



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 201540461 A

(43) 公開日：中華民國 104 (2015) 年 11 月 01 日

---

(21) 申請案號：104107808 (22) 申請日：中華民國 104 (2015) 年 03 月 11 日  
(51) Int. Cl. : **B29B17/00 (2006.01)** **C08J3/03 (2006.01)**  
(30) 優先權：2014/03/11 日本 2014-047631  
(71) 申請人：日東電工股份有限公司 (日本) NITTO DENKO CORPORATION (JP)  
日本  
安島股份有限公司 (日本) YASUJIMA CO., LTD (JP)  
日本  
(72) 發明人：山本晃好 YAMAMOTO, AKIYOSHI (JP)；高梨考一 TAKANASHI, KOUICHI  
(JP)；大西義浩 ONISHI, YOSHIHIRO (JP)；吉川利之 YOSHIKAWA, TOSHIYUKI  
(JP)；明神光幸 MYOJIN, MITSUYUKI (JP)；安島勳 YASUJIMA, ISAO (JP)  
(74) 代理人：陳長文  
申請實體審查：無 申請專利範圍項數：9 項 圖式數：10 共 38 頁

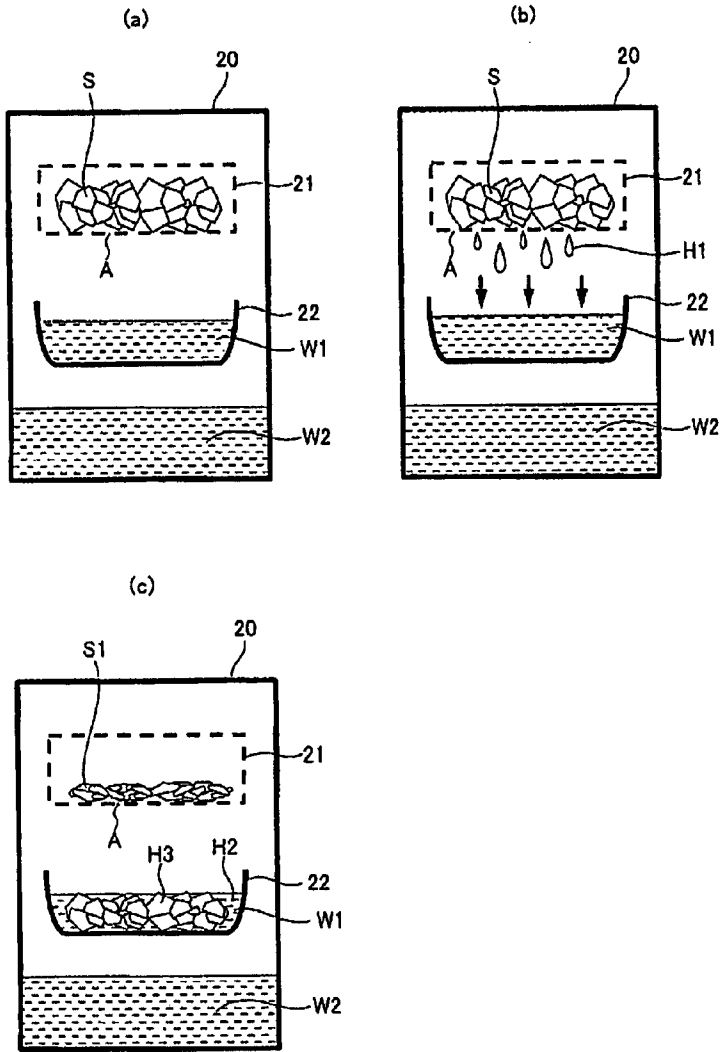
---

(54) 名稱

聚酯系樹脂之水解物之製造裝置

(57) 摘要

本發明係一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，其包括：第 1 水解部，其將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而生成第 1 水解物；及第 2 水解部，其將上述第 1 水解物配置於熱水中進行加熱而使上述第 1 水解物進一步水解，從而生成第 2 水解物；且上述第 1 水解部及上述第 2 水解部係於連續之一個密閉空間內實現。



- 20 . . . 耐壓性容器
- 21 . . . 第 1 容器
- 22 . . . 第 2 容器
- A . . . 孔部
- H1 . . . 第 1 水解物
- H2 . . . 第 2 水解物
- H3 . . . 第 2 水解物
- S . . . 被處理物
- S1 . . . 殘渣
- W1 . . . 熱水
- W2 . . . 水

圖2

## 發明摘要

※ 申請案號：104107808

※ 申請日：104. 3. 11

※IPC 分類：B29B 17/00 (2006.01)

C08J 3/03 (2006.01)

## 【發明名稱】

聚酯系樹脂之水解物之製造裝置

## 【中文】

本發明係一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，其包括：第1水解部，其將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而生成第1水解物；及第2水解部，其將上述第1水解物配置於熱水中進行加熱而使上述第1水解物進一步水解，從而生成第2水解物；且上述第1水解部及上述第2水解部係於連續之一個密閉空間內實現。

## 【英文】

無

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：第（2）圖。

**【本代表圖之符號簡單說明】**：

20	耐壓性容器
21	第1容器
22	第2容器
A	孔部
H1	第1水解物
H2	第2水解物
H3	第2水解物
S	被處理物
S1	殘渣
W1	熱水
W2	水

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：

無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

## 【發明名稱】

聚酯系樹脂之水解物之製造裝置

## 【技術領域】

本發明係關於一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，例如，係關於一種用以自飲料用瓶或膜、片材等聚對苯二甲酸乙二酯成形品等獲得原料之對苯二甲酸的處理裝置。

## 【先前技術】

聚酯系樹脂因其優異之特性而被廣泛用於各種用途。例如聚對苯二甲酸乙二酯(PET)因化學穩定性優異而作為纖維、膜、樹脂等生活相關物資，尤其是作為飲用水或碳酸飲料用瓶等而於食品領域中得以大量生產、使用。然而，隨著生產量、使用量之增大而大量產生之纖維、膜及樹脂製品之廢棄物、非標準成形品等的處理目前日益成為較大之社會問題，又，就資源之有效利用之觀點而言，亦需求有效地對該等聚酯系樹脂成形品進行再利用之方法。

作為此種再利用方法，提出有材料再利用或化學再利用等各種方法。

材料再利用係不對聚酯系樹脂進行分解而於高溫下進行熔融而加以再利用者，故而存在因其熱歷程而導致品質降低之問題。又，若含有聚酯系樹脂以外之成分(雜質)，則難以完全去除該雜質，故而亦存在品質進一步降低之問題。因此，除了一部分情形(將射出成型時所產生之流道料粉碎後直接使用等)以外，難以獲得與再利用前之聚酯系樹脂同等品質者。

另一方面，作為化學再利用，通常可分為(1)原料化、(2)還原劑

化、(3)氣化-油化、(4)熱再利用的4種。其中，原料化因可獲得與再利用前之聚酯系樹脂同等品質者，故而較為有利。

於專利文獻1中揭示有如下方法：作為聚對苯二甲酸乙二酯之原料化之例，藉由乙二醇(EG)分解/甲醇處理將聚對苯二甲酸乙二酯分解為對苯二甲酸二甲酯、進而分解為對苯二甲酸為止，並再次與EG進行縮聚合而實現「瓶到瓶」(bottle to bottle)。

又，於專利文獻2中報告有如下內容：若於聚對苯二甲酸乙二酯樹脂中添加對苯二甲酸，並使之於300℃之熱水中水解，則於10分鐘內以100%之產率獲得對苯二甲酸。

並且，於專利文獻3中揭示有如下方法：將包含聚對苯二甲酸乙二酯樹脂之被處理物暴露於由處理溫度下之飽和水蒸氣壓之壓力所充滿之水蒸氣環境內，藉由於該處理溫度下產生之飽和水蒸氣，而將上述被處理物中所含之聚對苯二甲酸乙二酯樹脂水解，從而以氣體或液狀成分之形式回收乙二醇，以固形物成分之形式回收對苯二甲酸。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

專利文獻1：日本專利特開2003-119316號公報

專利文獻2：日本專利特開2007-332361號公報

專利文獻3：日本專利特開2008-308416號公報

## 【發明內容】

[發明所欲解決之問題]

然而，專利文獻1之方法存在作業繁雜且耗費較高成本或者設備投資額增大等問題，於專利文獻2之方法中，揭示有於在未添加二羧酸之系統中於150~350℃之高溫水中將聚酯水解之情形時無法充分進行水解的情況，從而提示出於高溫水中之水解時，作為水解觸媒之二羧酸不可或缺。

又，專利文獻3之方法必須準備於內部具備攪拌機構之耐壓性處理腔室或用以回收乙二醇之冷卻塔，導致裝置變得大型，存在改善之餘地。又，於聚對苯二甲酸乙二酯樹脂包含雜質之情形時，存在所回收之對苯二甲酸及乙二醇之品質降低的問題。

聚酯系樹脂係使用有限之石油資源者，為了構建使石油供給可持續之社會，迫切之課題係確立聚酯系樹脂之廢棄物之化學再利用技術。然而，如上所述，目前尚未確立品質之維持及經濟性(運轉成本及原始成本之抑制)均可達成之方法，從而迫切需要開發該方法。

因此，本發明之目的在於提供一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，該製造裝置實現如下被處理物之處理方法：藉由化學再利用技術，在無需大型裝置或較高成本之情況下對包含聚酯系樹脂之被處理物進行處理，又，即便不使用特別之水解觸媒，亦可以較高之品質回收該聚酯系樹脂之構成原料。

#### [解決問題之技術手段]

本發明者等人鑒於上述問題而努力研究，結果發現，藉由包括首先將聚酯系樹脂之成形品(被處理物)暴露於水蒸氣環境中使之水解而獲得第1水解物，進而於熱水中使該第1水解物水解的兩階段之步驟，可解決上述問題，從而完成本發明。

即，本發明藉由以下(1)~(9)而達成。

(1)一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，其包括：第1水解部，其將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而生成第1水解物；及第2水解部，其將上述第1水解物配置於熱水中進行加熱而使上述第1水解物進一步水解，從而生成第2水解物；且上述第1水解部及上述第2水解部係於連續之一個密閉空間內實現。

