

401434

公告本

申請日期	87.3.10
案 號	87103456
類 別	Int. Cl. ⁶

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書

一、發明 名稱	中 文	由循環流中回收固態微孔性聚酯聚合物的方法及由其所製得的產物
	英 文	PROCESS FOR RECOVERING A SOLID MICROPOROUS POLYESTER POLYMER FROM A RECYCLE STREAM AND PRODUCTS MADE THEREBY
二、發明 創作人	姓 名	1.湯瑪斯.費爾契.布朗康 2.雷蒙.勞倫斯.朱恩 3.湯瑪斯.卡爾.山伯 4.羅伯特.史帝芬.湯瑪斯高維克
	國 籍	美國
三、申請人	住、居所	1.美國德州 77005.休士頓.阿希斯特 2737 號 2.美國德州 77079.休士頓.派柏布魯克 13026 號 3.美國德州 77546.友好林.落葉大道 401 號 4.美國德州 77083.休士頓.哈文里吉路 15019 號
	姓 名 (名稱)	蜆殼國際研究公司
三、申請人	國 籍	荷蘭
	住、居所 (事務所)	荷蘭 2596 HR 海牙.卡瑞.拜蘭路 30 號
三、申請人	代 表 人 姓 名	艾柏特.威海瑪斯.瓊安尼斯.歷斯崔頓

裝

訂

線

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
I P C分類：

A6
B6

本案已向：

美國(地區) 申請專利，申請日期：1996.12.31. 案號：60/034617，☐有 ☒無主張優先權

有關微生物已寄存於：，寄存日期：，寄存號碼：

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

成直徑 1.5 毫米或更小之微細顆粒的粉末。研究三種不同的萃取溶劑來移除固體中的 DMP。它們是四氫呋喃(THF)、甲基乙基酮(MEK)、以及環己酮。研究不同比率之萃取溶劑及固體，是將在 40 毫升 EAP 小瓶中之粉末以及萃取溶劑接觸，加上攪拌盤(stir disks)以及一個反應瓶(ReactVial)攪拌塊(stirring block)加熱器。對每一個測試的萃取溶劑，萃取溶劑對固體的比率可從 8:19 至 150:1 而有所不同。在與每一個洗滌溶劑接觸超過 12 小時的期間之後，該液體被取樣，並且過濾來做 HPLC 的分析。該洗滌過的固體在一個濾瓶裡、從溶液中被過濾，並且在流動的空氣中被乾燥幾分鐘，以蒸發掉大部分的洗滌溶劑。

對 DMP 的 HPLC 方法是使用紫外線在 254 毫微米偵測，以及甲苯為內標準(internal standard)。洗提是以甲醇-乙腈溶劑梯度、以及 25 公分長、5 公釐寬的 C18 管柱配 5 微米氧化矽顆粒來控制。所研究的每一個洗滌溶劑中，成功地從 50 重量百分比硬化 PET 中做 DMP 的萃取。以 THF 萃取之後，所檢驗之 50 重量百分比的 PET 固體顯示：其為天性上相當多孔性的一種物質。因為 PET 基本上是不溶於在室溫下的 THF 中，所以結論為：DMP 已經從固體基質中過濾掉了。

比較實例 1

使用 75 重量百分比 PET 在 DMP 的溶液來重覆此相同的步驟。此溶液也成功地硬化，並且造成一個具有顆粒狀基質(matrix)的物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

源

五、發明說明 (1)

本發明係關於一個製造形態為多孔性、非纖維質的並且燒結的(sintered)之 PET 錠的方法，而成為多孔性 PET 產物；以及關於一個用於 PET 固態聚合的改進方法。

