



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114055672 A

(43) 申请公布日 2022. 02. 18

(21) 申请号 202110890672.4

(22) 申请日 2021.08.04

(30) 优先权数据

20190050.3 2020.08.07 EP

(71) 申请人 APK股份公司

地址 德国梅泽堡

(72) 发明人 海内尔·哈根 沃尼格·克劳斯

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限  
责任公司 11219

代理人 刘慧 金海霞

(51) Int. Cl.

B29B 17/02 (2006.01)

B29B 17/00 (2006.01)

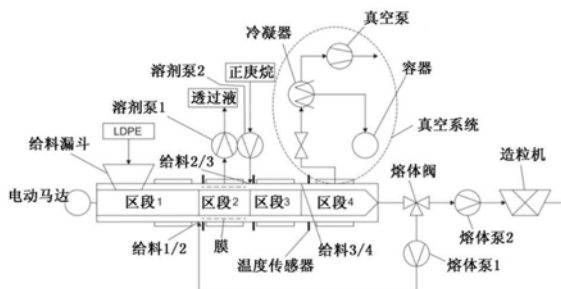
权利要求书2页 说明书24页 附图2页

(54) 发明名称

通过塑料挤出机中集成的尺寸分级和挤出  
从聚合物溶液中除去溶剂的方法

(57) 摘要

本发明涉及通过塑料挤出机中集成的尺寸  
分级和挤出从聚合物溶液中除去溶剂的方法,包  
括下述步骤:(i) 将所述悬液或溶液递送到挤出  
机,其中所述挤出机包含尺寸分级单元,所述尺  
寸分级单元被设计成可透过所述溶剂而不可透  
过所述靶聚合物;以及(ii) 将所述悬液或溶液在  
所述挤出机中过滤并挤出。本发明还涉及用于执  
行上述方法的塑料废物回收利用厂。此外,本发  
明还涉及通过这种回收利用方法获得的聚合物  
材料。本发明的集成方法提高了溶剂和/或杂质  
去除过程的能量效率和杂质去除效率,同时还进  
一步提供了用于集成到可持续回收利用过程中  
以获得原生样聚合物的改进的方法。



1. 一种从包含靶聚合物的悬液或溶液除去溶剂的连续方法,其中所述方法包括下述步骤:

(i) 将所述悬液或溶液递送到挤出机,其中所述挤出机包含尺寸分级单元,所述尺寸分级单元被设计成可透过所述溶剂而不可透过所述靶聚合物;以及

(ii) 将所述悬液或溶液在所述挤出机中过滤并挤出。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述尺寸分级单元是膜或筛。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其中所述挤出机还包含脱气单元。

4. 根据权利要求3所述的方法,其中所述脱气单元用于将所述溶液或悬液中的靶聚合物基本上完全脱气,其中基本上完全脱气是指在所述基本上完全脱气后存在 $\leq 1$ 重量% ( $\leq 10000$ ppm)、优选 $\leq 0.1$ 重量% ( $\leq 1000$ ppm)的溶剂。

5. 根据权利要求1至4中的任一项所述的方法,其中所述悬液或溶液的过滤在包含分级单元的挤出机中在挤出和/或脱气期间进行。

6. 根据权利要求1至5中的任一项所述的方法,其中所述挤出机包含内壳和外壳,其中所述内壳还包含不可透过所述靶聚合物并因此允许所述溶剂离开内壳而所述靶聚合物保留在内壳中的尺寸分级单元,从而允许所述悬液或溶液过滤通过挤出机中的所述尺寸分级单元。

7. 根据权利要求1至6中的任一项所述的方法,其中从所述溶液或悬液中除去高达5%、优选高达10%、更优选高达20%、更优选高达30%、更优选高达40%、甚至更优选高达50%、最优选高达60%的溶剂。

8. 根据权利要求2所述的方法,其中所述膜或筛被设计成不可透过平均分子质量为1000kDa或更大的靶聚合物,特别是平均分子质量为500kDa或更大的靶聚合物,特别优选平均分子质量为200kDa或更大的靶聚合物。

9. 根据权利要求2或8所述的方法,其中所述尺寸分级单元是膜,并且其中所述膜的材料选自聚酰胺膜、聚偏二氟乙烯膜、聚醚砜膜、聚砜膜、聚二甲基硅氧烷膜、聚丙烯膜或其组合。

10. 根据权利要求2或8所述的方法,其中所述尺寸分级单元是筛,其中所述筛由包含金属和/或陶瓷的材料制成。

11. 根据权利要求1至10中的任一项所述的方法,其中所述过滤由跨所述尺寸分级单元的压力差驱动,其中所述压力差 $>30$ 巴,优选 $>50$ 巴,最优选 $>100$ 巴。

12. 根据权利要求11所述的方法,其中所述压力差由加热辅助的真空泵系统实现,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度或不超溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。

13. 根据权利要求1至12中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是热塑性靶聚合物。

14. 根据权利要求1至13中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物选自聚烯烃、聚酰胺(PA)及其组合。

15. 根据权利要求1至14中的任一项所述的方法,其中所述方法用于回收利用塑料废物,并在塑料废物回收利用厂中进行。

16. 一种塑料废物回收利用厂,特别是用于执行根据权利要求1至15中的任一项所述的

方法的塑料废物回收利用厂,其包含下述站:

a) 包含下述装置的站:用于塑料废物的尺寸缩减装置,其任选地是用于塑料废物的切割或粉碎装置;以及任选的塑料粒度分级装置,其用于所述尺寸缩减的塑料废物的分级;

b) 用于清洗在站a)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物的任选站;

c) 包含容器的站,其中所述容器包含搅拌器和/或加热系统和/或用于溶解所述至少一种靶聚合物的有机溶剂,所述靶聚合物任选地源自于在站a)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物或在站b)中产生的清洗过的塑料废物;

d) 包含用于固液分离的离心机的任选站;

e) 包含带有尺寸分级单元的挤出机的站,其中所述尺寸分级单元可透过所述溶剂而不可透过所述靶聚合物,并且其中所述带有尺寸分级单元的挤出机用于所述靶聚合物的尺寸分级和挤出,其中所述挤出机包含脱气单元和任选的加热装置,其中所述挤出机任选地产生塑料球粒;

其中所述塑料废物回收利用厂具有将材料以上面列出的顺序从每个站转移到下一个站的传送系统。

## 通过塑料挤出机中集成的尺寸分级和挤出从聚合物溶液中除去溶剂的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种通过对包含溶解的靶聚合物的悬液或溶液进行集成的尺寸分级和挤出,从所述包含溶解的靶聚合物的悬液或溶液中除去溶剂的连续方法。本发明还涉及一种包含至少一种靶聚合物的塑料材料的基于溶剂的回收利用方法,所述方法包括所述集成的尺寸分级和挤出步骤。本发明还涉及一种用于回收利用靶聚合物的塑料废物回收利用系统。此外,本发明还涉及通过这种回收利用方法获得的聚合物材料。

### 背景技术

[0002] 众所周知,塑料对环境有影响,这主要是因为塑料通常是不可生物降解的。每年,几百万吨的塑料物品例如塑料袋、球粒和塑料瓶最终会落入包括海洋在内的水中,并随时间积累。即使在最偏远的地区,也可以发现陆上塑料废物。塑料物品的分解非常缓慢,并最终形成尺寸可能在亚微米范围内的微塑料,进一步促进广泛的塑料污染,从而构成严重的环境问题。已发现有毒化学物质例如DDT(二氯二苯基三氯乙烷)和BPA(双酚A)附着在微塑料上,从而通过微塑料的传播促进此类有毒化学物质的传播。塑料废物,特别是呈微塑料形式的塑料废物,当作为自然饮食的一部分被无意中食用,包括肉类和鱼类的食用时,代表了对动物生命和人类的潜在危险。

[0003] 塑料回收利用提供了一种用于控制循环中的塑料量并减少实际上产生并释放到环境中的塑料废物量的可持续的方式。为此,随着时间的推移,已开发了回收利用塑料废物的各种不同机制。

[0004] EP 0 359 106 A2公开了一种清洁和回收污染塑料的方法。在封闭系统中,将塑料碎片在清洗溶液中清洗并将不同类型的塑料分开。然后,将待回收的碎片在下游阶段中干燥。有害烟雾的排放被避免,并且将溶剂处理并返回到循环。

[0005] DE 44 14 750 A1涉及一种用于清洁可能污染有纸的粘胶聚合物熔体的方法和设备,其中通过离心将杂质与所述聚合物熔体分离开。

[0006] DE 198 18 183 C2涉及一种用于分离含有至少两种塑料物质或塑料物质和金属物质的制品的组分的方法。将所述制品加热到塑料物质的软化温度,在该温度下在离心机的转子中离心,然后单独处理所述塑料物质。

[0007] EP 0 894 818 A公开了一种从废料中回收可溶性聚合物或聚合物混合物的方法,其中(i)从聚合物材料中选择性地溶解所述聚合物或聚合物混合物;(ii)任选地从得到的溶液除去不想要的不可溶性组分;(iii)任选地从所述溶液中除去不想要的可溶性组分;(iv)在气体或气体混合物存在下,利用与沉淀剂的湍流混合选择性地沉淀所述聚合物或聚合物混合物;(v)将沉淀的聚合物或聚合物混合物与液相分离;并且(vi)任选地干燥所述聚合物或聚合物混合物。优选地,在得到的悬液分离后从所述分离的不可溶性组分中进一步溶解可溶性聚合物或混合物,和/或使所述不可溶性组分经历最后的水洗步骤。所述聚合物溶液经历优选为凝胶渗透层析的层析和/或优选地使用碳的固相萃取和/或液-液萃取步骤。

[0008] DE 40 33 604 A1涉及从废物回收可溶性塑料,其中通过适合的溶剂选择性地从含塑料的废物中溶出所述待回收的塑料。将由此获得的溶液注入到装有介质的容器中,所述介质对于所述塑料来说是非溶剂。在这种情况下,该介质的温度必须高于溶解塑料的所述溶剂的沸点。结果,所述溶剂蒸发并释放出所述待回收的塑料。蒸发的所述溶剂被回收。所述塑料的沉淀应该是定量的,因为所述塑料溶液被注入到对于该塑料的大大过量的非溶剂中。

[0009] WO 2018/114046 A1公开了一种用于从废料悬液中分离至少一种固体的离心机,所述悬液包含所述固体和聚合物溶液,所述聚合物溶液具有至少一种溶剂和至少一种溶解在其中的塑料。

[0010] US 2007/0265361 A1涉及一种从含有聚酯的废物中回收利用聚酯或聚酯混合物的方法,其中将所述聚酯或聚酯混合物溶解在溶剂中,随后使用沉淀剂从其中沉淀出自由流动的粒子。所述沉淀剂被选择成使得沉淀剂和溶剂的后续分离能够以简单的方式进行。

[0011] US 2008/0281002 A1涉及一种回收利用塑料材料的方法,所述塑料材料含有基于聚苯乙烯的至少两种聚合物、共聚物或其掺混物。因此将所述塑料材料与所述聚合物、共聚物或掺混物的溶剂混合。随后通过添加相应的沉淀剂进行沉淀,使得随后可以将凝胶状沉淀产物与所述塑料材料的其他组分分离。所述方法用于回收任何塑料材料,特别是来自电子废料处理和粉碎机轻质部分的塑料材料。

[0012] WO 2011/082802 A1涉及一种回收利用废料的方法,所述废料包含至少一种聚合物和至少一种待分离的材料,其中a)添加至少一种溶胀剂以形成聚合物凝胶,以及b)利用过滤或沉降从所述聚合物凝胶中分离至少一种不溶性杂质。

[0013] WO 1993/001036 A1公开了一种处理聚烯烃废料的方法,其中使用萃取来除去箔成分和聚乙烯蜡,而无需溶解塑料材料。

[0014] WO 2017/003804 A1公开了一种用于纯化聚乙烯的方法,其中通过萃取从聚合物基质中除去杂质,而无需溶解塑料材料。

[0015] US 5,043,421公开了在挤出机中,通过在挤出期间添加至少一种非溶剂,从包含聚合物的溶液中除去溶剂。

[0016] DE 10 2013 210 110 A1公开了一种包括从包含聚乳酸的废物中富集聚乳酸的方法,其中所述聚乳酸在溶液中,并且其中利用脱气挤出机除去至少部分溶剂。

