à l'étape f_1), comme illustré à la figure 5, de façon à poursuivre les réactions chimiques conduisant au DAP.

35 Les figures 6 et 8 représentent des modes de réalisation préférés selon respectivement la première variante (étape c) de séparation solide-liquide après la réalisation des étapes a) et b)) et selon la deuxième variante (étape c) de séparation solide-liquide entre les étapes a) et b)) du procédé selon l'invention.

40 Comme visible à la figure 6, selon un mode de réalisation préféré de l'invention conforme à la première variante, le procédé comporte une mise en œuvre au sein d'une même opération unitaire des étapes a) et b), une étape c) de séparation solide-liquide située après les étapes a) et b), une étape d) de séparation liquide-liquide, une étape de purification e) d'un premier effluent 14 obtenu à l'étape d)

comprenant le DAP, et avantageusement une étape supplémentaire de transestérification f₂) du résidu 17 issu de l'étape e).

Selon ce mode de réalisation, tel que schématisé en figure 6, la charge de PVC sous forme de particules 1, éventuellement préalablement conditionnée, est introduite dans un réacteur combinant la réalisation des étapes a) et b) respectivement d'extraction solide-liquide et de transformation chimique par transestérification de préférence en présence d'un catalyseur 8. Le réacteur est également alimenté par un flux de solvant 9 frais externe au procédé comprenant au moins, et de préférence consistant en, une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute (C_nH_{2n+1}O)_mZ telle que définie auparavant, la molécule chimique étant par exemple l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle, de préférence le propanoate de méthyle, et optionnellement par au moins une fraction d'un flux 12 de solvant isolé à l'étape d) de séparation liquide-liquide. L'effluent réactionnel 3 contenant la phase liquide comportant au moins le DAP, de préférence le DMP, et la phase solide comportant le plastique PVC appauvri en phtalates, de préférence exempt de phtalates, est envoyé à l'étape c) de séparation solide-liquide, par exemple mettant en œuvre une centrifugation, pour produire un flux solide 6 comportant ledit plastique PVC appauvri en le ou les phtalates extraits afin de récupérer ledit plastique PVC cible réutilisable, et un flux liquide 4 contenant au moins le DAP, de préférence le DMP, et au moins le solvant. Le flux solide 6 peut être recyclé en partie à l'étape a). Le flux liquide 4 issu de l'étape c), contenant le DAP, le solvant, éventuellement du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API) et éventuellement des sous-produits (SP), est envoyé à l'étape de séparation liquide-liquide d) qui permet d'isoler d'une part le solvant selon un flux 12, mais aussi de préférence les SP selon un flux 10, et enfin un effluent liquide 14 comportant le DAP, de préférence du DMP, et éventuellement du ou des phtalates partiellement et/ou non convertis et éventuellement des impuretés solubles. L'effluent liquide 14 est envoyé vers une étape e) de purification, afin d'obtenir le DAP, de préférence le DMP, purifié. Le résidu 17 issu de cette étape de purification e) pouvant contenir encore du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API), une étape supplémentaire f₂) de transformation chimique de transestérification est de préférence réalisée. Le résidu 17 est donc avantageusement envoyé dans un deuxième réacteur de transestérification contenant un catalyseur de transestérification adapté, pour réaliser la transestérification du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API) au moyen d'un solvant 9. Le solvant peut être un appoint de solvant frais ou provenir du flux 12 recyclé au moins en partie à cette étape f₂). Cette étape f₂) produit un flux liquide 15 enrichi en ledit DAP, de préférence en DMP, renvoyé à l'étape d) de séparation liquide-liquide.

Comme représenté à la figure 8, selon un autre mode de réalisation préféré de l'invention conforme à la deuxième variante, le procédé comporte une mise en œuvre des étapes a) et b) selon deux opérations unitaires distinctes, avec une étape c) réalisée entre les étapes a) et b), suivies d'une étape d), et comporte également une étape de purification e) d'un premier effluent 14 obtenu à l'étape d) comprenant le DAP, et une étape supplémentaire de transestérification f₂) du résidu 17 issu de l'étape e).

Selon ce mode de réalisation, tel que schématisé en figure 8, la charge de PVC sous forme de particules 1, éventuellement préalablement conditionnée, est introduite dans un réacteur pour opérer l'étape a) d'extraction solide-liquide du ou des phtalates de ladite charge de PVC. Le réacteur est alimenté par un flux de solvant 9 frais externe au procédé, comprenant une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, par exemple l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle, de préférence le propanoate de méthyle, et optionnellement par un flux 12 de solvant isolé à l'étape d) ultérieure de