歐洲專利申請號 0742251 中敘述一個從混合聚合物循環流中回收 PET 的方法，該混合聚合物循環流一般是由消耗後之回收塑膠的邊緣(curbside)收集所產生。此方法通常包括的步驟為：(1)將混合聚合物廢棄流與選擇性溶解 PET 的溶劑接觸，(2)將該含有 PET 的選擇性溶劑從殘餘之混合聚合物廢棄物中分離，(3)藉著對於聚對-苯二甲酸乙二醇酯 (PET)而言是非溶劑的使用，或藉著冷卻，來將 PET 從該選擇性溶劑的溶液中沉澱出來，以形成一個聚對-苯二甲酸乙二醇酯結晶聚合物的微細粉末沉澱，以及(4)從沉澱的 PET 中將該選擇性溶劑或選擇性溶劑/非溶劑移除。在所述的具體實施例之一當中，該混合聚合物循環流的製備是用來以一般的步驟回收，例如：水洗，並且額外地，在接著水洗之後，並且在與選擇性溶劑接觸之前，可以化學性的洗滌。回收的 PET 可與"未使用過的(virgin)"PET 結合，並且被進一步被處理，經由固態聚合來增加其分子量。

然而，在此方法中所敘述的沉澱技術須要大量的選擇性溶劑或選擇性溶劑/非溶劑流，以維持合理的淤漿黏度以及沉澱之後的顆粒形態，此造成高昂的資本及操作費用。

本發明係關於一個回收聚酯聚合物的方法，而不需要使用高溶劑流，並且不需要從溶液中沉澱聚酯聚合物，而是藉著固化一個溶解於一個選擇性溶劑之聚酯聚合物的濃

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 ()

試圖從 75 重量百分比之硬化 PET 溶液中、經由 THF 萃取來移除 DMP 並未成功。結論是：較高的 PET 濃度物質最易在 DMP 冷卻時分裂、而使形成互相連結的多孔結構失敗。

實例 2

固體 PET-DMP 物質是使用以上面實例 1 所敘述的相同步驟來製造。此時，以研磨固體塊來得到不同大小的 PET/DMP 顆粒，並且篩選出理想的顆粒大小範圍。形成兩種顆粒大小：一種是研磨成直徑 1.5 毫米或更小的細小顆粒，而另一種是從該物質的硬化厚片上切下來的 3 毫米×6 毫米顆粒。然而在此實例中，最好是在取樣之前等待十二個小時之後的結果，該接觸的步驟被改進過，所以在規則的間隔時間取樣該傾析液體，而不會在樣品瓶中有攪拌固體的干擾。然後 DMP 的含量以 HPLC 的方法測量。

在第一個系列的實驗中，PET/DMP 少於 1.5 毫米顆粒的樣本以 THF 洗滌，並且 3 毫米×6 毫米顆粒的第二個 PET/DMP 樣本也以 THF 洗滌。每一個樣本以相同的速度攪拌，並且以相同的相位比率洗滌。

接觸的時間是在約 5 分鐘的級數，其是 1.5 毫米或更小之顆粒大小達到平衡所需的。較大的顆粒需要較長的洗滌時間，其大半是因為在 PET/DMP 厚片上有一個薄聚合物膜的 formed，其是在冷卻期間從熔化相中形成的。因此，控制聚酯聚合物-選擇性溶劑固體的冷卻速度，可將在厚片的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明(2)

縮溶液，來形成一種固體物質，其具有富含聚酯聚合物的一個固態聚合物區域(domains)互相連結相，以及富含選擇性溶劑的一個溶劑區域相，而且 d)從固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固態聚酯聚合物。以"濃縮溶液"來意指一個聚酯聚合物的濃度，其有效地容許所述固體與富含聚酯聚合物的以及富含該選擇性溶劑的兩個區域一起形成，並且從固體中的溶劑萃取。

本發明的方法包含從一個混合聚合物循環流中回收成為微孔性固體之聚酯聚合物，其中混合聚合物循環流包含：

a)在升高的溫度下，將該混合聚合物循環流與一種選擇性溶劑接觸，其中聚酯聚合物是可溶的，並且存在於循環流中的其它聚合物幾乎是不溶的，以在該選擇性溶劑中形成一種聚酯聚合物的溶液；

b)如果聚酯在該溶液中的濃度是低於 35 重量百分比，增加其至此數值之上；

c)將該選擇性溶劑溶液冷卻，以形成一種固體物質，其具有一個富含聚酯聚合物之固態聚合物區域的一個互相連結相，以及富含選擇性溶劑之溶劑區域的一相；

d)從該固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固體。

以此方法產生的新產物是一個具有聚酯區域以及溶劑區域的固態聚酯聚合物，其中溶劑的形態是用於聚酯聚合物的溶劑；其可以被壓模、擠出、及/或剪切，而形成具有開放微孔性結構的物件，其中平均孔洞的直徑是在 0.5 至