[0017] WO 1999/043744 A1公开了从水性溶液中回收基本上纯的聚合物。在所述方法中使用膜过滤步骤以除去杂质,例如某些盐和/或金属。

[0018] WO 2012/117250A1公开了一种用于获得聚丙烯的回收利用过程,其包括去污染工艺和在挤出机中挤出溶解的靶聚合物,其中利用所述挤出机中的真空蒸发以及加热至少部分除去溶剂。

[0019] PL 422956公开了聚乙烯薄膜废物的回收利用,其包括将溶解的聚合物通过精度为1至3 $\mu\text{m}$ 的滤器过滤以除去杂质,并将所述过滤的溶液转移到第二区室,在那里将所述溶液部分蒸发,随后将所述浓缩的溶液转移到行星式挤出机,在其中将溶剂完全除去。

[0020] 上文描述的某些回收利用技术粉碎粒子并将它们立即熔化用于挤出。然而,这需要废料具有高纯度或产生品质低的聚合物球粒和聚合物产物。

[0021] 其他回收利用技术是基于溶剂的方法,其中将靶聚合物转移到溶液。这种方法的

优点在于如果塑料废物被转移到溶液或悬液中,则靶聚合物的分离大多数情况下更加容易。然而,除了靶聚合物之外,大量不想要的杂质也被转移到溶液。当例如通过蒸发和/或挤出将聚合物溶液浓缩并除去溶剂时,杂质仍与靶聚合物一起保留在混合物中。因此,得到的例如以球粒或颗粒的形式获得的回收利用的聚合物材料会含有这些杂质。因此与原生聚合物相比,这种被污染的材料品质较低,限制了它的进一步应用。例如,含有有毒水平的杂质的回收利用的聚合物材料不能用于包装食品。

[0022] 此外,含有杂质的回收利用的聚合物材料与原生级聚合物材料相比可能具有降低的稳定性,因此不太适合用于需要稳定和/或耐久的聚合物材料的产品和/或应用中,例如制造或建筑工业中。另一个问题可能是含有杂质的塑料材料可能不适合用于包裹无菌物品或空间,例如在生物医学和/或化学工业或领域中。例如,一次性无菌注射器不能用可能受损的塑料材料包装,这是因为在使用包含所述杂质的聚合物包装材料时,所述杂质损害注射器的无菌性和/或安全性。

[0023] 某些现有技术的方法试图通过用液体清洗所述塑料材料或固液萃取以便在溶解步骤之前减少杂质的含量的手段来解决所述杂质问题。然而,此类方法不能提供足够水平的基本上不含杂质的塑料材料。在塑料材料的清洗或固液萃取中的萃取剂可用于除去不想要的组分。在这些方法中使用的萃取剂需要渗透到聚合物基质中,这在聚合物的表面区域处可以容易地实现,但对于较少暴露于溶剂的部分来说则更加复杂。因此,通过此类萃取或固液萃取方法除去的主要是表面区域的杂质,而聚合物基质的不太容易被溶剂接近的部分仍然含有显著量的杂质。即使可以对完全溶解的聚合物进行萃取以除去杂质,但萃取本身也可能不足以除去大多数杂质,因为它们可能不全部被同一萃取剂针对,或者经济上可持续地选择使用多种萃取剂的同时或后续的萃取步骤。

[0024] 从溶液回收溶解的靶聚合物本身可能代表了一种挑战。溶剂可以通过蒸发或沉淀除去,以回收靶聚合物。然而,所述蒸发或沉淀过程可能消耗大量能量,因此可能不是可持续和/或经济上有利的,并因此不太可能有助于通过可持续的回收利用方法来减少塑料废物。此外,持续或过度加热也可能使靶聚合物不稳定。

[0025] 通过靶聚合物的蒸发或沉淀除去溶剂的另一个问题可能是杂质不被除去或至少不被充分除去。然而,在最终的塑料材料中,杂质不应超过3重量%的比例。

[0026] 例如,在回收利用过程中未被充分除去的小分子杂质可能是具有高沸点的小分子,并且取决于回收利用方法,它们由于蒸发温度不够而不能被除去。

[0027] 如果聚合物通过从头聚合反应来生产,则有鉴于上述与现有技术相关的问题,溶剂和杂质的去除也可以是一种挑战。例如,聚合反应添加剂或低分子量的不完全聚合的分子可能被认为是杂质,并且可能必须被除去以提高得到的聚合物的质量。

[0028] 考虑到全球每年生产几亿吨塑料,因此即使回收利用过程中少量的能量减少也可能产生很大的影响,并导致回收利用效率和/或通量以及回收利用方法的可持续性的实质性提高。

[0029] 即使通过回收利用或从头聚合获得基本上纯的聚合物,单独的纯聚合物在它们的加工或最终使用过程中通常也表现出对外部因素包括极端温度或机械应力的不良抵抗力。这就是某些聚合物回收利用方法为了提高聚合物的稳定性、可加工性以及提高聚合物产品的使用寿命,包括可以向聚合物基质加入特定添加剂或稳定剂的原因。

[0030] 聚合物添加剂可以被分类为聚合物稳定剂或功能剂。聚合物稳定剂在实际应用中是必不可少的,因为它们通过抑制在使用过程中由高温和紫外线暴露而促进的氧化降解,有助于维持塑料材料的固有性质和其他特性。添加功能性添加剂是为了增强塑料的机械强度或赋予新的功能性质,例如柔性或阻燃性,从而扩大塑料的应用范围并提高其商业价值。

[0031] 消费后的塑料通常无法以其产生或收集时的形式使用。消费后塑料回收利用中的主要问题之一是聚合物在其使用寿命期间的降解。为了确保回收利用的材料可以具有必要的质量以保证用于目标应用的长期稳定性,通常需要添加特定化学品。存在各种不同的添加剂可用于此目的,例如抗氧化剂、光稳定剂、保色剂等。

[0032] 包括添加此类稳定剂或添加剂的已知回收利用技术试图通过添加所述稳定剂或添加剂来减少聚合物降解的负面影响。然而,这些再稳定技术通常无法实现固体添加剂在聚合物基质中的完美分布,因此最终回收利用的产品可能含有具有不同浓度的所述添加剂的区域。在稳定剂不均匀分布的情况下,一些区域可能被所述稳定剂过饱和,而其他区域可能具有量不足的添加剂。因此,回收利用的塑料材料的某些部分与其他部分相比潜在地对由高温和紫外线辐射促进的氧化降解更加易感。所述稳定剂不均匀分布的问题可以通过添加更大量的添加剂,使得所述回收利用的产品的每个区域都包含足够的量,以确保用于目标应用的长期稳定性来解决。然而,这种方法不可避免地增加了回收利用过程的成本,并使相关的回收利用过程不可持续。此外,尽管较大量的此类稳定剂可以提高所述回收利用产品的稳定性,但这种大量的稳定剂可能对聚合物的机械性能具有负面影响,例如如果所述添加剂或稳定剂对聚合物基质的干扰使得用于构建聚合物链的规则结构的分子链的排列受到阻碍的话。此外,某些添加剂在较大量下是危险的,因此它们的使用可能是不可行的。

[0033] 重要的是,在包含靶聚合物的塑料回收利用过程中,此类添加剂或稳定剂也可能被认为是杂质,其中所述添加剂或稳定剂可能与所述包含靶聚合物的回收利用产物的下游应用或用途不相容,或者其中可能添加可选的添加剂或稳定剂。例如,在待回收利用的塑料材料中经常存在的某些添加剂或稳定剂,与可能在特定回收利用过程中为了获得特定聚合物产物而选择的特定其他添加剂或稳定剂在化学上不相容。另一个问题是,如果不从回收利用流程中除去,此类添加剂或稳定剂在几轮回收利用后可能降解,从而损害回收利用产物的质量。此外,潜在地具有非常不同的物理和/或化学性质的添加剂或稳定剂的积累,特别是在几轮回收利用后,使得杂质去除越来越困难,特别是如果使用更具选择性的方法例如加热蒸发,这可能与保持蒸发温度尽可能低以防止或减少聚合物解体的要求发生冲突,尤其是在所述包含靶聚合物的溶液中存在的添加剂未知的情况下。目前,现有技术的塑料回收利用方法并没有提供一种会导致提供高质量、类似原生的聚合物的高效、可持续且低能耗的去除杂质和/或去除溶剂的方法。

## 发明内容

[0034] 本发明包含一种溶剂和/或杂质去除方法,其使用在塑料挤出机中溶解的靶聚合物的尺寸分级与挤出的组合。这种从溶解的靶聚合物中除去溶剂和/或杂质的集成方法提高了溶剂和/或杂质去除过程的能量效率和杂质去除效率,同时还进一步提供了用于集成到可持续回收利用过程中以获得原生样聚合物的改进的方法。所述集成的杂质和/或溶剂去除和挤出的改进塑料回收利用方法的总体效率和可持续性的方面,是本发明的非常重要

的方面。

[0035] 本发明提供了一种从包含溶解的靶聚合物的溶液或悬液中除去溶剂和/或杂质的改进方法,其与现有技术相比,从所述聚合物溶液或悬液回收纯的固体形式的靶聚合物所需的步骤数目减少,其中溶剂和/或杂质的去除通过溶液或悬液中溶解的靶聚合物的尺寸分级与挤出的组合来进行,从而形成包含挤出和溶剂和/或杂质去除的单一集成步骤,因此也限制了对潜在具有破坏性的溶剂和/或杂质去除方法例如加热蒸发的需要。本发明还通过将挤出和溶剂和/或杂质去除方法集成到完整的回收利用过程中而提供了一种更加可持续的回收利用过程,并因此提供了一种用于获得至少原生样聚合物的方法。

[0036] 溶剂和/或杂质去除和挤出的集成步骤使用挤出机,通过在所述挤出机中对包含溶解的靶聚合物的溶液进行尺寸分级来进行,并且还可以包括所述溶解的靶聚合物的脱气,其中如果所述溶解的靶聚合物源自于塑料废物,则所述挤出和溶剂和/或杂质去除的集成步骤允许提供回收利用的至少原生样、优选地原生级的靶聚合物产物,并提供惊人高能效且可持续的塑料回收利用方法。

[0037] 本发明还提供了一种挤出和溶剂和/或杂质去除并任选地使用脱气挤出机脱气的方法,其可以被连续集成到完整的塑料回收过程中,从而极大提高基于溶剂的回收利用过程的效率、速度和可持续性,其中能够实现完全连续的回收利用过程。

[0038] 本发明的一个目的是提供一种从包含溶解的靶聚合物、特别是溶解的热塑性靶聚合物的悬液或溶液中除去溶剂和/或杂质的改进的方法,特别是连续方法,所述方法包括对处于悬液或溶液中的靶聚合物进行尺寸分级,包括使用膜和/或筛对处于悬液或溶液中的靶聚合物进行尺寸分级。

[0039] 所述处于悬液或溶液中的靶聚合物的尺寸分级可以辅以脱气,其中任选地使用脱气挤出机进行脱气,从而获得包含所述靶聚合物的基本上脱气的塑料材料,其中基本上脱气是指在完全脱气后存在 $\leq 1$ 重量% ( $\leq 10000$ ppm)、优选地 $\leq 0.1$ 重量% ( $\leq 1000$ ppm)的溶剂。

[0040] 所述方法能够至少通过减少对热致溶剂蒸发的需求而从包含所述靶聚合物的悬液或溶液中除去溶剂和/或杂质,从而减少由在例如高于 $180^{\circ}\text{C}$ 的温度下专门或主要通过热致蒸发进行溶剂去除的情况下会发生的热不稳定而导致的聚合物分解所引起的靶聚合物的损失。通过进行溶解的靶聚合物的尺寸分级或可能热致或可能不是热致的溶剂蒸发或其组合,所述方法进一步提高了从包含所述靶聚合物的悬液或溶液中除去杂质的效率。

[0041] 本发明的另一个目的是将通过尺寸分级、包括使用膜或筛的尺寸分级从包含溶解的靶聚合物的悬液或溶液中除去溶剂的步骤与使用挤出机的挤出和/或使用脱气挤出机的脱气集成,由此形成包含尺寸分级和挤出以及任选的使用包含脱气挤出机的脱气单元的脱气的集成的单一步骤,其中所述包含膜或筛尺寸分级的尺寸分级单元是所述挤出机的不可或缺的部分,任选地其中所述包含脱气挤出机的脱气单元是所述带有尺寸分级单元的挤出机的不可或缺的部分,从而提供了一种连续方法,其在分别包含尺寸分级、挤出和使用脱气挤出机的任选脱气的单一集成步骤中有效地取代了对分开的机器或站的需求。本发明的另一个主题是提供一种从包含溶解的靶聚合物的悬液或溶液除去溶剂和/或杂质的改进方法,其用于集成在完整的塑料回收利用过程中,从而改善所述完整塑料回收利用过程的总体能量效率并因此改善运行成本,这进而也可以提高回收利用通量。本发明的另一个目的