séparation liquide-liquide. L'effluent 2 produit à l'étape a) comprend au moins une phase liquide contenant au moins le ou les phtalates extraits de ladite charge 1 et au moins une phase solide contenant le plastique PVC appauvri en phtalates, de préférence exempt des phtalates extraits. L'effluent 2 est envoyé à une étape c) de séparation solide-liquide, par exemple mettant en œuvre une centrifugation, pour produire un flux solide 6 comportant ledit plastique PVC appauvri en le ou les phtalates, afin de récupérer ledit plastique PVC cible réutilisable, et un flux liquide 18 contenant au moins le ou les phtalates extraits à l'étape a) et au moins le solvant. Le flux liquide 18 est alors envoyé dans un réacteur pour effectuer l'étape b) de transformation chimique du ou des phtalates extraits par transestérification de préférence en présence d'un catalyseur 8. Le réacteur de transestérification peut être également alimenté par un flux de solvant 9 frais externe au procédé comprenant la même molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, par exemple l'acétate de méthyle ou le propanoate de méthyle, de préférence le propanoate de méthyle, et optionnellement par au moins une fraction d'un flux 12 de solvant isolé à l'étape d) de séparation liquide-liquide. L'effluent réactionnel 4 contenant la phase liquide comportant au moins le DAP, de préférence le DMP, le solvant, éventuellement du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API) et éventuellement des sous-produits (SP), est envoyé à l'étape de séparation liquide-liquide d) qui permet d'isoler d'une part le solvant selon un flux 12, mais aussi les SP selon un flux 10, et enfin un effluent liquide 14 comportant le DAP, de préférence du DMP, et éventuellement du ou des phtalates partiellement (API) et/ou non convertis et éventuellement des impuretés solubles. L'effluent liquide 14 est envoyé de préférence vers une étape e) de purification, afin d'obtenir le DAP, de préférence le DMP, purifié 16. Le résidu 17 issu de cette étape de purification e) pouvant contenir encore du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API), une étape supplémentaire f₂) de transformation chimique transestérification est de préférence réalisée. Le résidu 17 est avantageusement envoyé dans un deuxième réacteur de transestérification contenant de préférence un catalyseur de transestérification adapté, pour réaliser la transestérification du ou des phtalates non convertis ou partiellement convertis (API) au moyen d'un solvant 9 comprenant la molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ telle que définie auparavant. Le solvant peut être un appoint de solvant frais ou provenir du flux 12 recyclé au moins en partie à cette étape f₂). Cette étape f₂) produit un flux liquide 15 enrichi en ledit DAP, de préférence en DMP, renvoyé à l'étape d) de séparation liquide-liquide.

La présente invention porte également sur un procédé de recyclage d'un objet à base de PVC contenant au moins un phtalate, ledit procédé de recyclage comportant :

- le conditionnement de l'objet à base de PVC comprenant au moins un broyage ou un déchiquetage de l'objet à base de PVC pour former une charge de PVC sous forme de particules ;
- la récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir de ladite charge de PVC sous forme de particules selon le procédé, décrit plus haut en détail, de récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable.

L'étape de conditionnement de l'objet à base de PVC peut inclure les différentes étapes détaillées plus haut pour le conditionnement préalable de la charge de PVC avant son introduction à l'étape a).

La présente invention porte également sur un procédé de fabrication d'un objet à base de PVC souple comportant un plastique PVC recyclé et/ou un DAP obtenus par le procédé de récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable décrit plus haut en détail. Un tel procédé de fabrication comprend typiquement une étape de récupération d'un DAP et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC, comme détaillé plus haut, puis une étape

de mélange dudit plastique PVC cible réutilisable avec des additifs ou une étape de mélange dudit DAP récupéré avec une résine PVC, puis une étape de mise en forme dudit mélange.

Exemples

Exemple 1

5 Cet exemple 1 illustre l'invention sans en limiter la portée, et illustre notamment l'extraction d'un phtalate contenu dans un plastique PVC et la conversion du phtalate en diméthylphtalate en présence d'un catalyseur, par transestérification au moyen de la molécule chimique ester carboxylique propanoate de méthyle.

10 18,2 g d'une charge de plastique PVC (issue d'objets à base de PVC de type « tube médical »), sous la forme d'extrudés de taille moyenne 2 mm, contenant 4,4 g de di-décy phtalate (DIDP), sont introduits dans un réacteur agité par un système d'agitation mécanique, de type pales. 17,35 g de propanoate de méthyle sont alors ajoutés, le ratio molaire propanoate de méthyle/DIDP étant de 20. 0,17 g de catalyseur (NaOMe) sont alors ajoutés au mélange précédent de telle sorte que le pourcentage massique NaOMe/DIDP soit de 4%.

15 Le réacteur est fermé de façon étanche, purgé à l'azote puis chauffé jusqu'à 100°C avec une pression autogène de l'ordre de 1,2 MPa et maintenu dans ces conditions pendant 4 h sous une agitation de 1000 tour/min. Le réacteur est ensuite refroidi.

Après 4 h, on obtient un solide et un liquide qui sont analysés.

20 Les analyses par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID) de la phase liquide montrent qu'elle contient 0,13 g de diméthylphtalate (DMP) issu de la conversion du DIDP et 0,07 g de decylmethylphtalate dû à une conversion partielle du DIDP. L'identification a été rendue possible par la comparaison des temps de rétention de standards analytiques purs et la quantification a été réalisée à partir de la détermination des coefficients de réponse issus de l'analyse de ces mêmes standards.