(2)如上述(1)之製造裝置，其包括劃定上述密閉空間且可收納上述被處理物之耐壓性容器，且上述第1水解部及上述第2水解部被劃定

於上述耐壓性容器之內部。

(3)如上述(2)之製造裝置，其中上述第1水解部係由配置於上述耐壓性容器之內部且可收容上述被處理物之第1容器構成。

(4)如上述(3)之製造裝置，其中上述第1容器包括使上述第1水解物通過之孔部。

(5)如上述(3)或(4)之製造裝置，其中上述第2水解部係由配置於上述耐壓性容器之內部且上述第1容器之下方並且可儲留熱水之第2容器構成。

(6)如上述(2)至(5)中任一項之製造裝置，其中上述第2水解部係由可儲留熱水之上述耐壓性容器之底部構成。

(7)如上述(2)之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括沿該耐壓性容器之高度方向傾斜之傾斜面，且上述第1水解部及上述第2水解部被劃定於上述傾斜面之上表面。

(8)如上述(2)至(7)中任一項之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括加熱器。

(9)如上述(2)至(8)中任一項之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括可將水注入至該耐壓性容器之內部之注入口。

[發明之效果]

本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置包括：第1水解部，其將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而生成第1水解物；及第2水解部，其將上述第1水解物配置於熱水中進行加熱而使上述第1水解物進一步水解，從而生成第2水解物；且上述第1水解部及上述第2水解部係於連續之一個密閉空間內實現。於實施第1步驟之第1水解部中，被處理物中之聚酯系樹脂被水蒸氣分解而低聚物化。該低聚物於實施後續之之第2步驟之第1水解部在熱水中被進一步水解，藉此，聚酯系樹脂之構成原料中之水溶性者溶解於熱水中，

非水溶性者於熱水中成為固體，從而可在不會耗費較高成本之情況下以較高之品質簡便地回收各原料。

又，即便於將聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯或聚對苯二甲酸丙二酯之類的被大量使用且因其量而難以處理的聚酯系樹脂作為被處理物之情形時，亦可在不會耗費較高成本之情況下以較高之品質簡便地回收其構成原料。

又，於聚酯系樹脂為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)之情形時，首先藉由上述第1水解部，而使PET之酯鍵等鍵因水解而斷裂，生成包含乙二醇單元之低聚物及包含對苯二甲酸單元之低聚物。進而藉由第2水解部而使該等低聚物於熱水中水解為乙二醇單體單元及對苯二甲酸單體單元，乙二醇單體單元溶解於熱水中，對苯二甲酸單體單元於熱水中固體化，從而可以較高之產率回收各者。

又，只要於耐壓性容器內設置有上述第1水解部及上述第2水解部，則無需專利文獻3中記載之攪拌機構或冷卻塔等而可以低成本、較高之品質且較高之回收率進行處理。

### 【圖式簡單說明】

圖1係用以說明本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造方法的流程图。

圖2(a)～圖2(c)係用以說明本發明之較佳形態中之製造方法之圖。

圖3係表示於實施例中，將被處理物投入至耐壓性容器內並開始實驗後的耐壓性容器內之水蒸氣環境溫度之熱歷程及表壓力之變化的圖表。

圖4係表示於實施例中，藉由HPLC調查研究水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206°C)後經過1小時、2小時、3小時及5小時之時的第2容器內

之水解物(固體)之組成之結果的圖表。

圖5係表示於實施例1及比較例1中，藉由HPLC調查研究水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206℃)後經過3小時之時的第2容器內之水解物(固體)之組成之結果的圖表。

圖6係用以表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置之第1實施形態之圖。

圖7(a)～圖7(c)係用以表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置之第2實施形態之圖。

圖8(a)～圖8(c)係用以表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置之第3實施形態之圖。

圖9(a)～圖9(c)係用以表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置之第4實施形態之圖。

圖10(a)～圖10(c)係用以表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置之第5實施形態之圖。

### 【實施方式】

以下，對本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造方法所使用之被處理物及製造裝置進行詳細說明。

關於本發明中所使用之包含聚酯系樹脂之被處理物(聚酯系樹脂成形品)，其種類或其中所含之除聚酯系樹脂以外之原料並無特別限制，可為先前以來公知或公用之各種被處理物。

例如，作為聚酯系樹脂，可列舉具有藉由多元醇成分與多羧酸成分之反應(縮聚合)而形成之酯鍵部位的例如熱塑性樹脂，作為多元醇成分，例如可列舉：乙二醇、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、2-甲基-1,3-丙二醇、1,5-戊二醇、新戊二醇、2,2-二甲基-1,3-丙二醇、1,6-己二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、2-甲基-2,4-戊二醇、1,7-庚二醇、2,2-二乙基-1,3-丙二醇、2-甲基-2-丙基-1,3-丙二醇、2-甲基-1,6-己二醇、1,8-辛

二醇、2-丁基-2-乙基-1,3-丙二醇、1,3,5-三甲基-1,3-戊二醇、1,9-壬二醇、2,4-二乙基-1,5-戊二醇、2-甲基-1,8-辛二醇、1,10-癸二醇、2-甲基-1,9-壬二醇、1,18-十八烷醇、二聚醇等脂肪族二醇；1,4-環己二醇、1,3-環己二醇、1,2-環己二醇、1,4-環己烷二甲醇、1,3-環己烷二甲醇、1,2-環己烷二甲醇等脂環式二醇；雙酚A、雙酚A之環氧乙烷加成物、雙酚S、雙酚S之環氧乙烷加成物、苯二甲醇、萘二醇等芳香族二醇；二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、二丙二醇等醚二醇等二醇成分等。再者，作為多元醇成分，亦可為聚醚多元醇或聚酯多元醇等聚合物形態之多元醇成分。作為上述聚醚多元醇，例如可列舉：使環氧乙烷、環氧丙烷、四氫呋喃等進行開環聚合而成之聚乙二醇、聚丙二醇、聚四甲基二醇，以及使該等共聚合而成之共聚醚等聚醚二醇等。進而，作為多元醇成分，例如亦可為甘油、三羥甲基丙烷、1,2,4-丁三醇、1,2,5-戊三醇、1,2,6-己三醇、季戊四醇、二季戊四醇等三元以上之多元醇。

又，作為多羧酸成分，例如可列舉：對苯二甲酸、間苯二甲酸、鄰苯二甲酸、2,6-萘二甲酸、1,4-萘二甲酸、4,4'-聯苯二甲酸等芳香族二羧酸；草酸、琥珀酸、甲基琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、壬二酸、癸二酸、1,12-十二烷二酸、1,14-十四烷二酸、二聚酸等脂肪族二羧酸；1,4-環己烷二羧酸、1,3-環己烷二羧酸、1,2-環己烷二羧酸等脂環式二羧酸等二羧酸成分等。進而，作為多羧酸成分，例如亦可為1,2,4-丁烷三羧酸、1,2,5-己烷三羧酸、1,2,4-環己烷三羧酸、偏苯三甲酸、均苯四甲酸等三元以上之多元羧酸。再者，作為多羧酸成分，亦可為該等羧酸之酸酐或低級烷基酯。

多元醇成分或多羧酸成分可分別單獨使用或者組合2種以上而使用。

又，亦可使用聚乳酸、聚丁二酸丁二酯(PBS)、聚己內酯(PCL)、

聚羥基烷酸酯(PHA)、聚-3-羥基丁酸(PHB)等生物降解性塑膠作為聚酯系樹脂。

又，聚酯系樹脂亦可為藉由各種交聯劑而交聯者。

作為就本發明之效果之觀點而言所較佳使用之聚酯系樹脂，例如可列舉：聚對苯二甲酸乙二酯、聚萘二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸丁二酯、聚萘二甲酸丁二酯、聚對苯二甲酸丙二酯等，其中，較佳為聚對苯二甲酸乙二酯。

又，作為本發明中之包含聚酯系樹脂之被處理物，並無特別限制，可使用各種成形品，典型而言，可利用已使用過而應再處理之各種成形品，例如可列舉：纖維、膜、片材、飲用水或碳酸飲料用瓶、黏著帶、食品用托盤等。

又，上述各種成形品大多根據使用形態而調配有各種添加劑等除聚酯系樹脂以外之原料，本發明中，該等除聚酯系樹脂以外之原料之種類並無限制。

作為除聚酯系樹脂以外之原料，例如可列舉：公知之阻燃劑、塑化劑、潤滑劑、著色劑(顏料、染料等)、紫外線吸收劑、抗氧化劑、防老化劑、填充劑、補強劑、抗靜電劑、界面活性劑、張力改性劑、抗收縮劑、流動性改性劑、表面處理劑等。

又，上述各種成形品可為積層體。即，可為包含聚酯系樹脂之層及除聚酯系樹脂以外之層的積層體。具體而言，例如於被處理物為黏著帶之情形時，可列舉聚酯系樹脂之層與例如包含丙烯酸系黏著劑之層的積層體，或者進而設置有聚矽氧等剝離層之積層體，於本發明中，即便為此種積層體，亦可進行處理。

然而，就本發明之效果之觀點而言，被處理物中之聚酯系樹脂之比率例如宜為40質量%以上，較佳為60質量%以上。

於本發明中，被處理物可為其原本之形狀，較佳為以可藉由下

述說明之本發明之第1步驟及第2步驟而高效率地分解為水解物之方式進行粉碎或裁斷為適當之尺寸並進行洗淨。

本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造方法至少包括：第1步驟，其係將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而獲得第1水解物；及第2步驟，其係於熱水中加熱上述第1水解物而使上述第1水解物進一步水解，從而獲得第2水解物。

以下，對本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造方法進行詳細說明。圖1係用以說明本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造方法的流程圖。

首先，準備被處理物，並以可藉由第1步驟及第2步驟而高效率地分解為水解物之方式視需要將被處理物粉碎或裁斷為適當之尺寸，並洗淨去除附著於表面之雜質等(步驟S10、S11)。繼而，對被處理物進行藉由第1步驟及第2步驟實施之兩階段之水解反應(步驟S12、S13)。

#### (第1步驟)

於第1步驟中，將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而獲得第1水解物。

眾所周知，水解係一個鍵斷裂時，該鍵發生離子性地斷鍵，1分子之 $H_2O$ 被分解為 $H^+$ 及 $OH^-$ ，並於斷鍵位置進行加成的反應。

於本發明中，於第1步驟中，首先將被處理物暴露於水蒸氣環境中，藉此使目標第1水解物與其以外之雜質分離。作為第1水解物，係包含含有聚酯系樹脂分解而生成之低聚物之水解物者，呈流動狀態。作為第1水解物，係包含聚酯系樹脂分解而生成之低聚物者，於水解條件下呈流動狀態。

於本發明之第1步驟中，作為將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境時之溫度(以下，亦稱為「水蒸氣環境溫度」)，只要根