是提供一种用于回收利用包含靶聚合物的塑料废物的改进的塑料废物回收利用系统。这种改进的塑料废物回收利用系统包含具有多个处理站的塑料回收厂,其中溶剂去除站或集成的溶剂去除步骤符合本发明的主题内容。由此获得的塑料材料的质量至少与原生聚合物或原生样聚合物相当。

[0042] 因此,本发明提供了一种用于从包含靶聚合物的悬液或溶液中除去溶剂的连续方法,其中所述方法包括下述步骤:

[0043] (i) 将所述悬液或溶液递送到挤出机,其中所述挤出机包含尺寸分级单元,所述尺寸分级单元被设计成可透过所述溶剂而不可透过所述靶聚合物;以及

[0044] (ii) 在所述挤出机中将所述悬液或溶液过滤并挤出。

[0045] 在一个实施方式中,在步骤(i)之前将所述聚合物悬液或溶液提供到至少一个下述步骤:

[0046] A. 纯化所述包含靶聚合物的悬液或溶液,特别是利用机械固液分离,任选地使用离心机,由此获得纯化的所述包含靶聚合物的悬液或溶液;

[0047] B. 任选地对纯化的所述包含靶聚合物的悬液或溶液进行:a.) 闪蒸,或b.) 沉淀和机械固液分离。

[0048] 已令人吃惊地发现,将包含使用膜或筛的过滤的尺寸分级步骤与挤出步骤和/或任选地使用脱气挤出机的脱气步骤集成成基于溶剂的塑料回收过程的一部分,能够可持续地提供具有原生样质量的靶聚合物。

[0049] 此外还令人吃惊地发现,将包含使用膜或筛的过滤的尺寸分级步骤与挤出步骤和/或任选地使用脱气挤出机的脱气步骤集成,降低了所述回收利用过程的能量消耗和/或时长,使得得到的总体回收利用过程允许回收利用的塑料的通量更高,从而允许更高效的塑料回收,进而更高效地解决塑料污染问题。挤出和尺寸分级两者的集成并任选地与脱气组合,实质性减少了运行时间和成本,同时最大化溶剂去除效率并最小化对溶剂蒸发的需求,特别是如果使用挤出机的高压来驱动尺寸分级的话。

[0050] 上述步骤i)至ii)和A)至B)不一定表示具体的步骤顺序或编号。然而,优选地,所述方法的步骤以升序编号和/或按字母顺序进行,即以如上所示的顺序进行。某些所述步骤可能是任选的,并且在某些实施方式中任选的步骤未被实施。

[0051] 在一个实施方式中,在步骤i)之前溶解至少一部分所述靶聚合物。根据某些实施方式,向包含所述靶聚合物的塑料材料添加溶剂或溶剂混合物以获得包含所述靶聚合物的溶液或悬液,通过在高温下溶解所述靶聚合物来实现。在一个实施方式中,所述高温可以是高于室温或环境温度。

[0052] 在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是膜或筛。在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是膜或筛或其组合。

[0053] 在一个实施方式中,所述挤出机还包含脱气单元。在一个实施方式中,所述脱气单元用于将溶液或悬液中的靶聚合物基本上完全脱气,其中基本上完全脱气是指在完成脱气后存在 $\leq 1$ 重量% ( $\leq 10000$ ppm)、优选地 $\leq 0.1$ 重量% ( $\leq 1000$ ppm)的溶剂。

[0054] 在一个实施方式中,所述悬液或溶液的尺寸分级、特别是过滤,在所述包含分级单元的挤出机中,在挤出和/或脱气期间进行。在一个实施方式中,所述悬液或溶液的过滤在挤出期间进行,其中使用脱气挤出机的任选的脱气在过滤后进行。

[0055] 在一个实施方式中,所述尺寸分级单元构成所述任选地还包含脱气单元的挤出机的一部分。

[0056] 在一个实施方式中,所述挤出机包含内壳和外壳,其中所述内壳还包含不可透过所述靶聚合物的尺寸分级单元,因此允许所述溶剂离开所述内壳而所述靶聚合物保留在内壳中,从而允许所述悬液或溶液过滤通过挤出机中的所述尺寸分级单元。在一个实施方式中,杂质也可能通过所述挤出机的尺寸分级单元离开所述内壳。

[0057] 在一个实施方式中,所述挤出机是具有至少一个被所述内壳包围的螺杆的螺杆挤出机,其中所述包含尺寸分级单元的内壳与所述螺杆挤出机的至少一个螺杆之间的空间间隙允许空间间隙与螺杆直径的比率至少 $>0.02\%$ ,优选地 $>0.2\%$ ,最优选地 $>2\%$ 。

[0058] 在一个实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机的内壳围住至少 $0.01\text{m}^3$ 、优选地高达 $1.0\text{m}^3$ 的体积。在某些实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机的内壳是矩形的。通常,挤出机的尺寸(容积)以及因此它们的几何形状可以在很大程度上变化。

[0059] 在一个实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机的内壳至少部分被尺寸分级单元覆盖或形成,其中所述尺寸分级单元覆盖或形成所述挤出机的内壳的至少 $80\%$ 、优选地至少 $90\%$ 、最优选地高达 $100\%$ 的表面积。在另一个实施方式中,所述挤出机的内壳不被所述尺寸分级单元覆盖或形成,其中所述尺寸分级单元形成或覆盖所述挤出机的内壳的少于 $80\%$ 的表面积,特别是所述包含尺寸分级单元的挤出机的内壳的少于 $70\%$ 、更特别地少于 $60\%$ 、更特别地少于 $50\%$ 、更特别地少于 $40\%$ 、更特别地少于 $30\%$ 、更特别地少于 $20\%$ 、更特别地少于 $10\%$ 、更特别地少于 $5\%$ 、更特别地少于 $1\%$ 的表面积。在某些实施方式中,所述尺寸分级单元的内壳包含多个管,特别是平行安装的管。

[0060] 在一个实施方式中,尺寸分级单元可能形成管。在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是可能形成管的膜。在某些实施方式中,所述膜被卷曲以形成管。

[0061] 在一个实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机通过所述包含尺寸分级单元的挤出机的入口与溶液或悬液供应单元连通。在另一个实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机通过所述包含尺寸分级单元的挤出机的出口与聚合物回收单元连通。在又一个实施方式中,所述包含尺寸分级单元的挤出机分别通过入口和出口与溶液或悬液供应单元和聚合物回收单元两者连通。

[0062] 在一个实施方式中,从所述溶液或悬液中除去高达 $5\%$ 、优选地高达 $10\%$ 、更优选地高达 $20\%$ 、更优选地高达 $30\%$ 、更优选地高达 $40\%$ 、甚至更优选地高达 $50\%$ 、最优选地高达 $60\%$ 的溶剂。

[0063] 在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是膜或筛,其中所述膜或筛被设计成不可透过平均分子质量为 $1000\text{kDa}$ 或更高的靶聚合物,特别是平均分子质量为 $500\text{kDa}$ 或更高的靶聚合物,特别优选地平均分子质量为 $200\text{kDa}$ 或更高的靶聚合物。在一个实施方式中,所述膜或筛被设计成不可透过平均分子质量为 $100\text{kDa}$ 或更高的靶聚合物。

[0064] 优选地,包括筛分或膜过滤的所述尺寸分级或过滤,使用微滤、超滤和/或纳滤,特别是微滤。优选地,所述过滤的孔径对应于 $10\text{kDa}$ 至 $500\text{kDa}$ 、特别是 $100\text{kDa}$ 至 $300\text{kDa}$ 的范围内、特别是用于所使用的溶剂的截留分子量。在某些实施方式中组合也是优选的,例如,已发现用具有第一孔径的第一滤器并随后用具有第二孔径的第二滤器进行预处理是适合的。

[0065] 在某些实施方式中,所述尺寸分级单元包含形成多层膜壁的膜,特别是具有至少2

层、至少3层或至少4层的膜。在某些实施方式中,所述尺寸分级单元是多层筛,特别是具有至少2层、至少3层或至少4层的筛。在某些实施方式中,所述多层筛或膜在溶剂流动方向上具有逐渐减小的截留尺寸。

[0066] 在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是膜,并且其中所述膜材料选自聚酰胺膜、聚偏二氟乙烯膜、聚醚砜膜、聚砜膜、聚二甲基硅氧烷膜、聚丙烯膜或其组合。

[0067] 在某些实施方式中,所述膜是无机膜,特别是陶瓷膜。

[0068] 在某些实施方式中,所述膜是有机膜,特别是选自聚酰胺膜、聚偏二氟乙烯膜、聚醚砜膜、聚砜膜、聚二甲基硅氧烷膜、聚丙烯膜的有机膜。所述有机膜应该由在被选择用于执行所述方法的溶剂中不溶解的聚合物制成或包含所述聚合物,即膜的选择取决于所选溶剂。如果所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE)和/或所述溶剂是庚烷,发现聚偏二氟乙烯膜是特别适合的。如果所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE)和/或所述溶剂是庚烷,发现聚酰胺膜也是特别适合的。对于使用庚烷作为溶剂的低密度聚乙烯(LDPE)来说,也可以将聚酰胺和聚偏二氟乙烯的混合物用于膜。如果所述靶聚合物是聚丙烯和/或所述溶剂是辛烷,发现聚砜膜是特别适合的。如果所述热塑性靶聚合物是聚酰胺(PA)、特别是聚己内酰胺(PA6)和/或所述溶剂是丙二醇,发现聚丙烯膜是特别适合的。如果所述热塑性靶聚合物是聚氯乙烯(PVC)和/或所述溶剂是丙酮,发现聚丙烯膜同样是特别适合的。

[0069] 在某些实施方式中,所述膜、特别是上文提到的膜之一,被化学修饰以具有提高的极性。

[0070] 所述膜优选为对于所述用于热塑性靶聚合物的溶剂来说溶剂可透过的多孔膜。优选地,孔径在0.1至0.001微米的范围内。

[0071] 在某些实施方式中,所述膜被设计成用于保留截留分子量选自10kDa至2000kDa、特别是100kDa至1000kDa的范围的热塑性靶聚合物,其中分子量高于从所述范围选择的分子量的分子不通过所述膜,特别是当所述分子在所述溶剂内、优选地溶解在所述溶剂中时。在优选实施方式中,杂质不被所述膜保留,其中杂质是指不同于所述一种或多种靶聚合物的任何分子。

[0072] 在某些实施方式中,所述膜可透过分子量为0.1kDa的分子。在某些实施方式中,所述膜可透过分子量为1kDa的分子。尽管溶剂通常具有低得多的分子量,但已发现当所述膜具有显著大于溶剂分子的孔时是有利的。

[0073] 在一个实施方式中,所述尺寸分级单元是筛,其中所述筛由包含金属和/或陶瓷的材料制成。

[0074] 在一个实施方式中,所述筛是电动筛。所述电动筛可以圆周运动或线性运动,或通过圆周和线性运动的组合移动。

[0075] 在一个实施方式中,所述过滤由跨所述尺寸分级单元的压力差驱动,其中所述压力差>30巴,优选地>50巴,最优选地>100巴。

[0076] 在一个实施方式中,所述压力差由加热辅助的真空泵系统实现,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度或不超过溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。

[0077] 在一个实施方式中,将所述包含靶聚合物的塑料废物至少部分溶解在所述溶剂中,特别是使用搅拌器和/或加热系统,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、

特别是10K的温度或不超过溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。

[0078] 在一个实施方式中,所述用于至少部分除去溶剂的方法用于回收利用包含靶聚合物的塑料废物,并且将所述塑料废物至少部分溶解在所述溶剂中,特别是使用搅拌器和/或加热系统,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度或不超过溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。

[0079] 在一个实施方式中,所述用于至少部分除去溶剂的方法用于回收利用包含靶聚合物的塑料废物,其中将所述靶聚合物至少部分溶解在所述溶剂中,特别是使用搅拌器和/或加热系统,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度或不超过溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。在另一个实施方式中,所述用于至少部分除去溶剂的方法用于集成到基于溶剂的回收利用过程中。所述基于溶剂的回收利用过程优选是连续的基于溶剂的回收利用过程。