25 Le solide obtenu a été préfractionné par chromatographie d'exclusion stérique SEC préparative équipée d'une double détection optique (UV/Visible) et réfractométrie (RI). Les fractions issues de la collecte ont été analysées par chromatographie liquide haute performance (HPLC) équipée d'une détection optique de type UV-Visible à visée quantitative. Les résultats indiquent la présence de DIDP dans le plastique PVC cible à une teneur inférieure à 1000 ppm, ce qui est conforme à réglementation européenne en vigueur.

30 Ces résultats montrent qu'on obtient un PVC exempt de phtalate conformément à l'invention, et que le DIDP a été converti à 10%. Ce taux de conversion prend en compte la conversion totale du DIDP en DMP et sa conversion partielle. Le DIDP non converti est dans la phase liquide. Dans cet exemple, l'extraction du DIDP et sa conversion sont réalisées dans une même étape. Exemple 2

35 Cet exemple 2 illustre l'invention sans en limiter la portée, et illustre notamment l'extraction d'un phtalate contenu dans un plastique PVC et la conversion du phtalate en diméthylphtalate en présence d'un catalyseur, par transestérification au moyen de la molécule chimique ester carboxylique acétate de méthyle.

40 13,23 g d'une charge de plastique PVC (issue d'objets à base de PVC de type « tube médical »), sous la forme d'extrudés de taille moyenne 2 mm, contenant 3,2 g de di-décy phtalate (DIDP), sont introduits dans un réacteur agité par un système d'agitation mécanique, de type pales. 10,61 g d'acétate de méthyle sont alors ajoutés, le ratio molaire acétate de méthyle/DIDP étant de 20. 0,12 g de catalyseur

(NaOMe) sont alors ajoutés au mélange précédent de telle sorte que le pourcentage massique NaOMe/DIDP soit de 4%.

Le réacteur est fermé de façon étanche, purgé à l'azote puis chauffé jusqu'à 100°C avec une pression autogène de l'ordre de 1,2 MPa et maintenu dans ces conditions pendant 4 h sous une agitation de 1000 tour/min. Le réacteur est ensuite refroidi.

Après 4 h, on obtient un solide et un liquide qui sont analysés.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse avec détection à ionisation de flamme (GC-FID) de la phase liquide montrent qu'elle contient 0,07 g de diméthylphtalate (DMP) issu de la conversion du DIDP et 0,17 g de decylmethylphtalate dû à une conversion partielle du DIDP. L'identification a été rendue possible par la comparaison des temps de rétention de standards analytiques purs et la quantification a été réalisée à partir de la détermination des coefficients de réponse issus de l'analyse de ces mêmes standards.

Le solide obtenu a été préfractionné par chromatographie d'exclusion stérique SEC préparative équipée d'une double détection optique (UV/Visible) et réfractométrie (RI). Les fractions issues de la collecte ont été analysées par chromatographie liquide haute performance (HPLC) équipée d'une détection optique de type UV-Visible à visée quantitative. Les résultats indiquent la présence de DIDP dans le plastique PVC cible à une teneur inférieure à 1000 ppm, ce qui est conforme à réglementation européenne en vigueur.

Ces résultats montrent qu'on obtient un PVC exempt de phtalate conformément à l'invention, et que le DIDP a été converti à 9%. Ce taux de conversion prend en compte la conversion totale du DIDP en DMP et sa conversion partielle. Le DIDP non converti est dans la phase liquide. Dans cet exemple, l'extraction du DIDP et sa conversion sont réalisées dans une même étape.

Revendications

1. Procédé de récupération d'un dialkylphtalate et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir d'une charge de PVC contenant au moins un phtalate, comportant les étapes suivantes :

5 a) une extraction solide-liquide de ladite charge de PVC sous forme de particules (1) par mise en contact desdites particules de la charge de PVC avec un solvant (9) comportant au moins une molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal, de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$, n et m étant des entiers positifs avec $n < 4$ ou $n > 8$, m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, et Z étant un groupe choisi dans la liste constituée par l'un des éléments suivants : R, COOR, CO,CR, CNRR', PO, P, SO, SO₂, , COR, et HCO, avec R et R' étant choisi indépendamment parmi un groupement alkyle, linéaire, ramifié ou
10 cyclique, ou un groupement aryle, pour produire une phase liquide enrichie en ledit phtalate et une phase solide comportant du plastique PVC appauvri en ledit phtalate ;

b) la transformation chimique dudit phtalate de ladite phase liquide en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ par transestérification au moyen de ladite molécule chimique de type ester, éther, cétal ou acétal de formule brute $(C_nH_{2n+1}O)_mZ$ pour enrichir ladite phase liquide en ledit
15 dialkylphtalate ;

c) une séparation solide-liquide entre ladite phase solide et ladite phase liquide pour produire au moins un flux solide comportant le plastique PVC appauvri en ledit phtalate (6) afin de récupérer ledit
plastique PVC cible ;

d) une séparation liquide-liquide de ladite phase liquide, pour produire au moins un premier effluent
20 liquide comportant ledit dialkylphtalate (5, 14) et un deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant (7, 12).

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les étapes a) et b) sont mises en œuvre au sein d'une même opération unitaire.

3. Procédé selon la revendication 1, dans lequel les étapes a) et b) font l'objet de deux opérations
25 unitaires distinctes, l'étape a) produisant un flux comportant ladite phase liquide et ladite phase solide (2).