據聚酯系樹脂之種類而適當決定即可，例如較佳為100~260℃，更佳為120~260℃，進而較佳為140~260℃。藉由於上述溫度之範圍內進行，可於水蒸氣環境下有效地將聚酯系樹脂水解。尤其於聚酯系樹脂包含聚對苯二甲酸乙二酯之情形時，就反應時間之縮短及熔點(聚對苯二甲酸乙二酯之熔點：約260℃)之觀點而言，水蒸氣環境溫度例如較佳為於150~260℃之範圍內進行，更佳為180~260℃，進而較佳為200~260℃。

水解時間例如較佳為1分鐘~20小時，更佳為5分鐘~10小時。藉由於上述範圍內進行水解，可使所獲得之第1水解物之分子量降低，且可抑制副產物之生成。尤其於聚酯系樹脂包含聚對苯二甲酸乙二酯之情形時，就降低分子量之觀點及抑制副產物之觀點而言，水解時間例如較佳為於5分鐘~20小時之範圍內進行，更佳為10分鐘~10小時。

又，本發明之第1步驟較佳為於作為加壓條件下的上述水蒸氣環境溫度下之飽和水蒸氣壓下進行水解。作為飽和水蒸氣壓，例如較佳為0.4~5 MPa，更佳為1~5 MPa。藉由於上述範圍內進行水解，可於短時間內獲得第1水解物。

再者，水蒸氣壓較佳為沿飽和水蒸氣壓曲線上升，藉由此種步驟，可防止作為被處理物之聚酯系樹脂碳化或改性。水蒸氣之供給可採用公知之各種方法。

又，於本發明之第1步驟中，較佳為於如不使包含聚酯系樹脂之被處理物與水接觸之狀態下開始水解。

例如，於聚酯系樹脂為聚對苯二甲酸乙二酯之情形時，第1步驟中所獲得之第1水解物包含聚對苯二甲酸乙二酯分解而生成之低聚物(以下，亦簡稱為「聚對苯二甲酸乙二酯之低聚物」)，且包含其他中間產物等。聚對苯二甲酸乙二酯之低聚物例如包含2~10個單體(構成

單元)，作為其低聚物之重量平均分子量，例如為200~1000。

於本發明中，第1步驟中所獲得之第1水解物之黏度可根據被處理物之種類或水解之程度而適當設定，較佳為調整為如下程度之黏度：可自第1步驟中載置包含聚酯系樹脂之被處理物的第1容器之孔部使第1水解物通過，從而可將第1水解物與其以外之雜質分離。

包含聚酯系樹脂之被處理物較佳為載置於第1容器中，並於該第1容器中進行水解；上述第1容器設置於耐壓性容器內，具備可不使被處理物通過且使第1水解物通過之孔部。

第1容器之材質只要不對獲得第1水解物之反應產生影響，則無特別限定，可使用金屬、陶瓷等之容器。

第1容器之孔部只要可不使被處理物通過且使第1水解物通過，則形狀或尺寸無特別限定。形狀可列舉圓形、多邊形、不定形等，尺寸(孔隙之最大長度)較佳為根據上述第1水解物之黏度而適當設定。

#### (第2步驟)

於後續之本發明之第2步驟中，於熱水中加熱第1水解物而使上述第1水解物進一步水解，從而獲得第2水解物。

藉由於第2步驟中使第1水解物進一步水解，可提高用以獲得所期望之水解物之水解效率，並且可萃取出混入至水解物中之水溶性雜質，從而可以高純度獲得第2水解物。作為第2水解物，較佳為包含作為聚酯系樹脂之構成原料之多元醇成分及多羧酸成分的水解物。自包含聚酯系樹脂之多元醇成分及多羧酸成分之水解物中，可藉由分級、精製步驟而分別回收多元醇成分及多羧酸成分。

第2步驟較佳為於加壓下進行。再者，於下述所說明之於耐壓性容器內連續地進行第1步驟及第2步驟之形態中，第2步驟例如可於第1步驟中採用之飽和水蒸氣壓下進行。作為加壓條件，例如較佳為0.4~10 MPa，更佳為1~10 MPa。

熱水之溫度例如較佳為150~300℃，更佳為180~300℃，進而較佳為200~300℃。藉由於上述溫度之範圍內進行水解，可使第2水解物之分子量降低，且可抑制副產物，進而可減少雜質。於熱水中之加熱時間例如較佳為1分鐘~20小時，更佳為5分鐘~10小時。藉由於上述範圍內進行水解，可使所獲得之第2水解物之分子量降低，且可抑制副產物，進而可減少雜質。

例如，於聚酯系樹脂為聚對苯二甲酸乙二酯之情形時，第2步驟中所獲得之第2水解物大部分為作為構成原料之乙二醇及對苯二甲酸，此外，包含少量之於第2步驟中未被水解之聚對苯二甲酸乙二酯之低聚物或其他中間產物等。為水溶性之乙二醇溶解於熱水中，為非水溶性之對苯二甲酸於熱水中成為固體，從而可分別回收。

將通過第1容器之第1水解物收容於耐壓性容器內所設置之第2容器中，進而於熱水中進行水解。可將第1水解物收容於預先裝有熱水之第2容器中，或者亦可對第2容器內之第1水解物加入熱水。又，於任一情形時，均可最初使用水代替熱水，其後以成為本發明之較佳範圍之溫度之熱水的方式進行加熱。進而，亦可將自水蒸氣生成之冷凝水代用作熱水。

第2容器之材質只要不對獲得第2水解物之反應產生影響，則無特別限定，可使用金屬、陶瓷等之容器。

同樣地，於聚酯系樹脂為聚萘二甲酸乙二酯之情形時，可獲得包含乙二醇及2,6-萘二甲酸之第2水解物，並分別回收多元醇成分及多羧酸成分，於聚酯系樹脂為聚對苯二甲酸丁二酯之情形時，可獲得包含1,4-丁二醇及對苯二甲酸之第2水解物，並分別回收多元醇成分及多羧酸成分，於聚酯系樹脂為聚萘二甲酸丁二酯之情形時，可獲得包含1,4-丁二醇及2,6-萘二甲酸之第2水解物，並分別回收多元醇成分及多羧酸成分，於聚酯系樹脂為聚對苯二甲酸丙二酯之情形時，可獲

得包含1,3-丙二醇及對苯二甲酸之第2水解物，並分別區分回收多元醇成分及多羧酸成分。

再者，第2水解物亦可視需要藉由公知之精製方法進一步精製而進一步提高純度之後加以回收。

於第2步驟後之第2水解物包含水溶性水解物(例如乙二醇)及非水溶性水解物(例如對苯二甲酸)之情形時，如上所述，水溶性水解物溶解於熱水中，非水溶性水解物不溶於熱水而成為固體(步驟S14、S17)。已溶解之水溶性水解物視需要進行公知之精製處理(步驟S15)並回收(步驟S16)。另一方面，固體狀之非水溶性水解物亦同樣地視需要進行公知之精製處理(步驟S18)並回收(步驟S19)。

再者，第1步驟及第2步驟可如下述所說明般連續地進行，亦可採用所謂批次式，即，暫時全部回收第1步驟中所獲得之第1水解物，繼而將該第1水解物付諸於第2步驟。

其次，對本發明之方法之進而較佳之形態進行說明。

根據本發明之較佳之形態，上述第1步驟及上述第2步驟係於耐壓性容器內連續地進行。耐壓性容器較佳為具備加熱器。藉由使用有備加熱器之耐壓性容器，可任意地調整第1步驟及第2步驟中之處理壓力及溫度。例如，可簡便地進行如上述般使水蒸氣沿飽和水蒸氣壓曲線上升之操作等。再者，壓力及溫度之上升、下降可藉由適當使用公知之控制方法而加以控制。藉由於一個容器內實施第1步驟及第2步驟，可實現簡便之處理操作，從而可降低設備成本及處理成本。

又，進而較佳為如下形態：於上述耐壓性容器內設置具備可不使被處理物通過且使第1水解物通過之孔部之第1容器、及位於該第1容器之下部之第2容器，而對第1容器內之被處理物實施第1步驟，並利用第2容器接收通過第1容器之第1水解物，對該第2容器內之第2水解物實施第2步驟。根據該形態，可更簡便地以低成本、較高之品質

且較高之回收率處理包含聚酯系樹脂之被處理物。

圖2係用以說明上述本發明之較佳之形態之處理方法之圖。

如圖2(a)所示，於具備加熱器(未圖示)之耐壓性容器20內設置有第1容器21及第2容器22。於第1容器21內收容有被處理物S。又，於第2容器22內儲留有熱水W1。於耐壓性容器20之底部儲留有用以產生水蒸氣之水W2。再者，水蒸氣亦可藉由設置於外部之水蒸氣產生裝置而供給至耐壓性容器20內(未圖示)。第1容器21具備可不使被處理物S通過且使第1水解物通過之孔部A。

繼而，如圖2(b)所示，當實施第1步驟時，被處理物S被水解而成為第1水解物H1，並按照箭頭所示，自第1容器21之孔部A落下。落下之第1水解物H1被接收於第2容器22之熱水W1中，而被付諸於第2步驟，於熱水W1中生成第2水解物。

其次，如圖2(c)所示，於第2水解物包含水溶性水解物及非水溶性水解物之情形時，水溶性之第2水解物H2溶解於熱水W1中，另一方面，非水溶性之第2水解物H3不溶於熱水W1而成為固體。該等第2水解物H2、H3視需要進行公知之精製處理並加以回收。於被處理物S包含聚對苯二甲酸乙二酯之情形時，水溶性水解物包含乙二醇，非水溶性水解物包含對苯二甲酸。再者，於第1步驟中未被水解之高分子量之殘渣S1不通過孔部A而殘留於第1容器21內。又，第2步驟結束後，較佳為一面控制耐壓性容器20內之壓力及溫度，一面使耐壓性容器20內部降溫。藉由該操作，可抑制所回收之原料之品質之劣化。

再者，水解之各條件與上述相同。

第1容器21及第2容器22較佳為可充分耐受第1步驟及第2步驟之水解條件之金屬製容器，例如，第1容器21可利用公知之穿孔金屬或金屬網等。

(製造裝置之第1實施形態)

其次，對可實現聚酯系樹脂之水解物之製造方法之本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置進行說明。

圖6表示本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置的第1實施形態。耐壓性容器20、第1容器21及第2容器22之部分與圖2所示者共通。

即，聚酯系樹脂之水解物之製造裝置至少包括耐壓性容器20、第1容器21及第2容器22。於本實施形態中，雖然耐壓性容器20由如不鏽鋼等金屬般可承受特定之壓力之素材形成，且呈圓筒形狀，但其素材或形狀並無特別限定。於耐壓性容器20上設置有未圖示之蓋，藉由操作者打開該蓋而使耐壓性容器20之內部空間暴露於外界，從而可將被處理物S或熱水等投入至該內部空間。又，亦可於耐壓性容器20設置可將水等排出之排出口。