[0080] 根据某些实施方式,向所述塑料材料添加溶剂或溶剂混合物以获得包含所述靶聚合物的溶液或悬液,包括将所述靶聚合物在包含溶剂的特别是密闭和/或气密的容器中至少部分溶解在所述溶剂或所述溶剂混合物中,在所述容器中提供有用于搅拌所述悬液或溶液的搅拌器。所述搅拌器可以连接到所述容器,和/或它可以配置在所述容器中。在某些实施方式中,可以将所述搅拌器配置在所述容器内而不与所述容器相连,例如通过将所述搅拌器从上方悬挂在所述容器中。然而,所述搅拌器通常被连接到所述密闭和/或气密的容器。所述悬液或溶液优选地被搅拌至少15min,特别是至少30min。优选地,将所述悬液或溶液搅拌少于6h,特别是少于2h(120min)。已发现,搅拌加快了所述靶聚合物在所述溶剂中的溶解。

[0081] 在一个实施方式中,在比所述溶剂或溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点低超过5K、特别是超过10K的温度下,将所述靶聚合物至少部分溶解在所述溶剂中。

[0082] 在某些实施方式中,所述靶聚合物是热塑性聚合物。在某些实施方式中,所述靶聚合物源自于选自消费者使用后的聚合物、工业使用后的聚合物及其组合的塑料材料。

[0083] 在某些实施方式中,所述热塑性聚合物选自聚烯烃、聚酰胺(PA)及其组合。

[0084] 在某些实施方式中,所述靶聚合物选自聚苯乙烯(PS)、特别是膨胀聚苯乙烯(EPS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)、丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。特别适合的靶聚合物是聚乙烯(PE),特别是低密度聚乙烯(LDPE)和/或高密度聚乙烯(HDPE)、聚氟乙烯(PVF)。

[0085] 在某些实施方式中,所述靶聚合物选自聚苯乙烯(PS)、特别是膨胀聚苯乙烯(EPS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)、丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。特别适合的靶聚合物是聚乙烯(PE)、特别是低密度聚乙烯(LDPE)和/或高密度聚乙烯(HDPE)。发现所述方法特别适用于回收利用低密度聚乙烯(LDPE)。

[0086] 在一个实施方式中,所述靶聚合物是聚烯烃。在一个实施方式中,所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE)。在一个实施方式中,所述靶聚合物是聚丙烯(PP)。在一个实施方式

中,所述靶聚合物是聚酰胺(PA)。

[0087] 所述悬液或溶液优选地包含一种或多种至少部分溶解的热塑性靶聚合物,所述热塑性靶聚合物选自聚苯乙烯(PS)、特别是膨胀聚苯乙烯(EPS)、聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚氯乙烯(PVC)、聚酰胺(PA)、苯乙烯-丙烯腈树脂(SAN)、丙烯腈苯乙烯丙烯酸酯(ASA)、聚甲醛(POM)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)、聚碳酸酯(PC)、丙烯腈丁二烯苯乙烯(ABS)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)。聚乙烯(PE)优选地选自高密度聚乙烯(HDPE)和低密度聚乙烯(LDPE)或含有两者。发现所述方法特别适用于回收利用聚乙烯(PE),特别是低密度聚乙烯(LDPE)。

[0088] 在某些实施方式中,所述靶聚合物具有50kDa至20000kDa、特别是100kDa至4000kDa、特别优选地200kDa至2000kDa的平均分子量。在某些实施方式中,所述靶聚合物具有50kDa至20000kDa、特别是100kDa至4000kDa、特别优选地200kDa至2000kDa的数均分子量。

[0089] 在一个实施方式中,其中溶解有所述靶聚合物的溶剂或溶剂混合物形成被所述溶解的靶聚合物饱和的溶液或悬液。

[0090] 在某些实施方式中,所述靶聚合物以相对于所述溶剂或溶剂混合物和溶解的聚合物的总重量不少于5重量%、更优选地不少于7重量%、特别是不少于10重量%的量溶解在所述溶剂或所述溶剂混合物中。

[0091] 在某些实施方式中,所述靶聚合物以相对于所述溶剂或溶剂混合物和溶解的聚合物的总重量不少于5重量%、更优选地不少于7重量%、特别是不少于10重量%的量溶解在所述溶剂或所述溶剂混合物中,其中所述溶解有所述靶聚合物的溶剂或溶剂混合物形成被所述溶解的靶聚合物饱和的溶液或悬液。除了所述靶聚合物之外,可能还存在其他非靶聚合物。优选地,非靶聚合物不溶解在所述溶剂中,或在所述条件下具有比所述靶聚合物更低的溶解性。如果例如将塑料废物回收利用,则所述非靶聚合物优选地以比所述靶聚合物更低的程度存在。优选地,非靶聚合物以相对于所述溶剂和溶解的聚合物的总重量少于1重量%、特别是少于0.5重量%的量溶解。

[0092] 优选地,将所述悬液或溶液加热到高于20°C的平均温度,特别是高于25°C的室温的平均温度,特别优选地加热到高于40°C的平均温度。

[0093] 在某些实施方式中,所述悬液或溶液具有至少50°C、特别是至少80°C的平均温度。在某些实施方式中,在所述靶聚合物在所述溶剂中溶解期间,将所述溶剂加热到20°C至160°C,特别是40°C至140°C,优选为50°C至100°C的平均温度。在某些实施方式中,将所述悬液或溶液加热到60°C至180°C的平均温度。对于作为靶聚合物的低密度聚乙烯(LDPE)来说,发现80°C至120°C的平均温度特别适合于溶解所述聚合物。对于作为靶聚合物的高密度聚乙烯(HDPE)来说,发现100°C至140°C的平均温度特别适合于溶解所述聚合物。对于作为靶聚合物的聚丙烯(PP)来说,发现120°C至160°C的平均温度特别适合于溶解所述聚合物。在某些实施方式中,在上述悬液或溶液的容器中的平均温度,特别是在溶解靶聚合物时,高于20°C,优选地高于40°C,特别是高于60°C,特别优选地高于80°C。这也可能是包含所述溶剂或悬液的所述容器中的悬液或溶液的平均温度。在某些实施方式中,所述靶聚合物的溶解在比所述溶剂的沸点低超过5K、特别是超过10K的温度下进行。

[0094] 在某些实施方式中,所述悬液或溶液的峰值温度,特别是在溶解所述靶聚合物时,高于20°C,优选地高于40°C,特别是高于60°C,特别优选地高于80°C。这也可能是包含所述

溶剂或悬液的所述容器中的溶剂和/或悬液或溶液的峰值温度。应该理解,所述平均温度优选被选择成使得大多数(如果不是所有)所述靶聚合物被溶解和/或保持溶解在所述溶剂中。

[0095] 在一个实施方式中,所述包含靶聚合物的悬液或溶液在上述步骤ii)中被加热到高于20°C的平均温度,特别是高于25°C的室温的平均温度,特别优选地高于40°C的平均温度,和/或维持在所述平均温度下。

[0096] 在某些实施方式中,在步骤ii)中,所述悬液或溶液具有至少50°C、特别是至少80°C的平均温度。在某些实施方式中,尺寸分级在20°C至160°C、特别是40°C至140°C、优选地50°C至100°C的平均温度下进行。

[0097] 在某些实施方式中,在步骤ii)中,所述悬液或溶液被加热到60°C至180°C的平均温度。对于作为热塑性靶聚合物的低密度聚乙烯(LDPE)来说,发现在步骤ii)中80°C至120°C的平均温度是特别适合的。对于作为热塑性靶聚合物的高密度聚乙烯(HDPE)来说,发现在步骤ii)中100°C至140°C的平均温度是特别适合的。对于作为热塑性靶聚合物的聚丙烯(PP)来说,发现在步骤ii)中120°C至160°C的平均温度是特别适合的。这也可以是过滤单元中所述悬液或溶液的平均温度。

[0098] 在某些实施方式中,在上述步骤ii)期间所述悬液或溶液的峰值温度高于20°C,优选地高于40°C,特别是高于60°C,特别优选地高于80°C。这也可以是包含所述溶剂或悬液的尺寸分级单元中所述溶剂和/或悬液或溶液的峰值温度。在某些实施方式中,在步骤ii)中,所述悬液或溶液具有至少50°C、特别是至少80°C的峰值温度。在某些实施方式中,尺寸分级在20°C至160°C、特别是40°C至140°C、优选地50°C至100°C的峰值温度下进行。在某些实施方式中,在上述步骤ii)中,将所述悬液或溶液加热到60°C至180°C的峰值温度。

[0099] 在某些实施方式中,纯化所述悬液或溶液包括通过机械固液分离除去所述悬液或溶液的未溶解的组分。在某些实施方式中,所述机械固液分离通过离心机来实现。在某些实施方式中,可以代替机械固液分离或在机械固液分离之外使用筛,特别是金属筛或陶瓷筛。

[0100] 在某些实施方式中,所述固液分离除去重量超过1000mg、特别是超过100mg、优选地超过10mg的任何粒子。在某些实施方式中,所述固液分离除去重量超过50mg、特别是超过5mg、优选地超过1mg的任何粒子。在固液分离后,所述悬液优选地变成包含所述靶聚合物的溶液和固体粒子。

[0101] 在某些实施方式中,所述固液分离包括优选地通过离心除去至少50重量%、特别是至少90重量%、优选为99重量%的任何尚未溶解的物质。

[0102] 在某些实施方式中,所述离心机是气密离心机,特别是可以在气密条件下离心所述悬液的离心机。在某些实施方式中,溶剂去除在气密条件下进行。在又一个实施方式中,所述回收利用过程在气密条件下进行。

[0103] 在某些实施方式中,所述离心机中的氧含量,特别优选是相对于所述离心机内悬液的总重量和/或相对于所述离心机内的气体组合物来说低于15重量%,特别是低于10重量%,优选地低于7重量%。

[0104] 在某些实施方式中,所述溶剂是单一有机溶剂或包含至少一种有机溶剂的混合物,优选为两种或更多种有机溶剂的混合物。

[0105] 在某些实施方式中,用于溶解所述靶聚合物的溶剂是单一有机溶剂或包含至少一

种有机溶剂的混合物,优选为两种或更多种有机溶剂的混合物。在某些实施方式中,所述溶剂是单一有机溶剂或包含至少一种有机溶剂的溶剂混合物。

[0106] 在某些实施方式中,所述有机溶剂是脂族或芳香族烃类。在某些实施方式中,所述溶剂包含脂族或芳香族烃类。它们可以是饱和或不饱和的。在某些实施方式中,溶剂包含环状有机化合物。在一个实施方式中,溶剂包含有机酸,包括但不限于甲酸和/或乙酸。在一个实施方式中,所述溶剂包含甲酸、乙酸、酮类例如丙酮和醇类例如甲醇或乙醇或多元醇例如二醇或2-丙醇或其混合物。在一个实施方式中,所述溶剂包含甲酸、乙酸、酮类例如丙酮和醇类例如甲醇或乙醇或多元醇例如二醇或2-丙醇或其混合物。所述溶剂被选择成使得所述靶聚合物被溶解。对于聚乙烯(PE)、特别是低密度聚乙烯(LDPE)来说,发现庚烷是特别适合的溶剂,特别是在85°C至95°C下和/或0.8巴至1.2巴的压力下。对于聚乙烯(PE)、特别是高密度聚乙烯(HDPE)来说,发现庚烷是特别适合的溶剂,特别是在105°C至115°C下和/或1巴至2巴的压力下。对于聚丙烯(PP)来说,发现辛烷是特别适合的溶剂,特别是在125°C至135°C的平均温度下。对于PVC来说,发现丙酮是特别适合的溶剂,特别是在80°C至160°C的平均温度下。对于聚酰胺(PA)、特别是聚酰胺-6来说,发现丙二醇是特别适合的溶剂,优选地在80°C至160°C的温度下。

[0107] 在某些实施方式中,所述溶液或悬液含有相对于所述溶剂或溶剂混合物和溶解的聚合物的总重量10重量%或更多的所述靶聚合物。

[0108] 在某些实施方式中,施加低于6巴、特别是低于2巴的压力以提供所述溶液或悬液。在某些实施方式中,施加1巴至1.2巴的压力,特别是大气压(在这种情况下不必施加额外的压力)。

[0109] 在某些实施方式中,步骤ii)在0.5巴至5巴,特别是0.8巴至2巴的压力下进行。

[0110] 在某些实施方式中,只存在单一靶聚合物。在其他实施方式中,产生靶聚合物的掺混物并可用于生产球粒。

[0111] 在某些实施方式中,所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE),并且所述溶剂选自烷烃、异构烷烃和环状烷烃,并且其中如果LDPE的溶剂是烷烃,则所述烷烃优选为正庚烷。