4. Procédé selon la revendication 3, dans lequel l'étape c) est réalisée entre les étapes a) et b), ledit
flux comportant ladite phase liquide et ladite phase solide (2) issu de l'étape a) étant envoyé à l'étape
c) de séparation solide-liquide pour produire ledit flux comportant le plastique PVC appauvri en ledit
30 phtalate (6) et un premier flux liquide (18) comportant ladite phase liquide envoyée à l'étape b).

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, comprenant en outre une étape
supplémentaire f₁) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti
et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen
dudit solvant (9), ladite étape f₁) étant réalisée entre les étapes c) et d) par envoi de ladite phase liquide
35 obtenue à l'issue de l'ensemble des étapes a), b) et c) dans un premier réacteur de transestérification
supplémentaire pour produire un deuxième flux liquide (13) enrichi en ledit dialkylphtalate de formule
 $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit deuxième flux liquide (13) étant envoyé à l'étape d).

6. Procédé selon la revendication 5, dans lequel on réalise un appoint dudit solvant (9) et/ou on recycle
au moins une partie dudit deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant (7,12) issu de
40 l'étape d) dans le premier réacteur de transestérification supplémentaire.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel à l'étape d) ledit premier effluent (5) consiste essentiellement en ledit dialkylphtalate.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape d) de séparation liquide-liquide produit en outre un troisième effluent (10) comportant des sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales obtenus lors de l'étape b) et éventuellement un quatrième effluent (11) comportant dudit phtalate converti partiellement et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement d'autres impuretés solubles, ledit premier effluent liquide (5) consistant essentiellement en ledit dialkylphtalate et ledit deuxième effluent liquide (12) consistant essentiellement en ledit solvant.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, dans lequel :
- l'étape d) de séparation liquide-liquide produit en outre un troisième effluent (10) comportant des sous-produits de type esters, éthers, cétales ou acétales obtenus lors de l'étape b), ledit premier effluent liquide (14) comprenant ledit dialkylphtalate, du phtalate partiellement converti et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement des impuretés solubles, ledit deuxième effluent liquide (12) consistant essentiellement en ledit solvant, et
- ledit procédé comprend en outre :
- e) une purification dudit premier effluent liquide (14) pour produire un produit liquide (16) consistant essentiellement en ledit dialkylphtalate, et un résidu liquide (17) comprenant dudit phtalate partiellement converti et/ou non converti à l'étape b) et éventuellement lesdites impuretés solubles.
10. Procédé selon la revendication 9, comprenant en outre une étape supplémentaire f_2) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen dudit solvant (9), ladite étape f_2) étant réalisée successivement à l'étape e) par envoi dudit résidu liquide (17) dans un deuxième réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un troisième flux liquide (15) enrichi en ledit dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit troisième flux liquide (15) étant renvoyé à l'étape d).
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel on réalise un appoint dudit solvant (9) et/ou on recycle au moins une partie dudit deuxième effluent liquide comprenant au moins ledit solvant (12) issu de l'étape d) dans le deuxième réacteur de transestérification supplémentaire.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, comprenant en outre le recyclage d'au moins une partie dudit résidu liquide (17) à l'étape b) et/ou à une étape supplémentaire f_1) de transformation chimique par transestérification dudit phtalate non converti et/ou partiellement converti à l'étape b), en dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$ au moyen dudit solvant (9), ladite étape f_1) étant réalisée entre les étapes c) et d), par envoi de ladite phase liquide obtenue à l'issue de l'ensemble des étapes a), b) et c) dans un premier réacteur de transestérification supplémentaire pour produire un deuxième flux liquide (13) enrichi en ledit dialkylphtalate de formule $C_6H_4(COOC_nH_{2n+1})_2$, ledit deuxième flux liquide (13) étant envoyé à l'étape d).
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit deuxième effluent liquide (7, 12) comprenant au moins ledit solvant (9) issu de l'étape d) est recyclé, au moins en partie, à l'étape a) et/ou l'étape b).

14. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit flux solide comportant le plastique PVC appauvri en phtalates (6) est recyclé au moins en partie à l'étape a).
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ladite molécule chimique dudit solvant (9) est un ester porteur d'un ou plusieurs groupements alcoyles de formule $(C_nH_{2n+1}O)_m$, avec $n < 4$ ou $n > 8$ et m supérieur ou égal à 1 et inférieur ou égal à 3, ledit ester étant de préférence choisi dans la liste constituée par les esters carboxyliques de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$, les esters de carbonate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CO$, les orthoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3CR$, les iminoesters de formule $(C_nH_{2n+1}O)CNRR'$, les esters de phosphite de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3P$, les esters de phosphate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_3PO$, les esters de sulfite de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2SO$, les esters de sulfate de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2SO_2$, et leurs mélanges sous réserve que les esters impliqués dans lesdits mélanges aient des groupements alcoyles $C_nH_{2n+1}O$ avec une valeur de n strictement identique, et plus préférentiellement ladite molécule chimique dudit solvant (9) est un ester carboxylique de formule $(C_nH_{2n+1}O)COR$ avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par l'acétate de méthyle, l'acétate d'éthyle, l'acétate de propyle, l'acétate d'isopropyle, l'acétate de nonyle, linéaire ou ramifié, l'acétate de décyle, linéaire ou ramifié, le propanoate de méthyle, le propanoate d'éthyle, le propanoate de propyle, le propanoate d'isopropyle, le propanoate de nonyle, linéaire ou ramifié, et le propanoate de décyle, linéaire ou ramifié, et de préférence parmi l'acétate de méthyle et le propanoate de méthyle.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel ladite molécule chimique dudit solvant (9) est un éther de formule $(C_nH_{2n+1}O)R$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par l'éther de diméthyle, l'éther de diéthyle, l'éther de dipropyle, l'éther de diisopropyle, l'éther de dinonyle, linéaire ou ramifié, l'éther de didécyle, linéaire ou ramifié, et le méthoxycyclopentane, et plus préférentiellement parmi l'éther de diméthyle, et l'éther de diéthyle.
17. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans lequel ladite molécule chimique dudit solvant (9) est un cétal ou acétal, respectivement de formule $(C_nH_{2n+1}O)_2CRR'$ ou $(C_nH_{2n+1}O)_2CRH$, avec $n < 4$ ou $n > 8$, de préférence choisi dans la liste constituée par le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane, le 2,2-diméthoxybutane, le diéthylacétal, le 2,2-diéthoxypropane, et le 2,2-dipropoxypropane, et plus préférentiellement parmi le diméthylal, le 2,2-diméthoxypropane et le 2,2-diméthoxybutane.
18. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, dans lequel ladite molécule chimique dudit solvant (9) est le propanoate de méthyle et ledit dialkylphtalate est le diméthylphtalate.
19. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel la transformation chimique réalisée par transestérification à l'étape b), et éventuellement à l'étape f₁) et/ou f₂), est réalisée en présence d'un catalyseur, de préférence choisi dans la liste constituée par les catalyseurs homogènes basiques, ou acides de Brönsted minéraux ou organiques, ou acides de Lewis, et les catalyseurs hétérogènes formés par des oxydes de métaux alcalino-terreux, ou des carbonates ou hydrogéno-carbonates de métaux alcalins et/ou alcalino-terreux, ou des métaux alcalins supportés sur alumines ou zéolites, ou des oxydes de zinc et leurs mélanges avec d'autres oxydes, ou des résines échangeuses d'ions.
20. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit au moins un phtalate de ladite charge de PVC est un phtalate de formule brute $C_6H_4(COOR_1)(COOR_2)$ dont les groupements esters sont en position ortho du noyau benzénique, R_1 ou R_2 étant choisis indépendamment parmi l'un des éléments du groupe constitué par une chaîne alkyle, linéaire ou

ramifiée ou cyclique, une chaîne alkoxyalkyle, linéaire ou ramifiée, ou une chaîne aryle ou alkylaryle, R₁ et/ou R₂ comprenant de préférence entre 1 et 20 atomes de carbone, voire entre 1 et 15 atomes de carbone.

- 5 21. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel ledit plastique PVC cible est sensiblement exempt dudit phtalate, et de préférence comprend moins de 0,1% massique au total de phtalates choisis dans la liste constituée par le phtalate de dibutyle, phtalate de dioctyle ou de diéthylhexyl, phtalate de benzyle et butyle, phtalate de dibutyle, phtalate de diisobutyle, phtalate de dipentyle, phtalate de diisopentyle, phtalate de n-pentyle et isopentyle, phtalate de dihexyle, phtalate de bis(2-méthoxyéthyle), et leurs mélanges.
- 10 22. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape b), et éventuellement les étapes f₁) et/ou f₂), sont réalisées à une température comprise entre la température ambiante et 200°C, de préférence comprise entre 40°C et 180°C, à une pression comprise entre la pression atmosphérique et 11,0 MPa, de préférence comprise entre la pression atmosphérique et 5,0 MPa, et pendant une durée comprise entre 1 minute et 10 heures, de préférence
15 comprise entre 10 minutes et 4 heures.
23. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans lequel l'étape a) et/ou l'étape b), et éventuellement les étapes f₁) et/ou f₂), sont réalisées de sorte que le rapport molaire entre la quantité dudit solvant (9) et la quantité dudit phtalate à extraire ou à transformer est compris entre 2 et 250, de préférence compris entre 4 et 90.
- 20 24. Procédé de recyclage d'un objet à base de PVC contenant au moins un phtalate comportant :
- le conditionnement dudit objet à base de PVC comprenant au moins un broyage ou un déchiquetage dudit objet à base de PVC pour former une charge de PVC sous forme de particules ;
- la récupération d'un dialkylphtalate et d'un plastique PVC cible réutilisable à partir de ladite charge de PVC sous forme de particules selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.
- 25 25. Procédé de fabrication d'un objet à base de PVC souple comportant un plastique PVC recyclé et/ou un dialkylphtalate obtenus par le procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 23.