五、發明說明()

表面上發展之薄膜的厚度減至最低。爲了將表面薄膜的厚度降至最低，並且增加表面積而沒有表面薄膜，較佳的是將溶解在選擇性溶劑的 PET 滴入一個冰冷的輸送帶上，接以研磨，舉例而言，用一個成塊研磨機。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 (3)

100 微米的範圍，以 0.5 至 50 微米較佳。

本發明的產物是用來過濾、減低聲音、提供輕巧重量結構的組件，以及在孔洞內之物質的時間性釋放。

該微孔性聚酯聚合物可經由加熱至有效地增加聚酯聚合物之分子量的溫度來被固態聚合，並且容許該分子量增加。

聚酯聚合物包括以二羧酸或其二酯與二羟基醇或二醇組合而形成之不同種類的縮合聚合物。在循環流中的聚對-苯二甲酸乙二醇酯(PET)一般所包含重覆單元，其是衍生自對-苯二甲酸或其酯與乙二醇(1,2-乙二醇)的。然而，要了解：PET 也可以用小量的其它單體來改質。此改質的 PET 可包含小量之衍生自不是對-苯二甲酸的二酸類、及/或除了乙二醇之外之二醇類的重覆單元。舉例而言，在使用於製備 PET 的二酸組分中，可使用小量的鄰-苯二甲酸或一個萘二羧酸。以小量之含 3 至 8 個碳原子的二醇改質的 PET 也代表此改質的 PET。舉例而言，在使用於製備改質之 PET 的二醇組分中，可使用小量的 1,4-丁二醇或環己烷二甲醇。一般而言，在此改質的 PET 中，不超過約 15 重量百分比的重覆單元會包含除了對-苯二甲酸及乙二醇之外的二酸類(或二酯類)或二醇類。其它的聚酯類包括聚對-苯二甲酸丙二醇酯(PPT)、聚對-苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚對-萘二羧酸乙二醇酯(PEN)、以及聚萘二羧酸丁二醇酯(PBN)。PPT 是衍生自對-苯二甲酸或其二酯以及丙二醇(即：1,3-丙二醇)。PBT 是衍生自對-苯二甲酸或其二酯以及丁二醇(即

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(4)

(1,4-丁二醇)。PEN 是衍生自萘二羧酸，例如：2,6-萘二羧酸，或其二酯、以及乙二醇。PBN 是衍生自萘二羧酸或其二酯、以及 1,4-丁二醇。PET 是存在於循環流中最通常的聚酯，並且在此使用做一個示範。然而，本發明是應用至、並且是意欲包含不同的聚酯，單獨地或組合地。

以商業回收機(經由邊緣收集等)所收集的該混合聚合物循環流通常具有的 PET 含量範圍是從 25 重量百分比至 75 重量百分比。以經濟的理由，理想的是增加在此流中之 PET 含量。此一般是從 PET 瓶中以物理分離非 PET 容器來達成。此能以手工或自動設備來達成。可選擇地，有顏色的 PET 容器(例如：綠色的碳酸飲料瓶)可以用回收機來分類，而遺留下主要是無色透明的 PET 循環流。瓶子的分類一般會增加循環流中的 PET 含量到 65 重量百分比與 90 重量百分比之間，並且一般會受限於使用於容器上之標籤、蓋子以及底座的外來物質。回收進料流中的 PET 通常是從 PET 吹膜成瓶子、托盤以及其它的容器衍生而來的，但是也可以從其它物件衍生而來，例如：纖維、吹出的薄膜、泡粒包裝物、帶子以及薄膜。PET 一般壓碎或磨成"薄片(flakes)"，並且進料至一個充滿水的容器中，在其中許多外來的塑膠(高密度聚乙烯、聚丙烯、膨脹的聚苯乙烯等)不會浮起來，並且可容易地移除。將瓶子的分離與一個簡單的沉/浮步驟組合，PET 的部分可容易地增加至 90 重量百分比或更多。