[0112] 在某些实施方式中,所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE),并且所述溶剂是正庚烷。

[0113] 在某些实施方式中,所述靶聚合物是聚丙烯(PP),并且所述溶剂是正壬烷。

[0114] 在某些实施方式中,所述靶聚合物是聚酰胺(PA),并且所述溶剂是丙二醇。

[0115] 在其中所述溶剂是溶剂的混合物的一个实施方式中,所述溶剂混合物的沸点可以是指所述溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点。

[0116] 在一个实施方式中,尺寸分级,包括用所述尺寸分级单元过滤所述包含靶聚合物的悬液或溶液,在比所述溶剂的沸点或所述溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点高>50K、优选地高>75K、最优选地高>100K的温度下进行。在一个实施方式中,用所述尺寸分级单元过滤所述包含靶聚合物的悬液或溶液,在比所述溶剂或所述溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点高>50K、优选地高>75K、最优选地高>100K的温度下进行,其中压力为>30巴,优选地>50巴,最优选地>100巴。在一个实施方式中,用所述尺寸分级单元过滤所述包含靶聚合物的悬液或溶液,在挤出机中在比所述溶剂或所述溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点高>50K、优选地高>75K、最优选地高>100K的温度下进行,其中压力为>30巴,优选

地>50巴,最优选地>100巴。

[0117] 优选地,所述用于靶聚合物的溶剂包含至少80重量%的有机溶剂,特别是至少90重量%的有机溶剂,特别优选地至少95重量%的有机溶剂。所述溶剂中的水含量(如果有的话)优选地低于20重量%,特别是低于10重量%。在某些实施方式中,所述悬液或溶液还可以包含具有上文描述的组成的溶剂。

[0118] 优选地,所述用于靶聚合物的溶剂包含至少60重量%的有机溶剂,特别是至少80重量%的有机溶剂,特别优选地至少90重量%的有机溶剂。所述溶剂中的水含量(如果有的话)优选地低于40重量%,特别是低于20重量%,更好地低于10重量%。在某些实施方式中,所述悬液或溶液还可以包含具有上文描述的组成的溶剂。

[0119] 在一个实施方式中,所述方法是用于回收利用塑料废物的基于溶剂的回收利用过程的后处理步骤。在一个实施方式中,所述方法是用于回收利用塑料废物的基于溶剂的回收利用过程的后处理步骤。

[0120] 在一个实施方式中,所述方法用于回收利用塑料废物,并在塑料废物回收利用厂中进行。

[0121] 在某些实施方式中,所述在步骤ii)后获得的溶剂至少部分被重新用于溶解靶聚合物,以提供更多包含所述溶解的靶聚合物的悬液或溶液。在某些实施方式中,所述重新使用的溶剂通过溶剂的蒸发和冷凝和/或通过蒸馏进行纯化,其中通过蒸发除去杂质并保留所述溶剂。通常,最好的方法依赖于所述溶剂的沸点。然而,在某些实施方式中,纯化不是必需的,并且如果在后续溶解聚合物的轮次中靶向相同的靶聚合物的话,优选地所述溶剂可以直接重新使用。

[0122] 在某些实施方式中,所述步骤i)的浓缩的靶聚合物具有凝胶的稠度。因此它可以被称为靶聚合物凝胶。

[0123] 在某些实施方式中,在上述步骤ii)中形成聚合物球粒。在某些实施方式中,通过吹塑、挤出、压制和/或注射成型,从所述球粒或直接从在步骤i)中得到的浓缩靶聚合物形成诸如箔、管、瓶、托盘、草坪格栅或房屋建筑材料的产品。

[0124] 在某些实施方式中,步骤ii)包括在挤出之前形成聚合物熔体和/或在挤出后使用球粒切割机形成球粒或产品。从这种聚合物熔体可以更高效地除去残留溶剂。

[0125] 在某些实施方式中,根据步骤ii)从所述溶液分离所述靶聚合物是指除去至少50重量%、特别是至少75重量%、优选地至少90重量%的所述溶剂。在某些实施方式中,至少99重量%的所述溶剂被除去。在某些实施方式中,如果超过60重量%的所述溶剂被除去,则高达并超过99重量%的溶剂去除利用脱气挤出机来进行。

[0126] 在所述方法的某些实施方式中,其中所述方法用于回收利用塑料废物,所述塑料废物的至少50重量%、优选地至少80重量%、特别是90重量%是塑料,其中所述塑料也包含所述靶聚合物。在某些实施方式中,所述塑料废物的至少50重量%、优选地至少80重量%、特别是90重量%是所述靶聚合物。在某些实施方式中,所述塑料废物的至少高达10重量%、优选地高达20重量%、特别是高达50重量%是塑料。

[0127] 在优选实施方式中,所述塑料废物被制造成含有至少80重量%、优选地至少90重量%的所述靶聚合物,特别是单一聚合物或两种或三种聚合物的混合物。

[0128] 可选地或此外,根据某些实施方式,在提供包含靶聚合物的悬液或溶液之前,可以



在将所述塑料废物插入到所述溶剂中之前清洗塑料废物,例如用水清洗。清洗除去某些杂质。在某些实施方式中,清洗通过将所述材料与液体接触以产生悬液,然后特别是利用机械固液分离纯化所述得到的悬液来进行。在某些实施方式中,所述液体是水。在某些实施方式中,清洗可以包括在超过40℃、特别是超过80℃的平均温度下用水清洗。用水清洗还可以使用摩擦清洗机来进行,特别是其中转子运送塑料废物和/或水以与塑料废物相反的方向运送的摩擦清洗机。由转子和水产生的摩擦除去杂质。在某些实施方式中,没有这种使用摩擦清洗机的步骤,并且所述粉碎的塑料废物被直接使用。在回收利用来自于工业后残渣的塑料废物时,情况可能如此。对于来自于消费品的塑料废物来说,所述清洗步骤是有利的。

[0129] 根据某些实施方式,提供包含所述靶聚合物的悬液或溶液,通过在将所述塑料材料插入到所述溶剂或所述溶剂混合物之前缩减包含所述靶聚合物的塑料废物的尺寸来实现。如果所述靶聚合物从塑料废物获得,则缩减尺寸提高了所述靶聚合物溶解的速度和/或完全性。在一个实施方式中,缩减尺寸是粉碎或切割或其组合。用于缩减塑料废物尺寸的装置在现有技术中是已知的。在一个实施方式中,尺寸缩减可以是低尘或无尘尺寸缩减,其中低尘是指高达99重量%的待溶解的塑料废物的直径可能 $\geq 100\mu\text{m}$ ,特别是 $\geq 300\mu\text{m}$ 。

[0130] 在某些实施方式中,所述塑料废物含有聚乙烯(PE)和铝,优选为聚乙烯、铝和纸。在某些实施方式中,所述塑料废物的至少60重量%、特别是至少80重量%、优选地至少90重量%由所述材料构成。

[0131] 在某些实施方式中,所述塑料废物至少部分从包装材料和/或箔获得。在某些实施方式中,所述塑料废物的至少60重量%、特别是至少80重量%、优选地至少90重量%由包装材料和/或箔构成。

[0132] 在某些实施方式中,所述塑料废物至少部分从汽车零部件获得。在某些所述实施方式中,所述塑料废物的至少60重量%、特别是至少80重量%、优选地至少90重量%由汽车零部件构成。

[0133] 在某些其他实施方式中,所述塑料废物包含选自罐、杯、箔、可折叠管、塑料袋中的至少一种类型的物体。在某些实施方式中,所述塑料废物是包含选自罐、杯、箔、可折叠管、塑料袋中的至少两种或三种类型的物体的混合废物。所述类型的物体优选地占所述塑料废物总重量的至少20重量%、特别是至少40重量%、优选地至少60重量%。

[0134] 在一个实施方式中,本发明涉及一种集成的尺寸分级和挤出步骤,其任选地包含使用脱气单元的脱气,并被集成在塑料废物回收利用方法中,包括塑料废物回收利用厂中。

[0135] 在一个实施方式中,所述塑料废物回收利用厂包含下述站:

[0136] a. 包含下述装置的站:用于塑料废物的尺寸缩减装置,其任选地是用于塑料废物的切割或粉碎装置;以及任选的塑料粒度分级装置,其用于所述尺寸缩减的塑料废物的分级;

[0137] b. 用于清洗在站a.)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物的任选站;

[0138] c. 包含容器的站,其中所述容器包含搅拌器和/或加热系统和/或用于溶解所述至少一种靶聚合物的有机溶剂,所述靶聚合物源自于在站a.)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物或在站b.)中产生的任选清洗过的塑料废物;

[0139] d. 包含用于固液分离的离心机的任选站;

[0140] e. 包含带有尺寸分级单元的挤出机的站,其中所述尺寸分级单元可透过所述溶剂

而不可透过所述靶聚合物,并且其中所述带有尺寸分级单元的挤出机用于所述靶聚合物的尺寸分级和挤出,其中所述挤出机包含脱气单元和任选的加热单元,其中所述挤出机任选地产生塑料球粒;

[0141] 其中所述塑料废物回收利用厂具有将材料以上面列出的顺序从每个站转移到下一个站的传送系统。

[0142] 在某些实施方式中,不使用任选的站,并且如果不使用它们的话,则所述传送系统转移到下一个使用的站。还可以使用没有专门描述的另外的站。

[0143] 所述容器包含溶剂和/或用于搅拌废物的搅拌器。所述搅拌器可以连接到所述容器,和/或它可以配置在所述容器中。在某些实施方式中,所述容器可以是罐,特别是密封罐。所述容器可以是具有 $1\text{m}^3$ 至 $100\text{m}^3$ 、特别是 $5\text{m}^3$ 至 $50\text{m}^3$ 、特别优选地 $20\text{m}^3$ 至 $40\text{m}^3$ 的体积的罐。

[0144] 优选地,所述塑料废物回收利用系统适合于执行如上所述的方法。

[0145] 优选地,所述容器包含用于至少部分溶解塑料废物的有机溶剂。

[0146] 在一个实施方式中,所述容器包含溶剂混合物,所述溶剂混合物包含至少一种用于至少部分溶解塑料废物的有机溶剂。

[0147] 用于上述方法的任何装置也可以优选地作为所述塑料废物回收利用系统的一部分。

[0148] 本发明还涉及上述塑料废物回收利用系统的用途,其用于执行上述方法。

[0149] 在某些实施方式中,在尺寸分级期间所述热塑性靶聚合物沉淀。

[0150] 在某些实施方式中,只存在单一的热塑性靶聚合物。在其他实施方式中,产生热塑性靶聚合物的掺混物并可用于生产球粒。

[0151] 在某些实施方式中,跨所述包含尺寸分级单元的内壳的压力差为至少0.1巴至5巴,优选为1巴至4巴,特别优选为2巴至3巴。在另一个实施方式中,跨所述包含尺寸分级单元的内壳的压力差由在挤出期间所述塑料挤出机中存在的压力决定。在另一个实施方式中,跨所述包含尺寸分级单元的内壳的压力差 $>30$ 巴,优选地 $>50$ 巴,最优选地 $>100$ 巴。

[0152] 优选地,尺寸分级在低于 $180^\circ\text{C}$ 的平均温度下进行。在某些实施方式中,尺寸分级在 $20^\circ\text{C}$ 至 $180^\circ\text{C}$ 、特别是 $60^\circ\text{C}$ 至 $160^\circ\text{C}$ 、特别优选地 $80^\circ\text{C}$ 至 $120^\circ\text{C}$ 的平均温度下进行。

[0153] 在某些实施方式中,尺寸分级使用保留性逐步提高的膜、特别是微滤膜和超滤膜进行。在一个实施方式中,可以使用孔径为 $100\text{kDa}$ - $300\text{kDa}$ 的微滤膜。

[0154] 在某些其他实施方式中,所述尺寸分级是一个连续过程,其中连续是指作为包含靶聚合物的溶液或悬液的溶剂去除过程的一部分的尺寸分级步骤,不需要作为聚合物回收利用方法、特别是作为本发明的主题内容的回收利用方法的一部分的任何先前或后续过程的时间或空间中断。