Fig 1

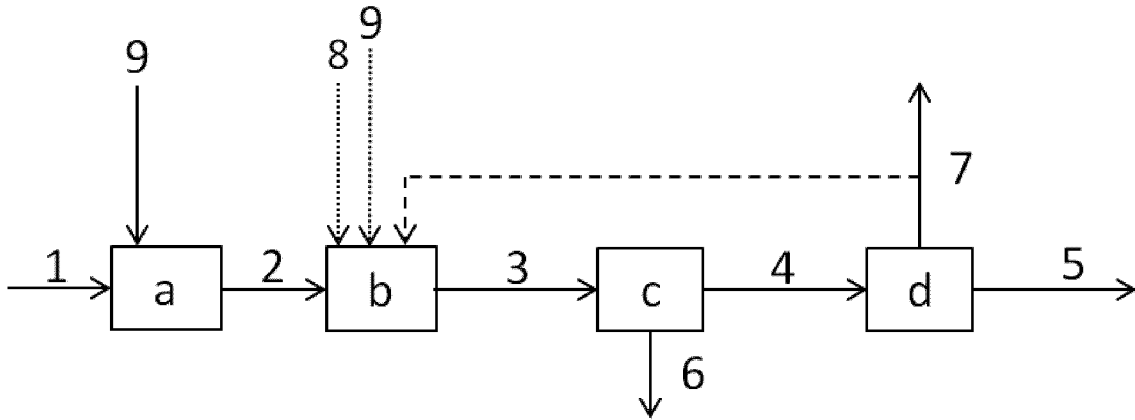
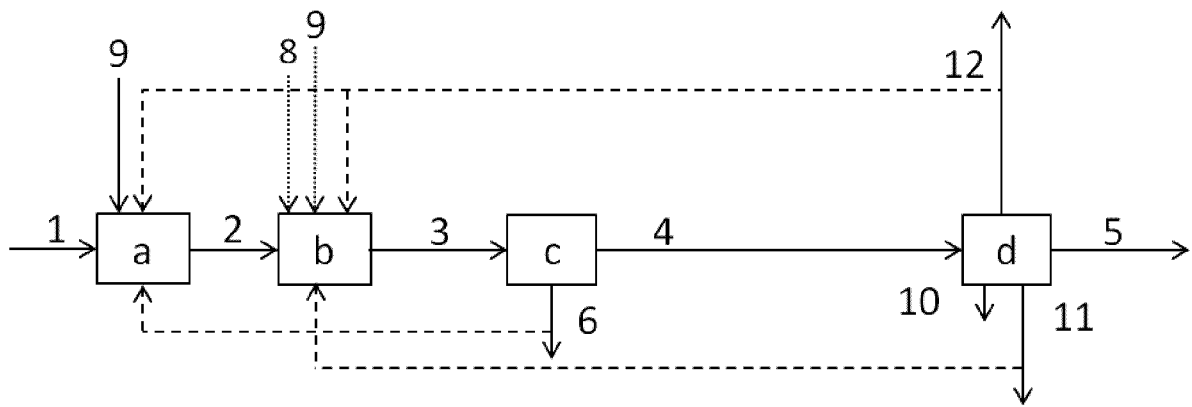