PET 飲料瓶一般是磨成具有剖面積從 10 平方公釐至

五、發明說明(5)

150 平方公釐的薄片，通常是 40 平方公釐至 100 平方公釐。該薄片的厚度是依所回收之瓶子的壁厚而有所不同。PET 可包含催化劑失活物、例如：磷酸鹽、以及其它添加物，例如：衝擊改質劑、製程輔助物、填充物、色料及染料(有機及無機的)、紫外線光穩定劑、以及抗分解試劑。

在將含有聚酯的廢棄物與選擇性溶劑接觸之前，可以不同之可選擇的前處理處理之。在此一可選擇的前處理中，該混合聚合物循環流與一個化學洗滌溶劑接觸，以移除混合聚合物循環流中之不同的不純物。舉例而言，此不純物包括：黏膠、墨水、毒性物質，例如：殺蟲劑，以及可以感官察覺的物質。該化學洗滌溶劑也可從混合聚合物循環流中移除所選擇的非 PET 聚合物，例如：聚氯乙烯以及聚苯乙烯。另外，該化學洗滌溶劑可用為減低水的含量，其也可考慮成水洗過之混合聚合物循環流的不純物。

本發明的該化學洗滌溶劑是會選擇性地至少溶解聚氯乙烯、以及較佳地還有聚苯乙烯的一種溶劑，而不將 PET 溶解、或將聚合物分解(depolymerizing)成任何重大的程度。較佳的化學洗滌溶劑溶解少於 1 百分之一部分(pph)的 PET，此是在室溫下以溶劑之每一百部分中的 PET 部分為測量。合適的化學洗滌溶劑可廣泛地分類成中度極性、氧化的碳氫化合物材質，其不會將 PET 聚合物分解，並且通常具有沸點從約 50℃至約 200℃，以容許有效地溶解聚氯乙烯及/或其它存在於混合聚合物循環流中的聚合物。此氧化的碳氫化合物包括：總共有三至六個碳原子的酯類、醚類

五、發明說明 (6)

、以及酮類。此氧化的碳氫化合物可以是脂肪族或環狀的，但是通常是非芳香族的。當該化合物包括烷基時，此烷基通常包含從一至四個碳原子。

化學洗滌溶劑的一個較佳族群包括甲基乙基酮、四氫呋喃、四氫吡喃、環戊酮、有烷基取代的環戊酮類、己酮類、己二酮類、庚二酮類、辛二酮類、丙二酸烷基酯類、二醋酸二醇酯類(例如:二醋酸乙二酯、二醋酸丙二醇酯、以及二醋酸丁二醇酯)、有烷基取代的醋酸基醋酸酯類、1,3-二氧雜環己烷、1,4-二氧雜環己烷、2-甲氧基乙基醚、二乙氧基甲烷、環己酮、有烷基取代的環己酮類、環庚酮、有烷基取代的環庚酮類、醋酸戊酯、丙酸戊酯、異亞丙基丙酮、鄰-苯二甲酸二丁酯、以及二烷基甲醯胺，所有的這些會溶解聚氯乙烯以及聚苯乙烯。任何的這些化學溶劑可與水組合，而潮濕地使用。舉例而言，四氫呋喃與水的共沸混合物可使用做化學洗滌溶劑。如果聚烯類存在於混合聚合物循環流中，則環己酮、環庚酮、有烷基取代的環己酮類、有烷基取代的環庚酮類、醋酸戊酯、醋酸丙酯、二醋酸二醇酯類、鄰-苯二甲酸二丁酯、庚二酮類以及異亞丙基丙酮是特別有用的，因為這些溶劑在溶解聚氯乙烯以及聚苯乙烯之外，還溶解聚烯類。

該化學洗滌溶劑與該混合聚合物循環流以從 0.5:1 至 10:1 的比率接觸，以 1:1 至 3:1 較佳，此是基於化學洗滌溶劑對混合聚合物的重量。該化學洗滌步驟是以一個循環的該化學洗滌溶劑與該混合聚合物接觸而完成的，或者可

五、發明說明 (7)