[0155] 在某些其他实施方式中,所述尺寸分级是一个连续过程,其中串联使用几个膜,特别是至少一个微滤膜和至少一个超滤膜。

[0156] 在某些其他实施方式中,所述尺寸分级是可变压力过滤,其使用单一膜或几个膜并改变施加的压力,特别是使用单一膜,优选为超滤膜。

[0157] 这些技术有时也可以将例如使用串联的几个膜的跨尺寸分级技术与可变压力相组合。

[0158] 在某些实施方式中,上述步骤i)和/或ii)在含有低于15重量%的氧、特别是低于5

重量%的氧、优选为低于1重量%的氧的环境中,特别是在液相和/或气相内进行。不是所有步骤都必须含有气相和液相环境。

[0159] 在某些实施方式中,所述在进行步骤ii)后获得的溶剂被至少部分重新用于溶解靶聚合物,其目的是提供更多的包含溶解的靶聚合物的悬液或溶液。在某些实施方式中,所述重新使用的溶剂通过溶剂的蒸发和冷凝和/或通过蒸馏进行纯化,其中通过蒸发除去杂质并保留所述溶剂。通常,最好的方法依赖于所述溶剂的沸点。然而,在某些实施方式中,纯化不是必需的,并且所述溶剂可以在没有溶剂蒸发和冷凝和/或蒸馏的情况下直接重新使用,其中如果在前一个尺寸分级循环中使用的溶解的靶聚合物与后续的尺寸分级循环中的溶解的靶聚合物相同的话,则任选地在后续的循环中省略用于溶剂重新使用的溶剂纯化,其中尺寸分级循环由下述步骤构成:提供包含所述靶聚合物的悬液或溶液,将所述包含靶聚合物的悬液或溶液递送到挤出机,在包含尺寸分级单元的挤出机中对所述包含靶聚合物的悬液或溶液进行尺寸分级,任选地使用脱气单元脱气,以及通过溶剂回收单元回收溶剂。

[0160] 所述溶剂回收单元收集穿过所述挤出机的尺寸分级单元的孔的溶剂,并且任选地,如果所述过滤的溶剂将要使用溶剂纯化单元通过蒸发和/或蒸馏所收集的溶剂进行纯化的话,则将所收集的溶剂通往所述溶剂纯化单元。

[0161] 在一个实施方式中,溶剂去除、收集和纯化以连续方式进行。在一个实施方式中,溶剂去除、收集和纯化以连续方式进行,其中所述过程的连续性通过将溶剂从一个站立即转移到下一个站来确保,而无需物理中断。在某些实施方式中,至少部分除去溶剂是指至少50重量%、特别是至少75重量%、优选地至少90重量%的所述溶剂被除去,其中如果将要进行超过60%的溶剂去除,则溶剂去除还包括使用脱气单元,包括脱气挤出机。

[0162] 在某些实施方式中,通过根据本发明所述的方法除去至少99重量%的所述溶剂,其中所述方法包括脱气步骤,任选地使用脱气挤出机进行。

[0163] 所述方法可用于从任何种类的包含靶聚合物的溶液中至少部分除去溶剂。然而,已发现所述方法对于除去杂质来说非常鲁棒,并且可以被改造以适应于从塑料废物中分离靶聚合物,即用于回收利用包含靶聚合物的塑料废物。因此,在某些实施方式中,所述用于至少部分除去溶剂的方法是用于回收利用包含靶聚合物的塑料废物的方法的一部分,并且所述包含靶聚合物的塑料废物被至少部分溶解在所述溶剂中,特别是使用搅拌器和/或加热系统。可以将所述塑料废物浸泡在溶剂中,以将所述靶聚合物溶解在所述溶剂中。令人吃惊的是,存在于所述塑料废物中的杂质不阻止尺寸分级可以被高效地进行。所述用于回收利用塑料废物的方法适合于任何种类的包含热塑性靶聚合物的塑料废物。

[0164] 在溶解在溶剂中之前可以将所述塑料废物分拣,并且提供处于悬液或溶液中的靶聚合物可以包括分拣所述塑料废物。然而,在某些实施方式中,使用混合塑料废物而很少进行或不进行分拣。

[0165] 在一个实施方式中,在步骤ii)中通过尺寸分级和挤出并任选地包含使用脱气单元例如脱气挤出机的脱气除去溶剂,不排除在聚合物产物中存在少量溶剂残留。然而,大多数剩余的溶剂被除去,特别是至少70重量%、优选地至少85重量%、特别优选地至少95重量%的任何剩余溶剂,更特别是至少99重量%的任何剩余溶剂被除去。

[0166] 优选地,所述塑料废物回收利用厂适合于执行上述方法。

[0167] 优选地,所述容器包含用于至少部分溶解塑料废物的有机溶剂。

[0168] 用于上述方法的任何装置也可以优选地作为所述塑料废物回收利用厂的一部分，例如对于膜的具体方法所描述的容器。

[0169] 本发明还涉及上述塑料废物回收利用厂的用途，其用于通过将所述靶聚合物溶解在包含至少一种有机溶剂的溶剂中并从所述包含至少一种有机溶剂的溶剂回收所述靶聚合物，从塑料废物回收利用所述靶聚合物。

[0170] 本发明还涉及带有挤出机的尺寸分级单元的用途，其用于从包含溶解的聚合物的悬液或溶液中至少部分除去溶剂，优选地使用在本公开中描述的类型带有挤出机的尺寸分级单元。

[0171] 本发明还涉及带有挤出机的尺寸分级单元的用途，其用于回收利用塑料废物，特别是城市固体废物，优选地使用在本公开中描述的类型尺寸分级单元和/或用于在本公开在描述的类型和/或组成的塑料废物。

[0172] 借助上述背景，下面的连续编号的实施方式提供了本发明的其他具体方面：

[0173] 实施方式1. 一种从包含靶聚合物的悬液或溶液除去溶剂的连续方法，其中所述方法包括下述步骤：

[0174] (i) 将所述悬液或溶液递送到挤出机，其中所述挤出机包含尺寸分级单元，所述尺寸分级单元被设计成可透过所述溶剂而不可透过所述靶聚合物；以及

[0175] (ii) 将所述悬液或溶液在所述挤出机中过滤并挤出。

[0176] 实施方式2. 根据实施方式1所述的方法，其中所述尺寸分级单元是膜或筛。

[0177] 实施方式3. 根据实施方式1或2所述的方法，其中所述挤出机还包含脱气单元。

[0178] 实施方式4. 根据实施方式3所述的方法，其中所述脱气单元用于将所述溶液或悬液中的靶聚合物基本上完全脱气，其中基本上完全脱气是指在所述基本上完全脱气后存在 $\leq 1$ 重量% ( $\leq 10000$ ppm)、优选地 $\leq 0.1$ 重量% ( $\leq 1000$ ppm)的溶剂。

[0179] 实施方式5. 根据实施方式1至4中的任一项所述的方法，其中所述悬液或溶液的过滤在所述包含分级单元的挤出机中，在挤出和/或脱气期间进行。

[0180] 实施方式6. 根据实施方式1至5中的任一项所述的方法，其中所述挤出机包含内壳和外壳，其中所述内壳还包含不可透过所述靶聚合物并因此允许所述溶剂离开内壳而所述靶聚合物保留在内壳中的尺寸分级单元，从而允许所述悬液或溶液过滤通过挤出机中的所述尺寸分级单元。

[0181] 实施方式7. 根据实施方式1至6中的任一项所述的方法，其中从所述溶液或悬液中除去高达5%、优选地高达10%、更优选地高达20%、更优选地高达30%、更优选地高达40%、甚至更优选地高达50%、最优选地高达60%的溶剂。

[0182] 实施方式8. 根据实施方式2所述的方法，其中所述膜或筛被设计成不可透过平均分子质量为1000kDa或更大的靶聚合物，特别是平均分子质量为500kDa或更大的靶聚合物，特别优选地平均分子质量为200kDa或更大的靶聚合物。

[0183] 实施方式9. 根据实施方式2或8所述的方法，其中所述尺寸分级单元是膜，并且其中所述膜的材料选自聚酰胺膜、聚偏二氟乙烯膜、聚醚砜膜、聚砜膜、聚二甲基硅氧烷膜、聚丙烯膜或其组合。

[0184] 实施方式10. 根据实施方式2或8所述的方法，其中所述尺寸分级单元是筛，其中所述筛由包含金属和/或陶瓷的材料制成。

[0185] 实施方式11.根据实施方式1至10中的任一项所述的方法,其中所述过滤由跨所述尺寸分级单元的压力差驱动,其中所述压力差>30巴,优选地>50巴,最优选地>100巴。

[0186] 实施方式12.根据实施方式11所述的方法,其中所述压力差由加热辅助的真空泵系统实现,其中加热是指不超过所述溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度或不超过溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点以下最大5K、特别是10K的温度。

[0187] 实施方式13.根据实施方式1至12中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是热塑性靶聚合物。

[0188] 实施方式14.根据实施方式1至13中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物源自于选自消费者使用后的聚合物、工业使用后的聚合物及其组合的聚合物。

[0189] 实施方式15.根据实施方式1至14中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物选自聚烯烃、聚酰胺(PA)及其组合。

[0190] 实施方式16.根据实施方式1至15中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是聚烯烃。

[0191] 实施方式17.根据实施方式16所述的方法,其中所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE)。

[0192] 实施方式18.根据实施方式16所述的方法,其中所述靶聚合物是聚丙烯(PP)。

[0193] 实施方式19.根据实施方式16所述的方法,其中所述靶聚合物是聚酰胺(PA)。

[0194] 实施方式20.根据实施方式1至19中的任一项所述的方法,其中所述溶剂是单一有机溶剂或包含至少一种有机溶剂的溶剂混合物。

[0195] 实施方式21.根据实施方式1至20中的任一项所述的方法,其中所述溶剂包含脂族或芳香族烃类。

[0196] 实施方式22.根据实施方式1至21中的任一项所述的方法,其中所述溶剂包含甲酸、乙酸、酮类例如丙酮和醇类例如甲醇或乙醇或多元醇例如二醇或2-丙醇或其混合物。

[0197] 实施方式23.根据实施方式1至22中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是低密度聚乙烯(LDPE),并且所述溶剂选自烷烃、异构烷烃和环状烷烃,并且其中如果所述LDPE的溶剂是烷烃,则所述烷烃优选为正庚烷。

[0198] 实施方式24.根据实施方式1至23中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是聚丙烯(PP),并且所述溶剂是正壬烷。

[0199] 实施方式25.根据实施方式1至24中的任一项所述的方法,其中所述靶聚合物是聚酰胺(PA),并且所述溶剂是丙二醇。

[0200] 实施方式26.根据实施方式1至25中的任一项所述的方法,其中用所述尺寸分级单元过滤所述包含靶聚合物的悬液或溶液在比所述溶剂或溶剂混合物中具有最低沸点的溶剂的沸点高>50K、优选地高>75K、最优选地高>100K的温度下进行。

[0201] 实施方式27.根据权利要求1至26中的任一项所述的方法,其中所述方法是用于回收利用塑料废物的基于溶剂的回收过程的后处理步骤。

[0202] 实施方式28.根据实施方式1至27中的任一项所述的方法,其中所述方法用于回收利用塑料废物,并在塑料废物回收利用厂中执行。

[0203] 实施方式29.一种塑料废物回收利用厂,特别是用于执行根据实施方式1至28中的任一项所述的方法的塑料废物回收利用厂,其包含下述站:

[0204] a) 包含下述装置的站：用于塑料废物的尺寸缩减装置，其任选地是用于塑料废物的切割或粉碎装置；以及任选的塑料粒度分级装置，其用于所述尺寸缩减的塑料废物的分级；

[0205] b) 用于清洗在站a)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物的任选站；

[0206] c) 包含容器的站，其中所述容器包含搅拌器和/或加热系统和/或用于溶解所述至少一种靶聚合物的有机溶剂，所述靶聚合物源自于在站a)中产生的尺寸缩减的、任选分级的塑料废物或在站b)中产生的任选清洗过的塑料废物；

[0207] d) 包含用于固液分离的离心机的任选站；

[0208] e) 包含带有尺寸分级单元的挤出机的站，其中所述尺寸分级单元可透过所述溶剂而不可透过所述靶聚合物，并且其中所述带有尺寸分级单元的挤出机用于所述靶聚合物的尺寸分级和挤出，其中所述挤出机包含脱气单元和任选的加热单元，其中所述挤出机任选地产生塑料球粒；

[0209] 其中所述塑料废物回收利用厂具有将材料以上面列出的顺序从每个站转移到下一个站的传送系统。

[0210] 定义

[0211] 下面列出了用于描述本发明的各种不同术语的定义。这些定义适用于在整个本说明书和权利要求书中使用的所述术语，除非在特定情况下单独地或作为更大组的一部分另有限制。除非另有定义，否则本文中使用的所有技术和科学术语通常具有与本发明所属领域的普通技术人员通常理解的相同的含义。