Fig 2



5 Fig 3

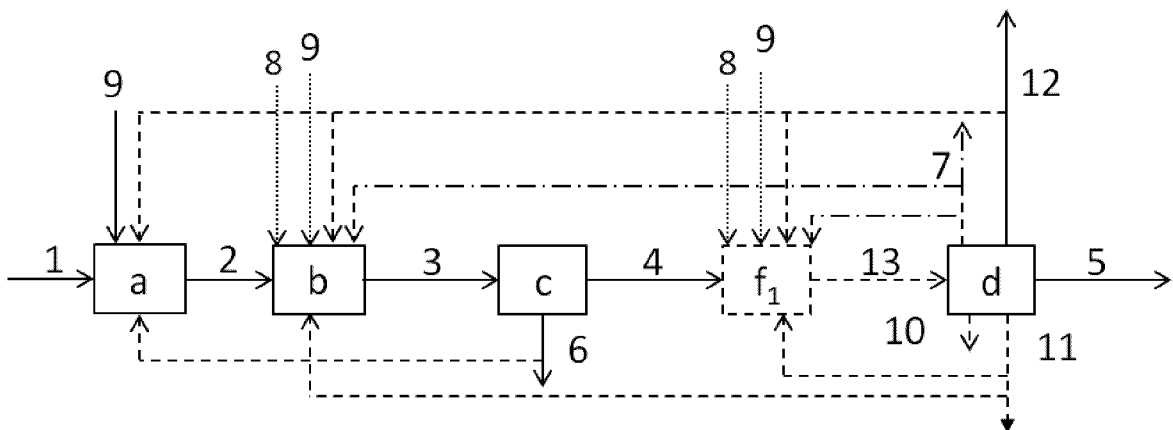


Fig 4

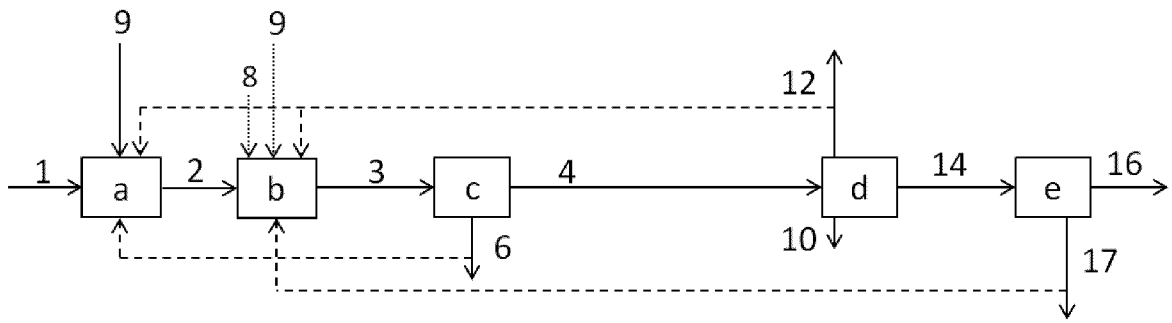
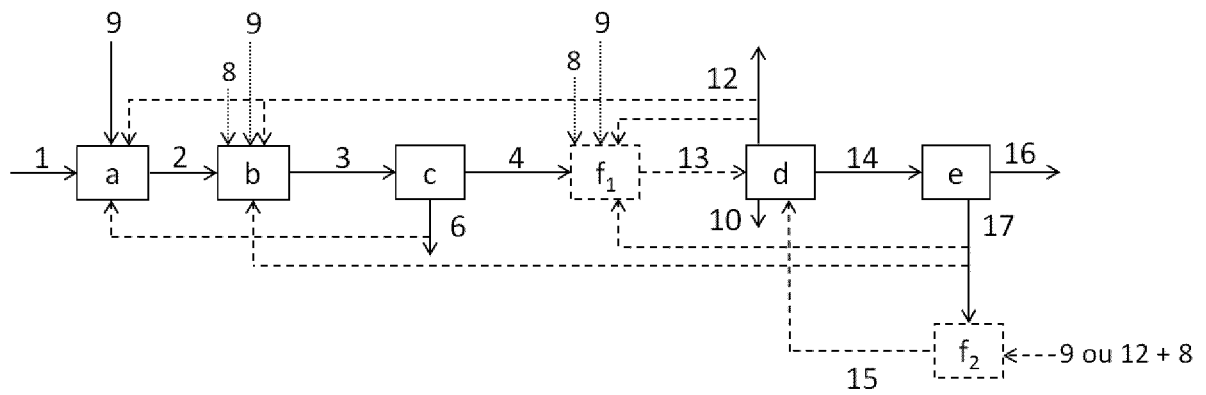