於本實施形態中，第1容器21呈可收容被處理物S之深皿形狀，並至少於底部具備可不使被處理物S通過且使第1水解物H1通過之孔部A。第1容器21係於耐壓性容器20之內部空間中的高度方向之上部由固定於耐壓性容器20之內壁之未圖示之支持構件固定。第1容器21之素材或形狀、於耐壓性容器20內之固定位置或固定方法並無特別限定。如上所述，可藉由第1容器21採用公知之穿孔金屬而形成孔部A，但第1容器21之素材並不限定於穿孔金屬，亦可使用金屬絲網等其他之網素材或多孔質構件。孔部A之個數或形狀亦無特別限定。

於本實施形態中，第2容器22呈可儲留熱水W1之深皿形狀，接收自第1容器21落下之第1水解物H1。第2容器22於耐壓性容器20之內部空間中的高度方向之下部由固定於耐壓性容器20之內壁之未圖示之支持構件固定。第2容器22之素材或形狀、於耐壓性容器20內之固定位置或固定方法亦無特別限定。

進而，於耐壓性容器20中設置加熱器30及閥40，並與控制耐壓

性容器20內部之溫度、壓力之控制裝置50連接。控制裝置50包括控制加熱器30之輸出之溫度控制部51及閥40之動作之壓力控制部52。如上所述，藉由溫度控制部51控制加熱器30之輸出，可控制來自水W2之水蒸氣之產生量，從而可任意地調整第1步驟及第2步驟中之處理壓力及溫度。例如，可簡便地進行如上述般使水蒸氣沿飽和水蒸氣壓曲線上升之操作等。又，藉由壓力控制部52對閥40之開啟及關閉動作進行控制，可更精確地控制第1步驟及第2步驟中之處理壓力，亦可於壓力變得過高之情形等時緊急打開閥40而降低壓力。

#### (製造裝置之第2實施形態)

以下，使用圖7對製造裝置之第2實施形態進行說明。雖然以下實施形態省略加熱器30、閥40及控制裝置50之圖示，但該等構件、裝置可適當設置。

如圖7(a)所示，於耐壓性容器20內設置有第1容器21，與第1實施形態不同，未設置第2容器22。於第1容器21內收容有被處理物S。於耐壓性容器20之底部儲留有熱水W1。熱水W1亦作為產生水蒸氣之水W2而發揮功能。再者，水蒸氣亦可藉由設置於外部之水蒸氣產生裝置而供給至耐壓性容器20內(未圖示)。第1容器具備可不使被處理物通過且使第1水解物通過之孔部A。

繼而，如圖7(b)所示，當實施第1步驟時，被處理物S被水解而成為第1水解物H1，並且按照箭頭所示，自第1容器21之孔部A落下。落下之第1水解物H1被接收於儲留於耐壓性容器20之底部之熱水W1中，而被付諸於第2步驟，於熱水W1中生成第2水解物。

其次，如圖7(c)所示，於第2水解物包含水溶性水解物及非水溶性水解物之情形時，水溶性之第2水解物H2溶解於熱水W1中，另一方面，非水溶性之第2水解物H3不溶於熱水W1而成為固體。該等第2水解物視需要進行公知之精製處理並加以分別回收。

### (製造裝置之第3實施形態)

以下，使用圖8對製造裝置之第3實施形態進行說明。如圖8(a)所示，於耐壓性容器20之底部設置有傾斜面23，與上述實施形態不同，第1容器21及第2容器22均未設置。被處理物S配置於傾斜面23之上側區域，熱水W1儲留於耐壓性容器20之底部且傾斜面23之下側區域。熱水W1亦作為產生水蒸氣之水W2而發揮功能。再者，水蒸氣亦可藉由設置於外部之水蒸氣產生裝置而供給至耐壓性容器20內(未圖示)。關於傾斜面23，只要可於其上表面配置被處理物S且可儲留熱水W1即可，且只要沿耐壓性容器20之高度方向傾斜即可。傾斜面23之耐壓性容器20內部之位置或傾斜角度並無特別限定。

繼而，如圖8(b)所示，當實施第1步驟時，被處理物S被水解而成為第1水解物H1，並且按照箭頭所示，沿傾斜面23滑落而降下。降下之第1水解物H1被接收於儲留於傾斜面23之下側區域之熱水W1中，而被付諸於第2步驟，於熱水W1中生成第2水解物。

其次，如圖8(c)所示，於第2水解物包含水溶性水解物及非水溶性水解物之情形時，水溶性之第2水解物H2溶解於熱水W1中，另一方面，非水溶性之第2水解物H3不溶於熱水W1而成為固體。該等第2水解物視需要進行公知之精製處理並加以分別回收。

### (製造裝置之第4實施形態)

以下，使用圖9對製造裝置之第4實施形態進行說明。如圖9(a)所示，於本實施形態中，與上述實施形態不同，第1容器21、第2容器22及傾斜面23均未設置。被處理物S配置於耐壓性容器20之底部。於本實施形態中，熱水W1或水W2未預先儲留於耐壓性容器20內。其中，於本實施形態中，藉由設置於外部之水蒸氣產生裝置(未圖示)而將水蒸氣供給至耐壓性容器20內。

於耐壓性容器20設置有可按任意之時序將水(或熱水)注入至耐壓

性容器20之內部的注水口60。其中，注水口60於其他實施形態中亦可設置。

繼而，如圖9(b)所示，當實施第1步驟時，被處理物S被水解而成為第1水解物H1，並且按照箭頭所示，以填滿耐壓性容器20之底部之方式擴展。

其次，如圖9(c)所示，當將熱水W1(或普通之水)自注水口60注入至耐壓性容器20之內部時，藉由第1水解物H1與熱水W1之反應而開始第2步驟，於熱水W1中生成第2水解物。

於第2水解物包含水溶性水解物及非水溶性水解物之情形時，水溶性之第2水解物H2溶解於熱水W1中，另一方面，非水溶性之第2水解物H3不溶於熱水W1而成為固體。該等第2水解物視需要進行公知之精製處理並加以分別回收。

#### (製造裝置之第5實施形態)

以下，使用圖10對製造裝置之第5實施形態進行說明。如圖10(a)所示，於本實施形態中，與第4實施形態相同，第1容器21、第2容器22及傾斜面23均未設置。被處理物S及熱水W1配置於耐壓性容器20之底部。其中，被處理物S之至少一部分自熱水W1之上表面(水面)露出。熱水W1亦作為產生水蒸氣之水W2而發揮功能。再者，水蒸氣亦可藉由設置於外部之水蒸氣產生裝置而供給至耐壓性容器20內(未圖示)。

繼而，如圖10(b)所示，由於被處理物S之自熱水W1露出之部分暴露於水蒸氣環境中，故而實施第1步驟而被水解，成為第1水解物H1。該第1水解物H1按照箭頭所示，以填滿耐壓性容器20之底部之方式不斷擴展，並且被接收於儲留於耐壓性容器20之底部之熱水W1中，而被付諸於第2步驟，於熱水W1中生成第2水解物。

其次，如圖10(c)所示，於第2水解物包含水溶性水解物及非水溶

性水解物之情形時，水溶性之第2水解物H2溶解於熱水W1中，另一方面，非水溶性之第2水解物H3不溶於熱水W1而成為固體。該等第2水解物視需要進行公知之精製處理並加以分別回收。

(製造裝置之概括)

如上所述，本發明之聚酯系樹脂之水解物之製造裝置存在各種形態。於各種形態中共通之事項為於製造裝置中設置有如下兩個區域：1)實現將被處理物S暴露於水蒸氣環境中使之水解而獲得第1水解物之第1步驟的區域；以及2)實現於熱水中加熱第1水解物而進一步水解從而獲得第2水解物之第2步驟的區域。又，該等兩個區域係於連續之一個密閉空間內實現。於上述實施形態中，連續之一個密閉空間係由耐壓性容器20之內部空間劃定，但只要可實現第1及第2步驟，則一個密閉空間之劃定方法無特別限定。

就裝置構成之觀點而言，將上述兩個區域分別認定為第1水解部(實現第1步驟之區域)及第2水解部(實現第2步驟之區域)。關於第1水解部，於第1及第2實施形態中係藉由第1容器21而實現，於第3實施形態中係藉由傾斜面23之上表面之上側部分(未儲留有熱水W1之部分)而實現。另一方面，於第4及第5實施形態中，雖未明確劃定第1水解部，但藉由存在水蒸氣環境之耐壓性容器20之內部空間之一部分而實現。因此，第1水解部未必係藉由明確之構件或所劃定之空間而實現。

關於第2水解部，於第1實施形態中係藉由第2容器22而實現，於第2及第5實施形態中係藉由儲留熱水W1之耐壓性容器20之底部而實現，於第3實施形態中係藉由傾斜面23之上表面之下側部分(儲留有熱水W1之部分)而實現。另一方面，於第4實施形態中，第2水解部並非自製程之最初便存在於耐壓性容器20之內部，而是於自注水口60注入熱水W1之後顯現。因此，第2水解部亦未必藉由明確之構件或所劃定

之空間而實現。

又，於本說明書中所揭示之實施形態中，「連續之一個密閉空間」係藉由單一之耐壓性容器20而實現，但「連續之一個密閉空間」之實現方法並不限定於實施形態之方法。例如，以如下方式完成之容器亦可包括在本發明之製造裝置中，即，實現第1步驟之區域為由一個容器劃定之空間，實現第2步驟之區域為由其他容器劃定之空間，並利用管等連結該等兩個容器之空間。因此，「連續之一個密閉空間」意指可藉由對被處理物實質性地連續實施第1步驟及第2步驟而製造聚酯系樹脂之水解物的密閉空間，就物理性及構造型(例如形狀或尺寸)之觀點而言並無特別限定。雖然係實質性地連續實施第1步驟及第2步驟，但只要不影響聚酯系樹脂之水解物之製造，則允許於該等兩個步驟之間介存附加步驟及與其對應之裝置等。

#### [實施例]

以下，藉由實施例及比較例而進一步說明本發明，但本發明並不限於下述例。

##### (實施例1)

使用如圖2所示之裝置，進行作為被處理物之聚對苯二甲酸乙二酯製黏著帶之處理。該黏著帶係使用厚度為35  $\mu\text{m}$ 、重量平均分子量為20000之聚對苯二甲酸乙二酯製膜之黏著帶，且於聚對苯二甲酸乙二酯製膜之一面以25  $\text{g}/\text{m}^2$ 之比率塗佈有丙烯酸系黏著劑。