[0212] 当在本文中使用时，没有具体数目的指称是指一个或超过一个（即至少一个）指称物。例如，“元件”是指至少一个元件，即一个元件或超过一个元件。这具体来说也适用于下文所讨论的“靶聚合物”和“溶剂”。

[0213] 当在本文中使用时，术语“平均温度”是指在时间过程中、优选地在相应步骤的持续时间过程中平均的温度。在连续系统中，步骤的持续时间是指废料处于为所述步骤所描述的条件下的平均时间。在溶剂内可能存在位置依赖性变化，这可以通过搅拌来减少。在所述情况下，也应该对所述不同位置的温度进行平均以确定平均温度。在充分搅拌下，平均温度通常仅在很小程度上取决于位置，并且可以通过在步骤的持续时间中在一个点处测量来确定平均温度。

[0214] 当在本文中使用时，术语“峰值温度”是指在步骤期间实现的最高温度。它可以通过连续监测温度并选择最高温度来确定。例如，在分批执行步骤的情况下温度可能下降，例如当将冷的塑料废物插入到溶剂中时。加热系统可以加热容器以达到所述峰值温度，然后将所述溶剂导向下一个步骤。在连续系统中，温度可能是恒定的，并且在“平均温度”与“峰值温度”之间通常不存在差异。在溶剂内也可能存在位置依赖性变化，并且在所述情况下，可以对所述不同位置的温度进行平均（不是随时间）以确定峰值温度。

[0215] 当在本文中使用时，术语“溶剂”是指单一溶剂或不同溶剂的混合物。单一溶剂可能便于回收，而混合物可能减少有毒溶剂的使用或加速聚合物的溶解。

[0216] 当在本文中使用时，术语“靶聚合物”是指单一聚合物或不同聚合物的混合物。聚合物还包括共聚物和嵌段聚合物。通常，不能完全避免聚合物的混合物。优选地，术语“靶聚合物”是指在所述溶剂中可溶并且可用于生产聚合物球粒的单一聚合物或不同聚合物的混

合物。在某些情况下，“靶聚合物”是指作为主要组分的1、2或3种聚合物的混合物，其中可能存在与靶聚合物的总重量相比重量小于5重量%的杂质。此外，在提到“所述靶聚合物”时，术语“靶聚合物”的使用也应该以上述方式理解，除非明确陈述它仅仅是单一聚合物或不同聚合物的混合物，即除非另有陈述，否则“靶聚合物”是“至少一种靶聚合物”，并且“所述靶聚合物”是“所述至少一种靶聚合物”。非靶聚合物也可以是在所使用的溶剂中不可溶的聚合物，并且它可以通过固液分离除去。

[0217] 当在本文中使用时，术语“几个”是指2、3、4个或更多个实体，优选为2或3个实体。

[0218] 当在本文中使用时，术语“塑料废物”是指包含塑料的废物。优选地，塑料废物是在初次使用后丢弃和/或例如由于缺陷而被丢弃的任何物质。在某些实施方式中，所述“塑料废物”是固体。在某些实施方式中，“塑料废物”是指城市固体废物，特别是包含公众丢弃的日常物品的城市固体废物。在某些实施方式中，“塑料废物”是指消费者使用后的聚合物、工业使用后的聚合物及其组合。

[0219] 当在本文中使用时，术语“混合塑料废物”是指含有不同类型的塑料物体的塑料废物。通常在使用前对塑料进行分拣，例如只提供塑料袋或只提供塑料箱。这通常需要塑料的分拣。在某些情况下，混合塑料废物是从家庭获得的城市塑料废物，即塑料袋、塑料包装物、塑料管，并且它们可以被混合。已发现，混合塑料废物可用于按照本发明生产聚合物，而无需将相同的材料和/或物体分类收集。

[0220] 当在本文中使用时，术语“基本上可溶”对于靶聚合物来说是指所述靶聚合物在所述溶剂或所述溶剂混合物中溶解的量相对于所述溶剂或溶剂混合物和溶解的聚合物的总重量来说不少于5重量%，更优选地不少于7重量%，特别是不少于10重量%。

[0221] 当在本文中使用时，术语“基本上不溶的”对于添加剂来说是指所述靶聚合物在所述溶剂或所述溶剂混合物中溶解的量相对于所述溶剂或溶剂混合物和溶解的聚合物的总重量来说少于1重量%，特别是少于0.5重量%。

[0222] 当在本文中使用时，对于所述萃取剂来说，术语“非溶剂”是指所述靶聚合物在所述萃取剂中溶解的量相对于所述萃取剂和溶解的聚合物的总重量来说少于1重量%，特别是少于0.5重量%。

[0223] 当在本文中使用时，术语“萃取剂”是指对于靶聚合物来说是非溶剂的液体。

[0224] 当在本文中使用时，术语“烷烃”是指具有5至20个碳原子、通常为5至12个碳原子的直链烃类。实例包括但不限于正己烷、正庚烷、正辛烷和正壬烷。

[0225] 当在本文中使用时，术语“异构烷烃”是指具有5至20个碳原子、通常为5至12个碳原子的支链烃类。实例包括但不限于异辛烷。

[0226] 当在本文中使用时，术语“环状烷烃”是指环状饱和烃类，其中形成环的每个原子（即骨架原子）是碳原子。环状烷烃可以任选地被具有1至4个碳原子的烷基取代。实例包括但不限于环己烷、甲基环己烷。

[0227] 当在本文中使用时，术语“酮类”是指具有连接到碳原子的羰基的有机化合物。实例包括但不限于丙酮、丁酮。

[0228] 当在本文中使用时，术语“有机酸”是指具有式C(=O)OH的官能团的有机化合物。实例包括但不限于甲酸、乙酸。

[0229] 当在本文中使用时，术语“酯类”是指具有式C(=O)OR的官能团的有机化合物，其

中R表示烷基。实例包括但不限于乙酸乙酯、乙酸苯甲酯。

[0230] “数均分子量”优选为相应聚合物样品例如靶聚合物的总重量除以样品中聚合物分子的数目。“平均分子质量”可以按照ISO 16014-1:2012和/或ISO 16014-2:2012,优选地通过ISO 16014-1:2012来确定。

[0231] 术语“原生聚合物”、“原生样聚合物”或“原生级聚合物”是指不同纯度等级的包含特定靶聚合物的固体聚合物或塑料制品。在本发明的情形中,术语“原生聚合物”或“原生级聚合物”是指>95重量%、优选地>99重量%、最优选地100重量%的靶聚合物。术语“原生样聚合物”是指>90重量%、优选地>95重量%、最优选地>99重量%的靶聚合物。

[0232] 术语“过滤”和“尺寸分级”通常是指通过使具有特定尺寸分布的实体通过具有确定的尺寸排阻特性的屏障,允许较小的实体通过而较大的实体被所述屏障保留,从而将较大实体与较小实体分开的过程,反之亦然。在本发明的情形中,尺寸分级是指对具有特定尺寸分布的聚合物实体进行分级,其中本发明的一个目的是根据尺寸将靶聚合物与非靶聚合物实体分开,从而从所述聚合物中分离溶剂和杂质。根据本发明的主题内容,如果使溶液或悬液通过具有确定的尺寸排阻特性的屏障,则术语“过滤”和“尺寸分级”可以互换使用。尺寸分级的另一个实例是将未溶解的实体与溶解的实体进行机械分离的“固液分离”过程,其中未溶解的实体比溶解的实体大,因此代表了尺寸分级过程。

[0233] 在本发明的情形中,“杂质”是指不旨在成为通过作为本发明的主题内容的方法生产的产物的一部分的任何分子或实体。更具体来说,如果所述产物是指聚合物,则除了所述聚合物之外的任何其他物质被分类为杂质。如果所述产物是指具有特定添加剂的聚合物,则除了所述具有特定添加剂的聚合物之外的任何其他物质被分类为杂质。另一个实例是如果所述产物是指具有特定长度和/或支链或其特定分布并任选地还包含特定添加剂的聚合物,则不形成具有特定长度和/或支链或其特定分布并任选地还包含特定添加剂的聚合物的一部分的任何物质,应该被当作“杂质”。因此,关于什么被认为是杂质的定义取决于本领域技术人员不认为什么是特定产物的确定组成成分。

[0234] 术语“尺寸分级单元”是指用于尺寸分级过程的物理单元或实体,其中所述尺寸分级单元能够介导如上所定义的尺寸分级过程。

[0235] “聚合物稳定剂”是能够提高强度、弹性、耐用性或对外部因素的抵抗力的化学分子,其中所述聚合物稳定剂特异性阻止聚合物结构内聚合物链的崩解。

[0236] “气密”是指至少95%、优选地至少99%、最优选地100%的体积保持被封闭在与周围环境密封的特定外壳中。在本发明的情形中,包含具有高挥发性和可燃性溶剂的有机溶液或悬液的管路可以被封闭在具有低氧浓度的气密外壳中,以防止与围绕所述外壳的大气的氧接触,以便降低燃烧的风险。

[0237] “挤出机”是指现有技术已知的任何塑料挤出机。这也可以包括脱气挤出机。然而,如果使用术语“脱气挤出机”,则不具有脱气能力的塑料挤出机被排除。脱气挤出机也是从现有技术已知的。

[0238] 术语“缩减尺寸”是指减小物理实体的尺寸的任何过程。在本发明的情形中,缩减尺寸具体来说是指减小塑料材料的尺寸,并且在某些实例中包括塑料材料的粉碎或切割。



## 附图说明

[0239] 图1示出了包含几个站的塑料废物回收利用厂100。所述塑料废物回收利用厂仅仅是所述方法的可能实施方式。通过聚合生产聚合物的塑料生产厂也可以使用所描述的方法。在第一站101中包含用于塑料废物109的粉碎装置108。所述塑料废物可以通过第一传送带110运输到粉碎装置108中,并且粉碎的塑料废物111可以通过第二传送带112从粉碎装置108运出。优选地,在某些实施方式中,塑料废物回收利用厂100包含用于清洗粉碎的塑料废物111的第二站102。所述第二站102可以包含具有清洗液体114例如水的容器113,粉碎的塑料废物111在其中进行纯化。所述纯化的粉碎的塑料废物111可以例如通过另一个传送带124运输到包含容器115的第三站103,其中容器115包含搅拌器117和/或加热系统例如作为容器115的一部分。在某些实施方式中,粉碎的塑料废物111从第一站101直接运输到第三站103。所述第三站优选地含有溶剂116,其中所述靶聚合物溶解在所述溶剂中,从而形成溶液或悬液119。第四站104可以包含用于固液分离的离心机118。第五站105包含用于挤出包含靶聚合物的液化聚合物料团并任选地用于生产聚合物球粒123的带有膜的挤出机120。

[0240] 图2更详细地示出了实施例1的单元120(带有膜的双螺杆挤出机)。

[0241] 图3更详细地示出了实施例2的单元120(带有膜的双螺杆挤出机)。

## 具体实施方式

[0242] 实施例1

[0243] 设备(描绘在图2上):