Fig 5



5 Fig 6

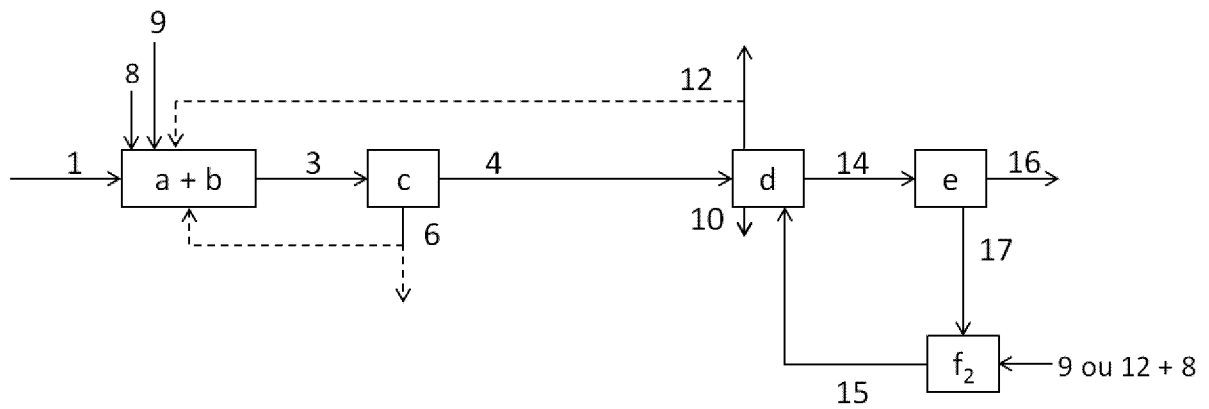


Fig 7

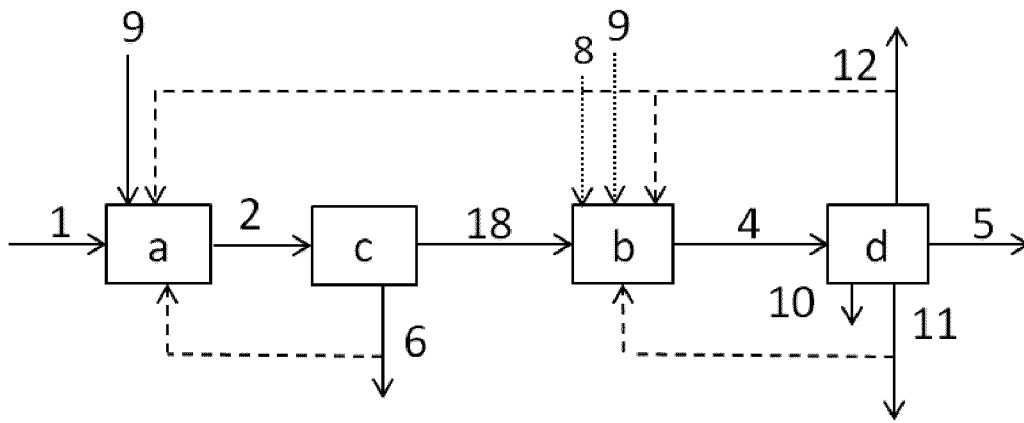
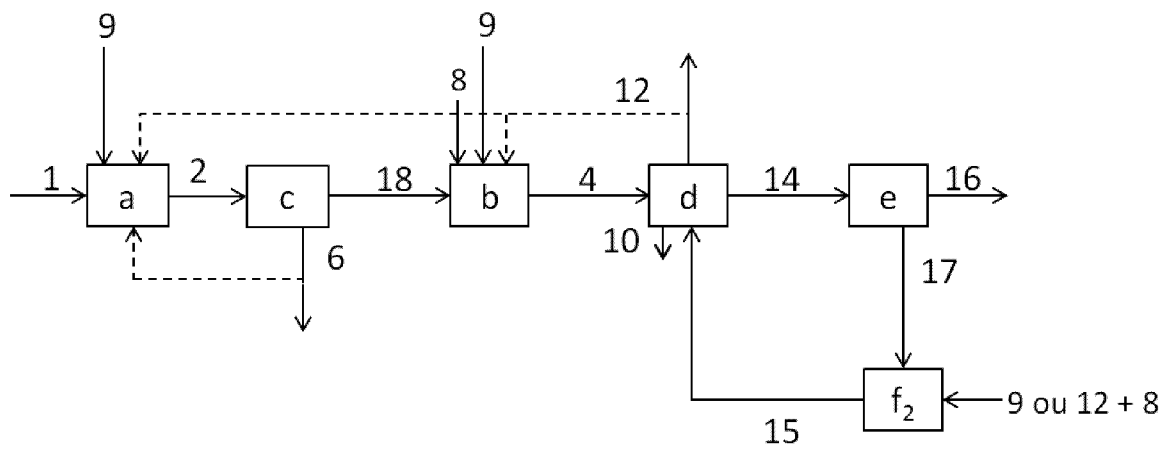


Fig 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/EP2022/062082

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 11/02</i> (2006.01)i; <i>C07C 67/08</i> (2006.01)i; <i>C07C 69/80</i> (2006.01)i; <i>B29B 17/02</i> (2006.01)i; <i>C07C 67/48</i> (2006.01)i; <i>C07C 67/56</i> (2006.01)i; <i>C07C 67/02</i> (2006.01)i		
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; C07C; B29K; B29B		
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, WPI Data		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JING XU ET AL. "Simultaneous recovery of high-purity copper and polyvinyl chloride from thin electric cables by plasticizer extraction and ball milling" <i>RSC ADVANCES</i> , GB, Vol. 8, No. 13, 13 February 2018 (2018-02-13), pages 6893-6903 DOI: 10.1039/C8RA00301G ISSN: 2046-2069, XP055646198 abstract table 1 page 6895, right-hand column, paragraph 2 - page 6896, left-hand column, paragraph 2	1-25
A	WO 2008088138 A1 (LEE JONG-UK [KR]) 24 July 2008 (2008-07-24) abstract	1-25
A	CN 104236994 A (TAIZHOU ENTRY EXIT INSPECTION AND QUARANTINE BUREAU PEOPLE S REPUBLIC) 24 December 2014 (2014-12-24) claims 1-4	1-25
A	JP S5738834 A (SHIMADA KANKIYOU KAGAKU KENKYU; NIPPON JORYU KOGYO KK) 03 March 1982 (1982-03-03) abstract	1-25
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 28 September 2022		Date of mailing of the international search report 10 October 2022
Name and mailing address of the ISA/EP European Patent Office p.b. 5818, Patentlaan 2, 2280 HV Rijswijk Netherlands Telephone No. (+31-70)340-2040 Facsimile No. (+31-70)340-3016		Authorized officer Costantini, Nicola Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/EP2022/062082

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2008088138	A1	24 July 2008	KR	100788334	B1	27 December 2007
				WO	2008088138	A1	24 July 2008
CN	104236994	A	24 December 2014	NONE			
JP	S5738834	A	03 March 1982	NONE			

C(suite). DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie*	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>CN 104 236 994 A (TAIZHOU ENTRY EXIT INSPECTION AND QUARANTINE BUREAU PEOPLE S REPUBLIC) 24 décembre 2014 (2014-12-24) revendications 1-4</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-25
A	<p>JP S57 38834 A (SHIMADA KANKIYOU KAGAKU KENKYU; NIPPON JORYU KOGYO KK) 3 mars 1982 (1982-03-03) abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-25

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande internationale n°

PCT/EP2022/062082

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 2008088138 A1	24-07-2008	KR 100788334 B1 WO 2008088138 A1	27-12-2007 24-07-2008

CN 104236994 A	24-12-2014	AUCUN	

JP S5738834 A	03-03-1982	AUCUN	