首先，如圖2(a)所示，準備具備加熱器(未圖示)、第1容器21及第2容器22之耐壓性容器20。

第1容器21之內容積為10升，向其中投入100 g之上述黏著帶。於第2容器22內裝入100 ml之水。於耐壓性容器20之底部儲留有用以產生水蒸氣之水W2，可利用加熱器產生水蒸氣。

第1容器21具備可不使被處理物通過且使第1步驟中所生成之第1

水解物通過之孔部A。孔部A由不鏽鋼製穿孔金屬形成，孔之尺寸設定為1 mm見方。

繼而，如圖2(b)及圖2(c)所示，於耐壓性容器20內連續地實施第1步驟及第2步驟。於第1步驟及第2步驟中，耐壓性容器20之水蒸氣環境溫度為206°C，熱水W1之溫度為206°C，於飽和水蒸氣壓條件下使聚對苯二甲酸乙二酯製黏著帶水解。於耐壓性容器內之水蒸氣環境溫度達至206°C後經過1小時、2小時、3小時及5小時之各階段觀察黏著帶之狀態，並取出黏著帶，藉由HPLC(High Performance Liquid Chromatography，高效液相層析法)調查研究水解物之組成。再者，HPLC分析條件如下所述。

[分析條件]

分析裝置：Thermo Fisher Scientific製造之UltiMate 3000

管柱：CAPCELLPAK(註冊商標)(4.6 mm  $\phi$  × 150 mm、5  $\mu$ m，資生堂股份有限公司製造)

溶析液組成：甲酸水溶液/甲醇梯度條件

流量：1 mL/min

檢測器：DAD(二極體陣列檢測器，190 nm~800 nm、242 nm抽樣)

管柱溫度：40°C

注入量：5  $\mu$ L

圖3係表示為了進行水解反應而於耐壓性容器內投入被處理物並開始實驗後經過1小時至5小時之時的耐壓性容器20內之水蒸氣環境溫度及表壓力的圖表。於水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206°C)後經過1小時之後，聚對苯二甲酸乙二酯製黏著帶之第1水解物H1按照圖2(b)之箭頭所示，自第1容器21之孔部A全部落下至第2容器22內。落下之第1水解物H1包含聚對苯二甲酸乙二酯之低聚物，藉由GPC(Gel

Permeation Chromatography，凝膠滲透層析)法 (PMMA(Polymethyl methacrylate，聚甲基丙烯酸甲酯)換算)測定該低聚物，結果具有650之重量平均分子量。如此，第1水解物H1被接收於第2容器22之熱水W1中，如圖2(c)所示般於與上述相同之溫度及壓力條件下被付諸於第2步驟。

圖4係表示藉由HPLC調查研究水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206℃)後經過1小時、2小時、3小時及5小時之時的第2容器內之水解物(固體)之組成之結果的圖表。

於圖4中，TPA表示對苯二甲酸。又，同樣地，T表示對苯二甲酸單元，E表示乙二醇單元，D表示二乙二醇單元，認為低聚物係該等各單元鍵結而形成。

根據圖4之結果可知，實施水解反應後，隨著時間經過，生成大量TPA，於水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206℃)後之3小時後可回收72質量%，於5小時後可回收94質量%。

又，藉由螢光X射線分析法調查研究該水解物(固體)中所含之Si量(來自塗佈於聚對苯二甲酸乙二酯製膜之背面之背面處理劑)。其結果為，實施水解反應後之2小時後Si量為410 ppm，3小時後為30 ppm，5小時後為10 ppm，可知實施水解反應後，隨著時間經過，雜質(Si)量降低，於熱水W1中使第1水解物進一步水解，藉此，Si等雜質移至水相，作為第2水解物之TPA之純度提高。

又，確認到第2步驟結束後，未被水解之丙烯酸系黏著劑不通過孔部A而殘留於第1容器21內。

再者，上述主要對TPA之回收進行了說明，而作為水溶性之第2水解物之乙二醇可藉由於第2步驟結束後將第2容器22之熱水W1冷卻並進行蒸餾等公知之精製方法而加以回收。

(比較例1)

於實施例1中，不進行第1步驟而將作為被處理物之聚對苯二甲酸乙二酯製黏著帶投入至第2容器之熱水W1中，除此以外，重複進行實施例1，實施水解反應後，於水蒸氣環境溫度達至恆溫(約206°C)後經過3小時之時回收第2容器內之水解物(固體)，並藉由HPLC調查研究其組成。將結果示於圖5。

根據圖5之結果可知，於不進行第1步驟而僅進行第2步驟之比較例1中，TPA之生成量與實施例1相比明顯降低。又，雜質(Si)量為30 ppm。

根據以上結果可知，藉由本發明之第1步驟及第2步驟兩階段之步驟，可以高品質自聚對苯二甲酸乙二酯製之成形品回收對苯二甲酸。

本申請案係基於2014年3月11日提出申請之日本專利申請案即日本專利特願2014-047631者，將其內容以參照之形式併入至本文。

#### [產業上之可利用性]

本發明可提供一種被處理物之處理方法及裝置，該被處理物之處理方法可在無需大型之裝置或較高成本之情況下對包含聚酯系樹脂之被處理物進行處理，並以較高之品質回收該聚酯系樹脂之構成原料，因此，藉由化學再利用技術，能有助於構建使有限之石油資源之供給可持續之社會。

#### 【符號說明】

20	耐壓性容器
21	第1容器
22	第2容器
23	傾斜面
30	加熱器
40	閥

50	控制裝置
51	溫度控制部
52	壓力控制部
60	注水口
A	孔部
H1	第1水解物
H2	第2水解物
H3	第2水解物
S	被處理物
S1	殘渣
W1	熱水
W2	水

## 申請專利範圍

1. 一種聚酯系樹脂之水解物之製造裝置，其包括：
  - 第1水解部，其將包含聚酯系樹脂之被處理物暴露於水蒸氣環境中使之水解，而生成第1水解物；及
  - 第2水解部，其將上述第1水解物配置於熱水中進行加熱而使上述第1水解物進一步水解，從而生成第2水解物；且
  - 上述第1水解部及上述第2水解部係於連續之一個密閉空間內實現。
2. 如請求項1之製造裝置，其包括劃定上述密閉空間且可收納上述被處理物之耐壓性容器，且
  - 上述第1水解部及上述第2水解部被劃定於上述耐壓性容器之內部。
3. 如請求項2之製造裝置，其中上述第1水解部係由配置於上述耐壓性容器之內部且可收容上述被處理物之第1容器構成。
4. 如請求項3之製造裝置，其中上述第1容器包括使上述第1水解物通過之孔部。
5. 如請求項3或4之製造裝置，其中上述第2水解部係由配置於上述耐壓性容器之內部且上述第1容器之下方並且可儲留熱水之第2容器所構成。
6. 如請求項3或4之製造裝置，其中上述第2水解部係由可儲留熱水之上述耐壓性容器之底部所構成。
7. 如請求項2之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括沿該耐壓性容器之高度方向傾斜之傾斜面，且
  - 上述第1水解部及上述第2水解部被劃定於上述傾斜面之上表面。

8. 如請求項2至7中任一項之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括加熱器。
9. 如請求項2至8中任一項之製造裝置，其中上述耐壓性容器包括可將水注入至該耐壓性容器之內部之注入口。