[0244] a. 双螺杆挤出机

[0245] i. 4个装备有加热带的可加热区段

[0246] ii. 温度传感器

[0247] iii. 给料站:在区段1与区段2之间、区段2与区段3之间。

[0248] iv. 螺杆设计,其能够使熔体在所述区段之间密封

[0249] v. 区段1是熔化区

[0250] vi. 区段2是膜区段

[0251] vii. 区段3是混合区

[0252] viii. 区段4是脱气区

[0253] ix. 每个区段装备有检视窗

[0254] x. 3向熔体阀

[0255] xi. 造粒装置

[0256] xii. 电动马达

[0257] xiii. 给料漏斗

[0258] b. 2个熔体泵

[0259] c. 2个溶剂泵

[0260] d. 真空系统

[0261] i. 真空泵

[0262] ii. 冷凝器

[0263] iii. 容器

- [0264] iv. 阀
- [0265] 过程:
- [0266] a. 将挤出机预热, 以备标准的LDPE挤出 (210°C-220°C, 每个区段)。
- [0267] b. 将真空泵打开, 并使用关闭的阀使区段4中达到300毫巴的压力。
- [0268] c. 称出10kg LDPE原生颗粒并通过给料漏斗转移到挤出机。
- [0269] d. 称出4.3kg正庚烷并转移到容器中。
- [0270] e. 开始挤出并将LDPE在挤出机的区段1中熔化。通过检视窗观察到熔体。
- [0271] f. 当通过检视窗观察到熔体到达区段2时, 打开溶剂泵2。
- [0272] g. 在区段3中将LDPE熔体与正庚烷混合。
- [0273] h. 将3向熔体阀切换到能够将将在步骤g中获得的聚合物溶液运输到熔体泵1的位置。
- [0274] i. 打开熔体泵1, 以将所述聚合物溶液转移到区段2中。
- [0275] j. 打开溶剂泵1。将透过液收集在容器中。
- [0276] k. 将真空系统的阀打开, 使得能够在区段4中将熔体脱气。
- [0277] l. 将3向熔体阀切换到能够将熔体运输到熔体泵2的位置。
- [0278] m. 打开熔体泵2, 以将熔体运输到造粒单元。
- [0279] n. 将LDPE造粒并收集在八角箱中。
- [0280] o. 当观察到没有其他造粒材料时, 将系统关闭。
- [0281] 收集到的透过液 (正庚烷) 的量为1.9kg, 其对应于19mol。正庚烷的蒸发焓为32kJ/mol。因此节约的能量为608kJ。
- [0282] 实施例2
- [0283] 设备 (描绘在图3上):
- [0284] a. 双螺杆挤出机
- [0285] i. 2个装备有加热带的可加热区段
- [0286] ii. 温度传感器
- [0287] iii. 螺杆设计, 其能够使熔体在所述区段之间密封
- [0288] iv. 区段1是膜区段
- [0289] v. 区段2是脱气区
- [0290] vi. 每个区段装备有检视窗
- [0291] vii. 造粒装置
- [0292] viii. 电动马达
- [0293] b. 熔体泵
- [0294] c. 溶剂泵
- [0295] d. 真空系统
- [0296] i. 真空泵
- [0297] ii. 冷凝器
- [0298] iii. 容器
- [0299] iv. 阀
- [0300] 过程:

- [0301] a. 将挤出机预热, 以备标准的LDPE挤出 (210℃-220℃, 每个区段)。  
 [0302] b. 将真空泵打开, 并使用关闭的阀使区段2中达到300毫巴的压力。  
 [0303] c. 通过给料漏斗将LDPE在正庚烷中的溶液转移到挤出机的区段1中。  
 [0304] d. 打开溶剂泵。将透过液收集在容器中。  
 [0305] e. 将真空系统的阀打开, 使得能够在区段2中将熔体脱气。  
 [0306] f. 将熔体泵打开, 以将熔体运输到造粒装置。  
 [0307] g. 将LDPE造粒并收集在八角箱中。

[0308] 实施例3

[0309] 测试的膜

[0310] 使用来自于Carl Roth的聚偏二氟乙烯 (PVDF) 膜、来自于Millipore的聚醚砜 (PES) MF膜和来自于Whatman的聚酰胺 (PA) 膜。

[0311] 浓缩LDPE溶液

[0312] 将LDPE在甲基环己烷中的溶液 (2mL) 在具有所选膜的各个膜反应器中过滤。利用适当受热的水浴进行温度控制 (95℃), 所述反应器被浸泡在所述水浴中。过滤时间是1小时, 施加的压力 (氮气) 是5巴。1小时后, 测定渗余物中溶剂的残留浓度并计算溶液的浓度。10重量%LDPE溶液的结果示出在表1中。

[0313] 表1. 浓缩10重量%LDPE溶液的结果

膜 (+修饰)	渗余物中LDPE溶液的终浓度 [重量%]
PA	26 ± 2
PVDF	27 ± 3
PES	38 ± 1

[0315] 结果显示, 起始的10%LDPE溶液可以被浓缩到高达38%的终浓度。

[0316] 此外, 使用所述膜进行了具有较低浓度 (2或5重量%) 的LDPE溶液的过滤实验。结果概述在表2中。

[0317] 表2. 浓缩10重量%、5重量%和2重量%LDPE溶液的结果

膜	渗余物中 LDPE 溶液的终浓度 [重量%]		
	起始浓度 10 重量%	起始浓度 5 重量%	起始浓度 2 重量%
PA	26	13	11
PVDF	27	24	28
PES	38	39	20

[0318]

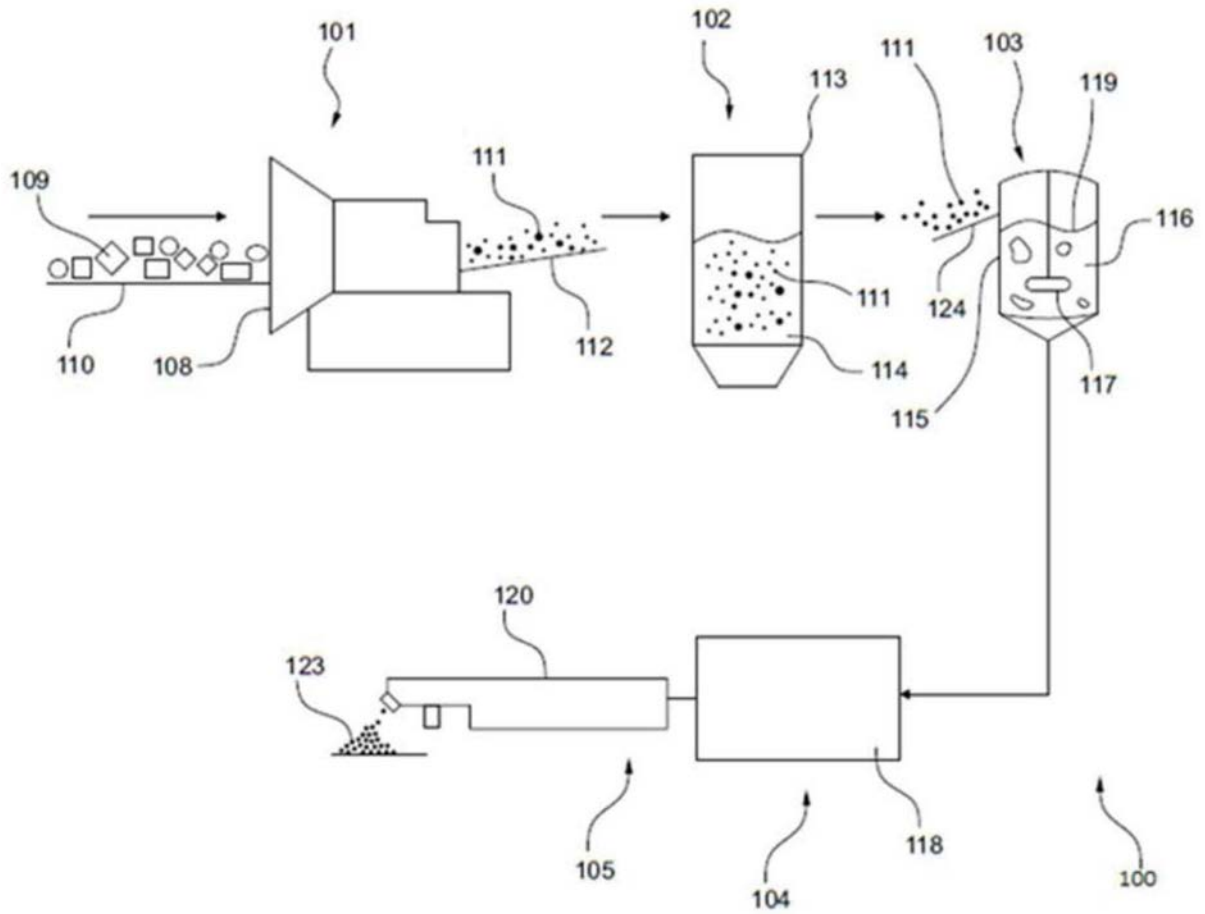


图1

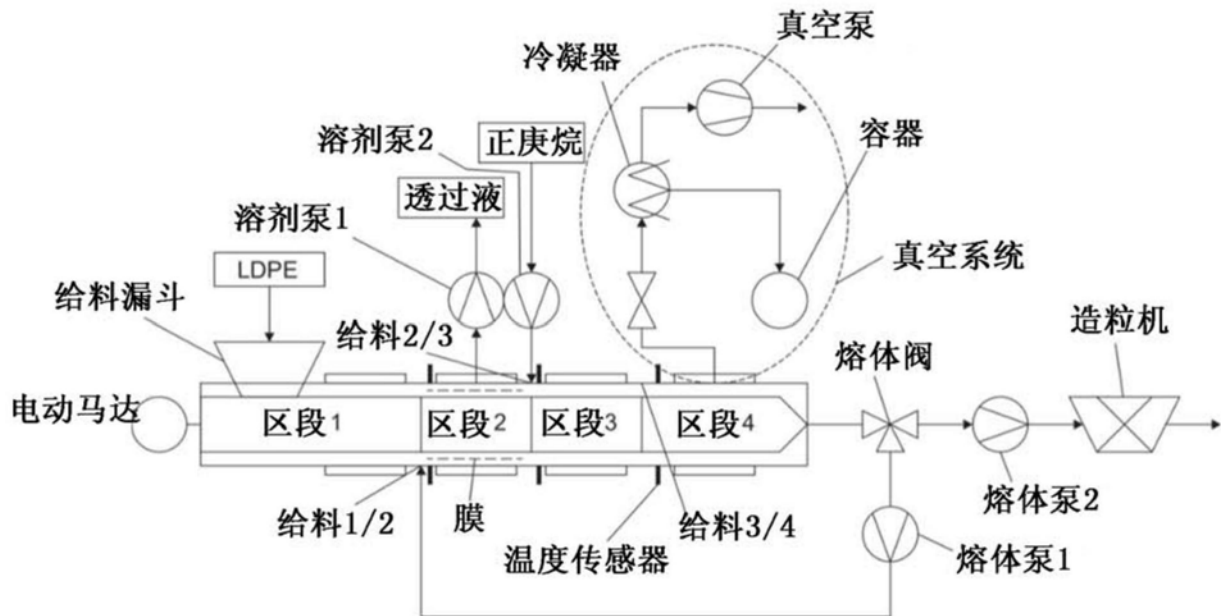


图2

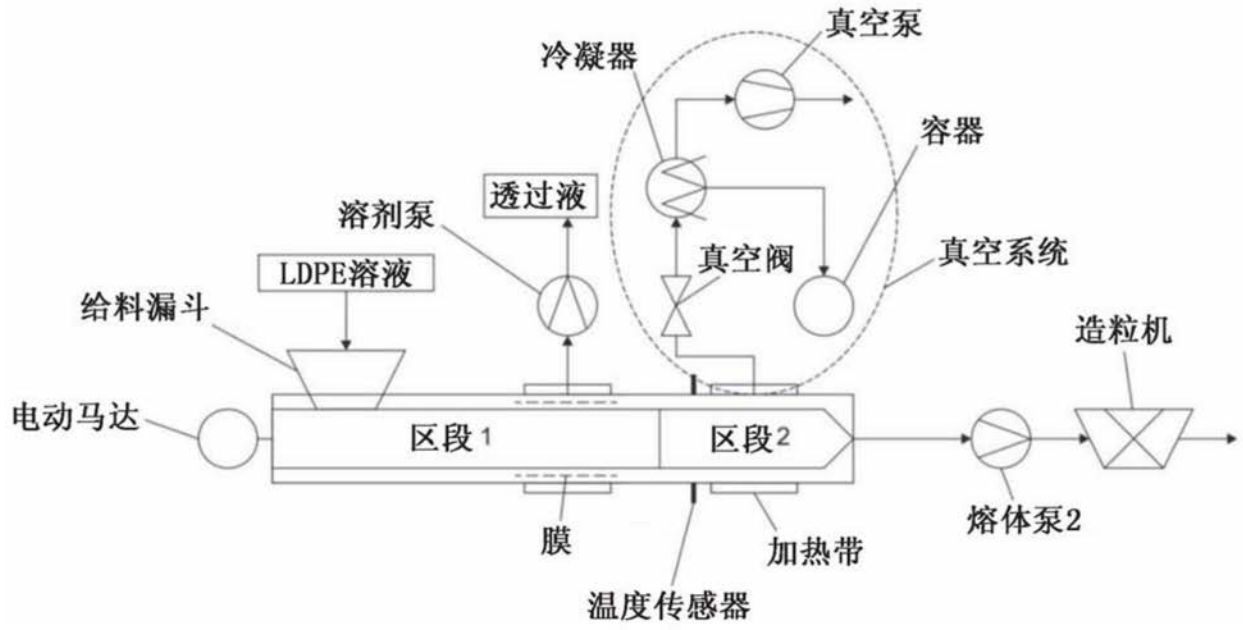


图3