# 圖式

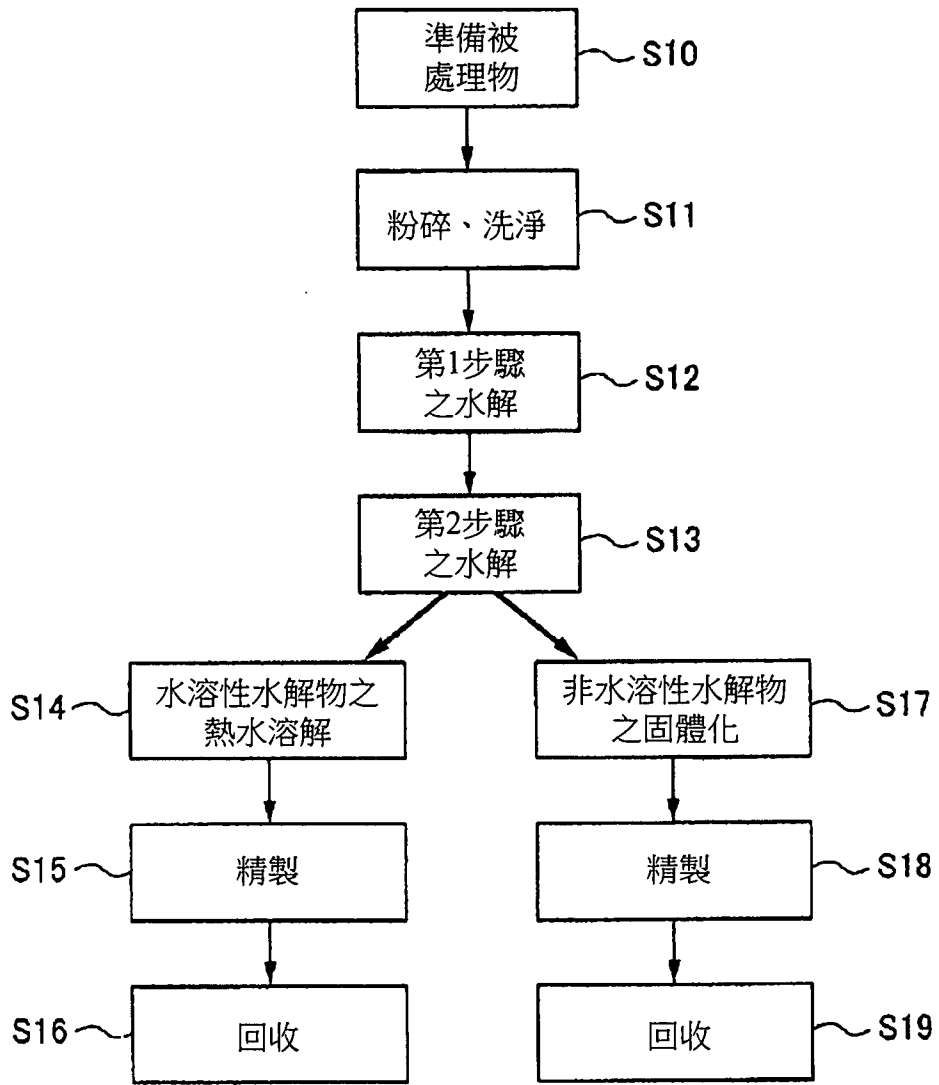


圖1

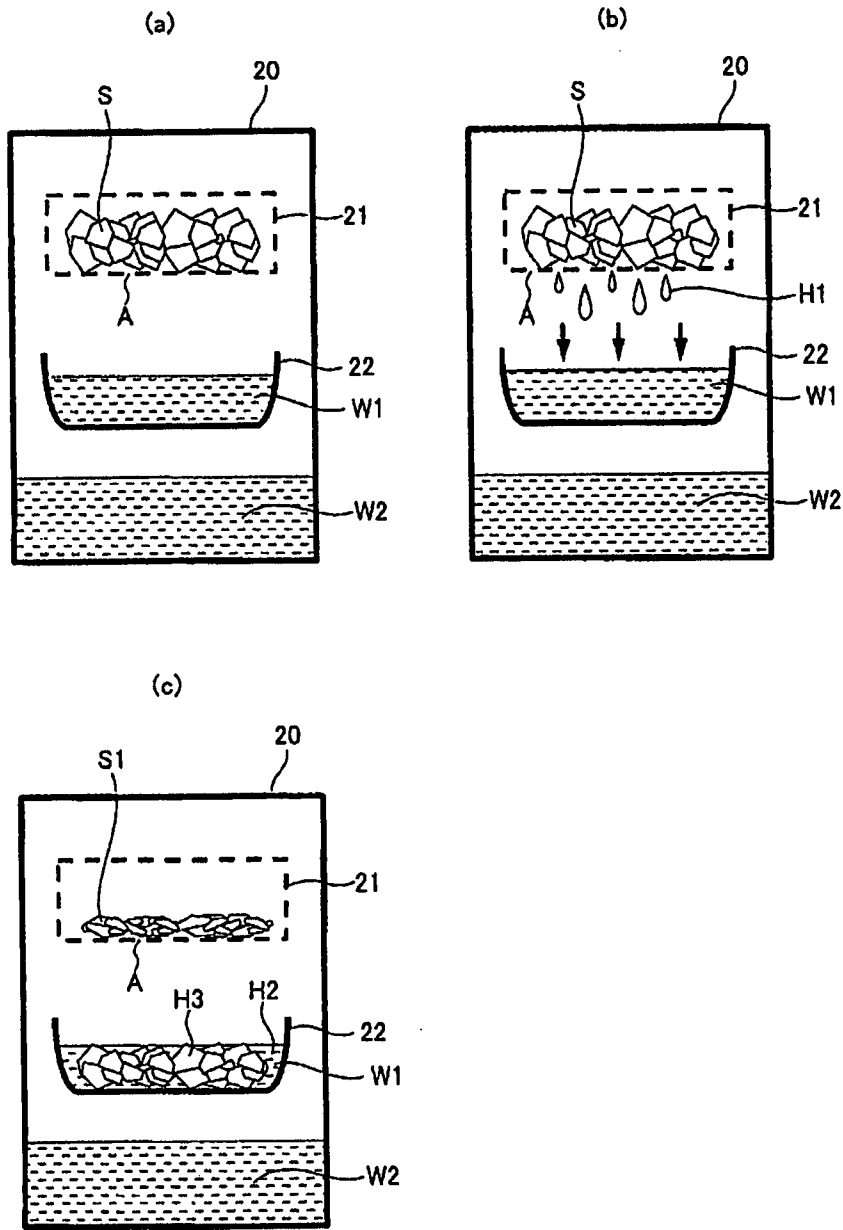


圖2

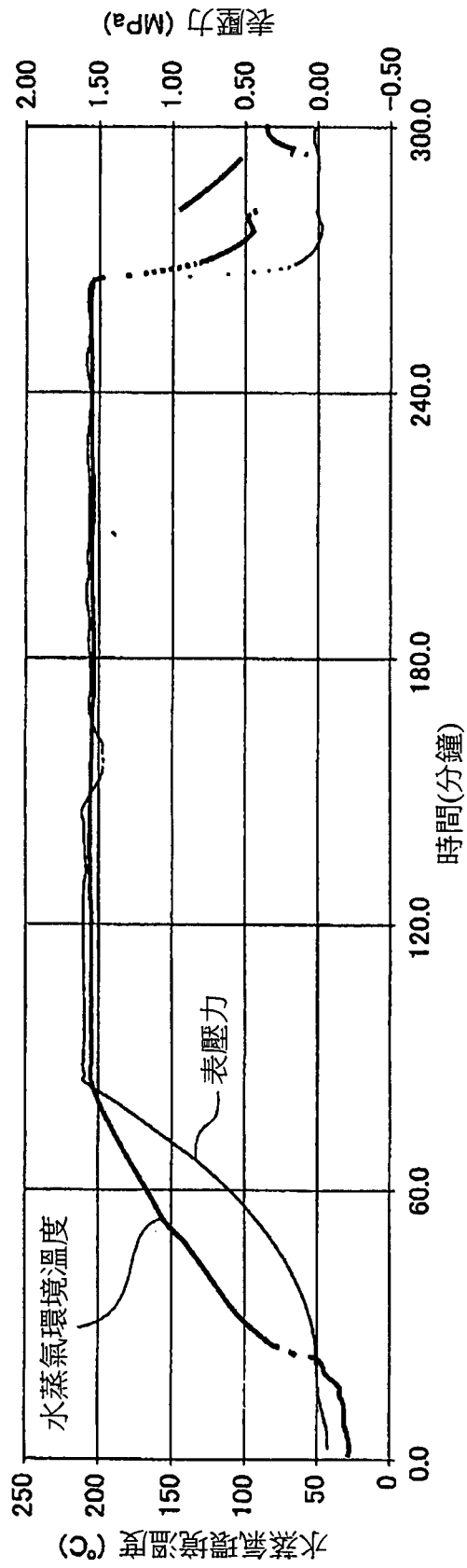


圖3

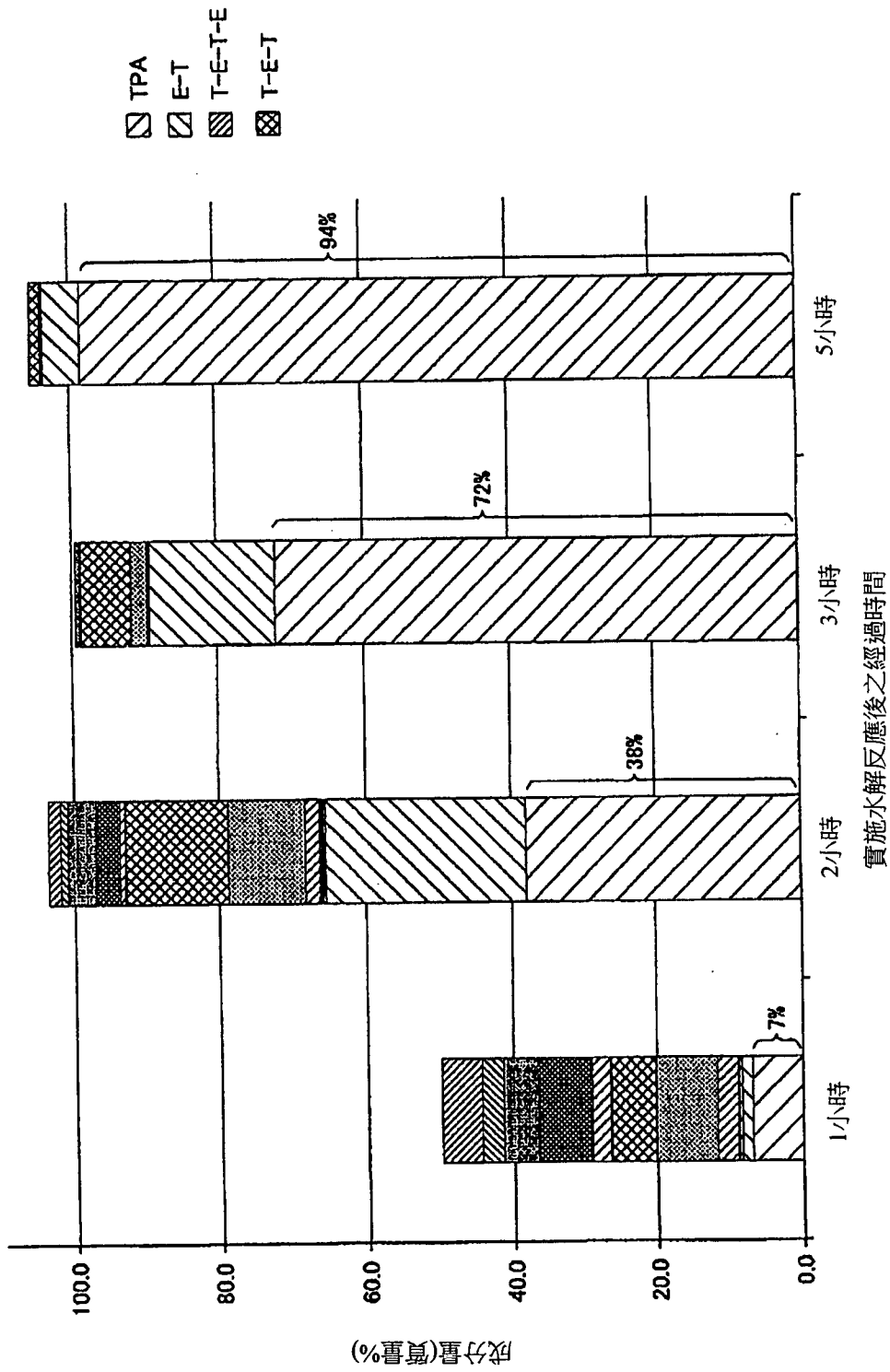


圖4

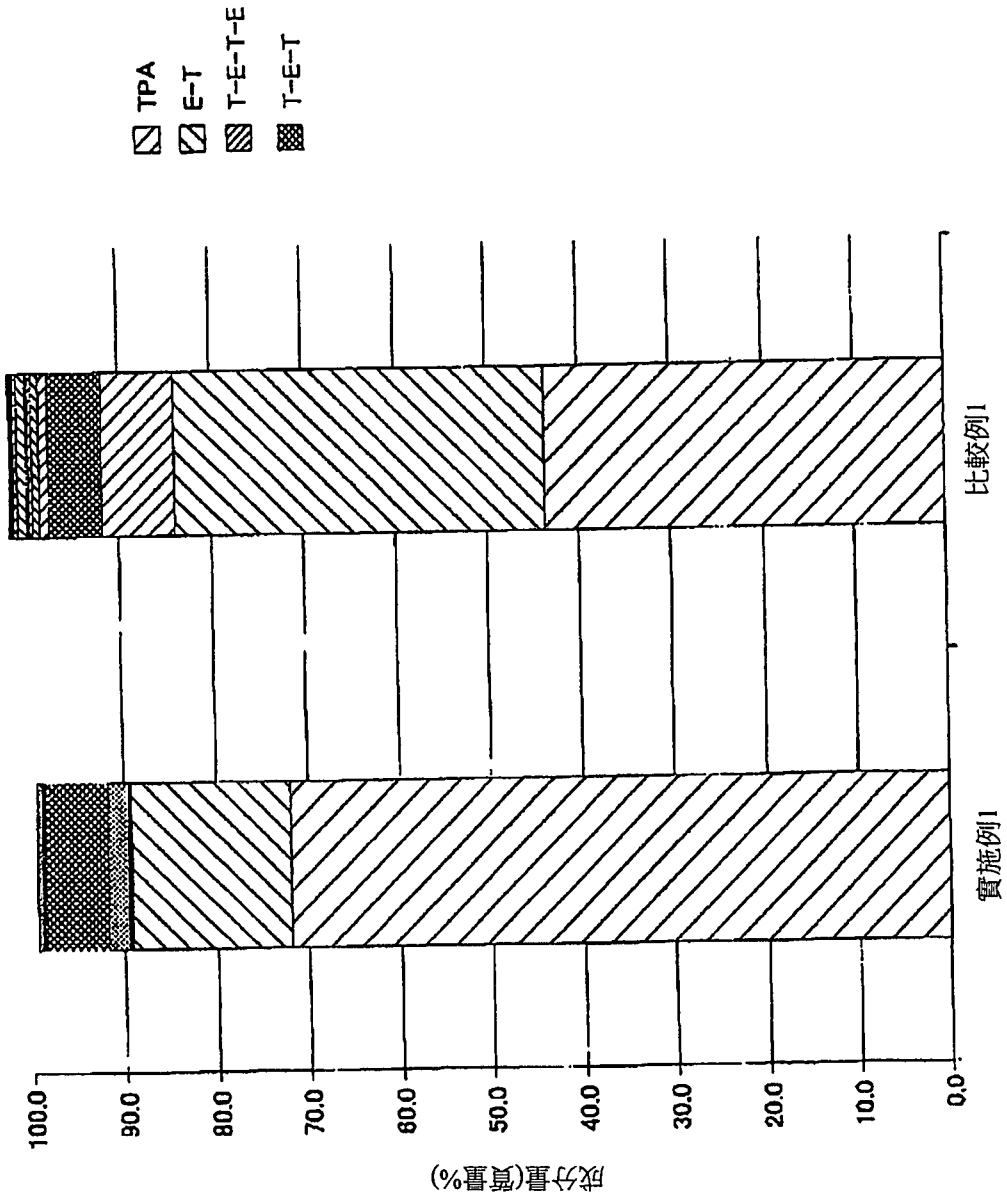


圖5

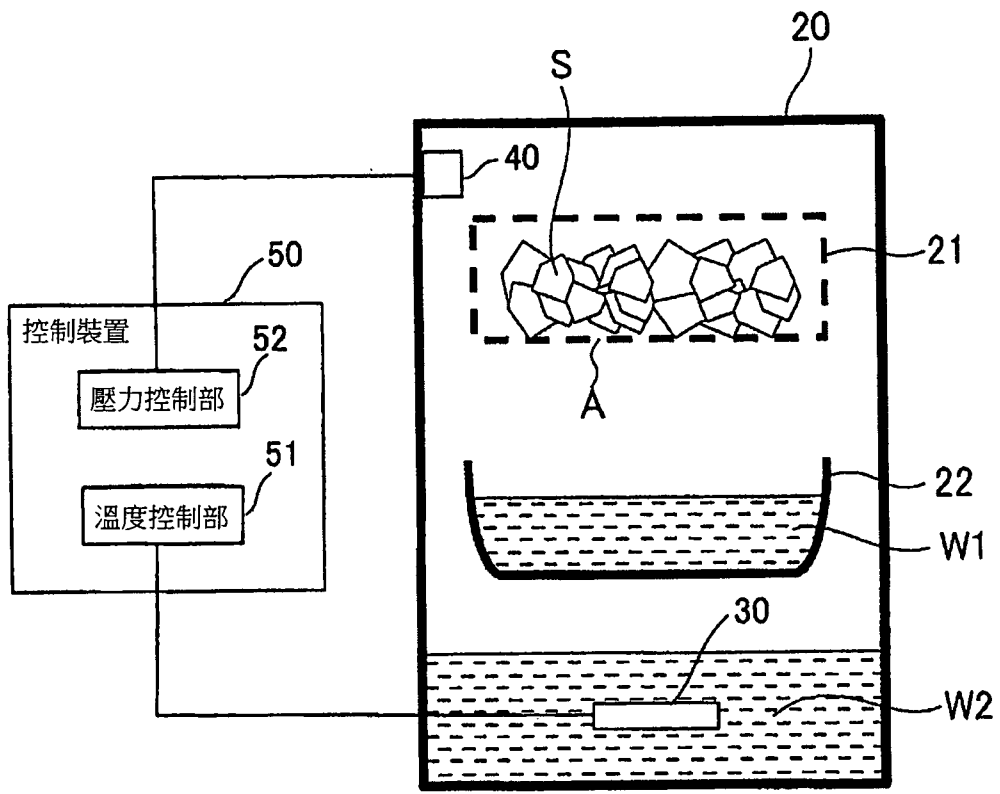


圖6

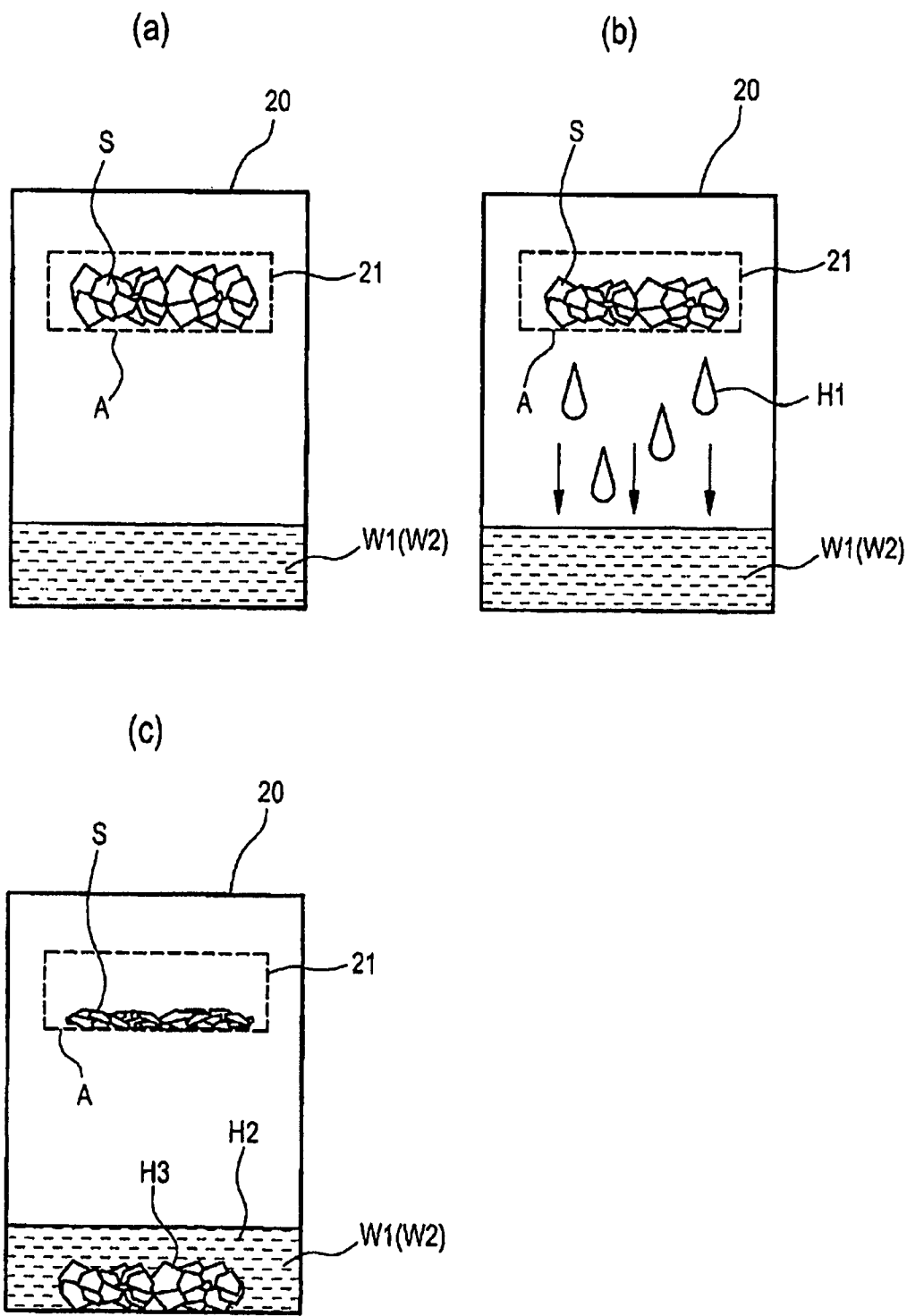


圖 7

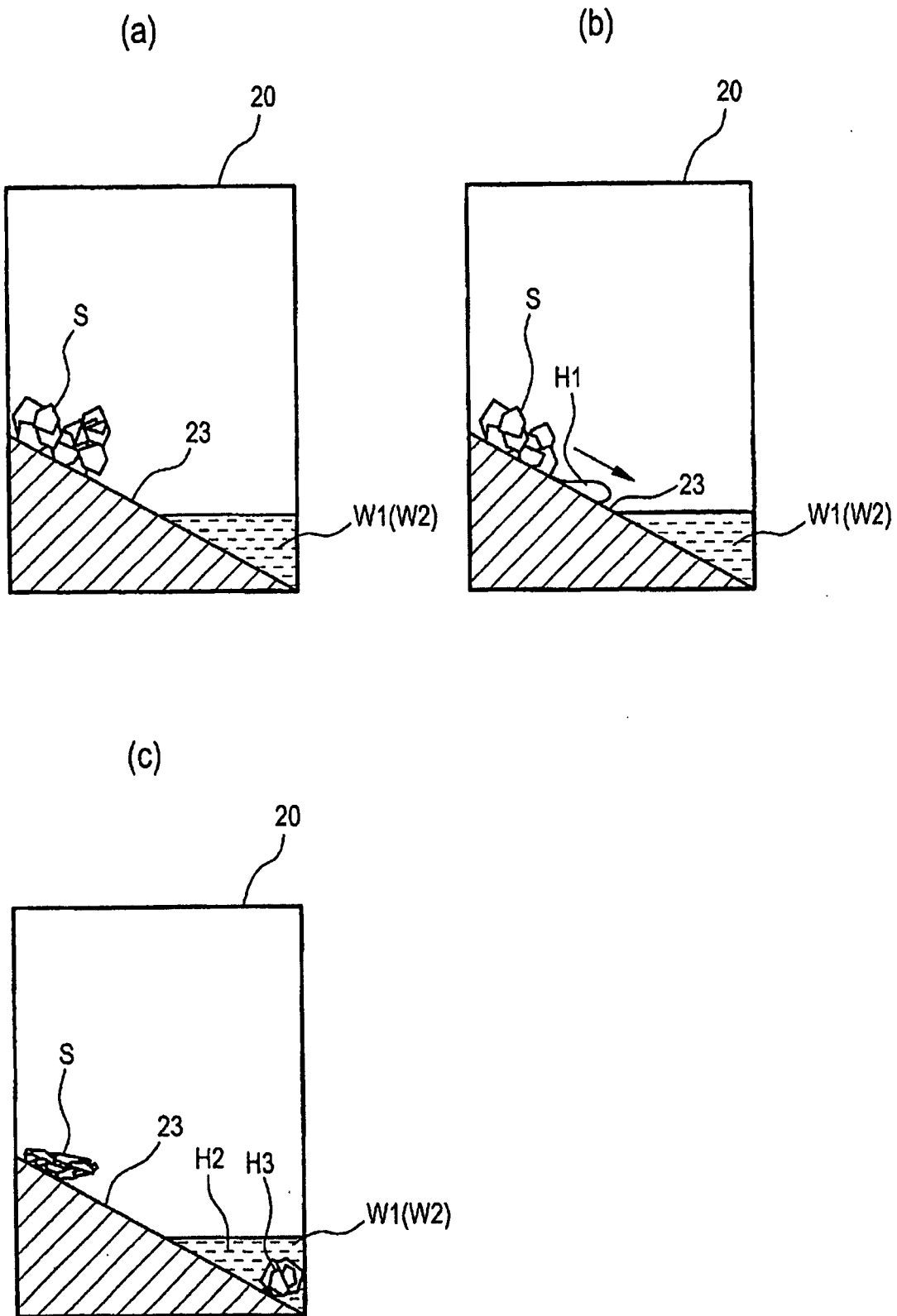


圖8

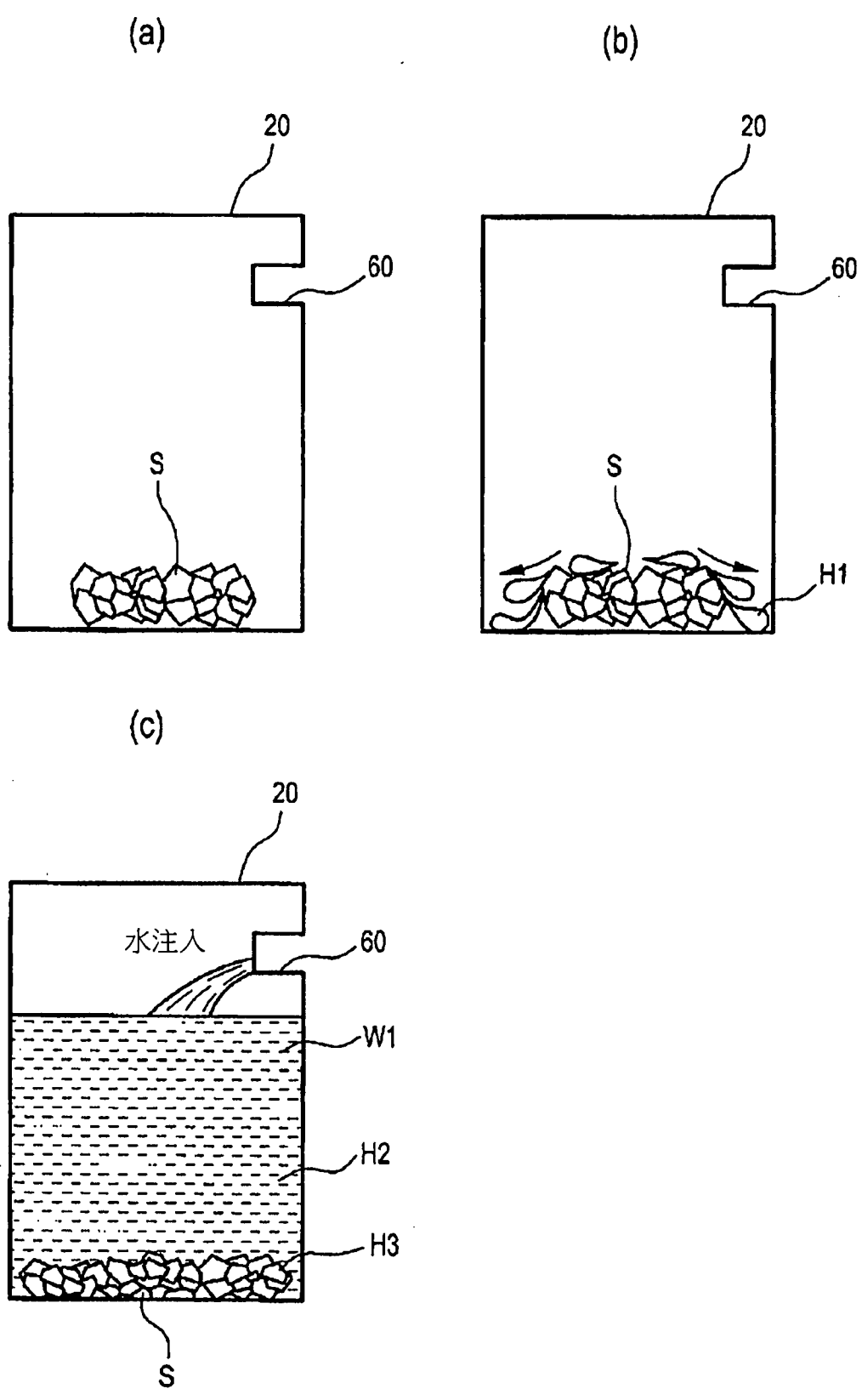


圖9

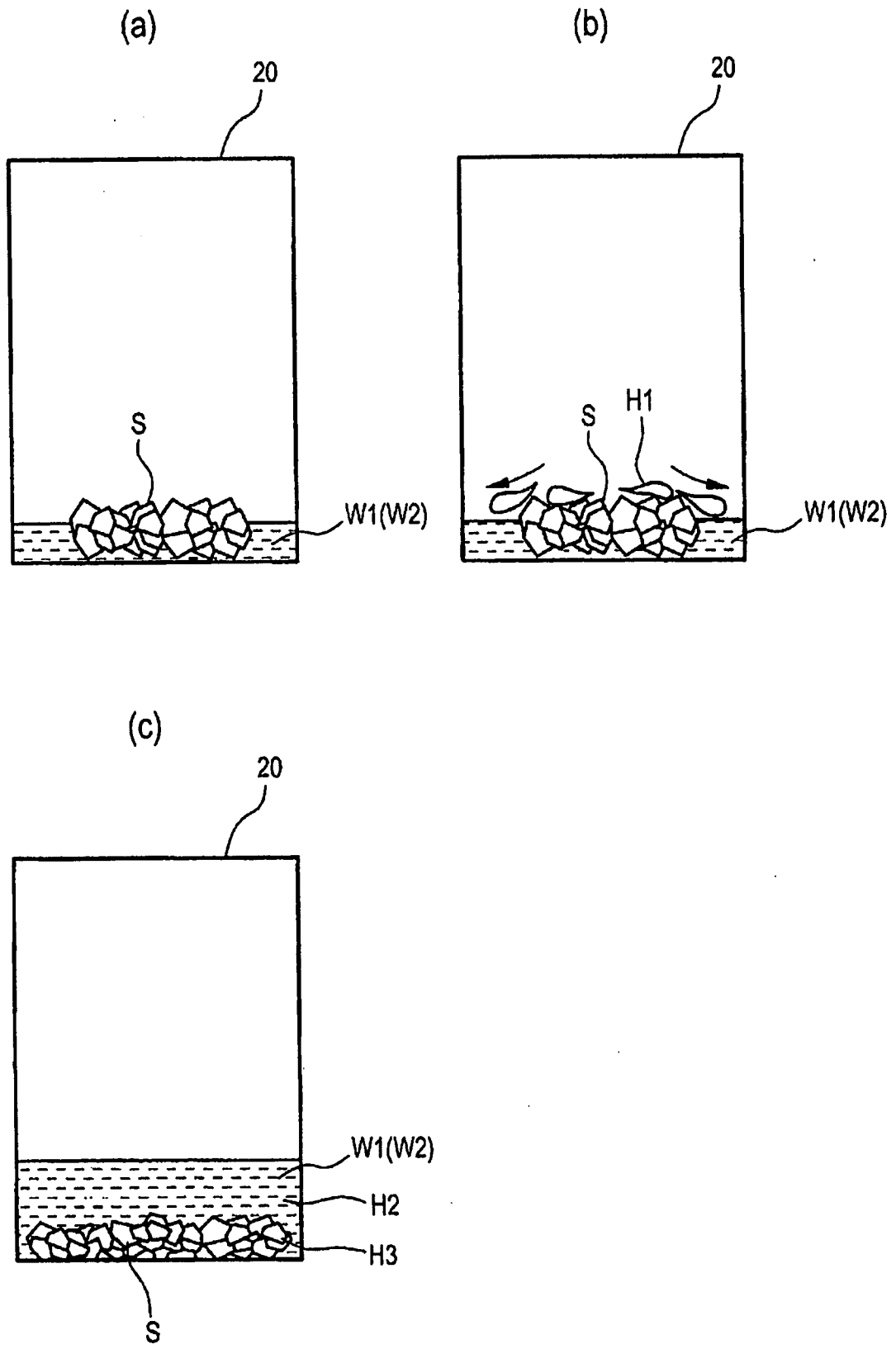


圖 10