使用多重洗滌。當使用多重洗滌時，溶劑對聚合物的比率是低於用於單一洗滌的比率，並且可提供較清潔的產物。也可使用連續洗滌，而進一步減少聚合物每單位重量所需之洗滌溶劑的份量。逆流洗滌是另一個可用的方法。

該化學洗滌溶劑可在室溫及溫和的條件下使用。爲了將所需要的接觸時間減至最低，通常較佳的是在升高的溫度下使用該化學洗滌溶劑，較佳的是 50℃至 200℃。取決於該化學洗滌溶劑的沸點，也可能會需要較低的溫度。舉例而言，當使用環己酮時，較佳的溫度範圍是 125℃至 160℃。溫度的上限是由該化學洗滌溶劑的沸點以及該聚合物的穩定性所決定的，並且必須不過高而使該聚合物分解。需要幾乎完全溶解聚氯乙烯及/或其它存在之聚合物的接觸時間量是取決於該溶劑以及洗滌溫度，而有所不同，但是通常是從約 5 分鐘至約 60 分鐘。

該化學洗滌步驟較佳的是在或接近大氣壓下進行，雖然可以使用較高的壓力。PET 可與該化學洗滌溶劑以任何一般的方式接觸，並且使用用於該操作條件的一般設備。舉例而言，該化學洗滌步驟的進行是將 PET 與該化學洗滌溶劑在一個攪拌槽反應器中或一系列的攪拌槽反應器中組合。所得之被污染的化學洗滌溶劑可從殘餘的混合聚合物循環流中、經由重力分離、過濾、篩選、離心、或其它相當的方法來分離。

較佳的是盡其實際地從經過化學洗滌之殘餘混合聚合物中，盡量移除化學洗滌溶劑，因爲任何夾帶的化學洗滌

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明(8)

溶劑會帶有從混合聚合物中移除的不純物。一個從殘餘混合聚合物中分離該化學洗滌溶劑的較佳方法包括以重力分離、續以另一個溶劑的取代來移除該化學洗滌溶劑，其中的溶劑可以是對 PET 有選擇性的溶劑。

在聚酯聚合物溶解的步驟中，該聚酯聚合物，不管是 PET 或一種不同的聚酯聚合物，在升高的溫度下與有選擇性的溶劑接觸，以形成一個聚酯聚合物溶解於該溶劑中的溶液。該溶劑有選擇性地溶解聚酯聚合物，同時維持該聚酯聚合物之聚合物形式，並且幾乎完全拒絕溶解存在於該混合聚合物循環流中的其它聚合物。該聚酯聚合物的顆粒大小影響該聚酯聚合物在選擇性溶劑中的溶解速率(小顆粒比較大顆粒溶解較快，因為有較大的表面積曝露於溶劑中)。該聚酯聚合物顆粒在選擇性溶劑中的攪拌將加速該聚酯聚合物的溶解，一如增加該選擇性溶劑的溫度，只要溫度不是高到導致所存在的聚合物分解。

在本發明中所使用的選擇性溶劑是一種選擇性溶解聚酯聚合物、而幾乎不溶解其它可能存在之聚合物的溶劑，其它可能存在的聚合物例如：聚乙烯、聚丙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯。在該聚酯聚合物中可能會發生一些分子量減少，但是該聚酯聚合物大都維持在聚合物的形態。在聚酯聚合物中發生的分子量減少是配合後續的處理，例如：固態聚合，而重新建構其分子量。

合適的選擇性溶劑可以廣泛地分類成中度極性、對質子有惰性的(aprotic)物質，其不會將分解聚酯聚合物，並且

五、發明說明(9)

具有沸點大於 180℃，以容許有效率地在升高的溫度下溶解聚酯聚合物。較佳的溶劑溶解少於 1pph 之可能存在於該混合聚合物循環流中的其它聚合物，是以聚合物在升高的溫度下(170℃至 250℃)分別溶解在所特定溶劑中的部分(parts)來測量的。此類溶劑包括戊二酸二乙酯、丁二酸二甲酯、二甲基亞砷、二苯基砷、N-甲基四氫吡咯酮、以及四亞甲基亞砷(sulfolane)。

溶劑的一個較佳族群包括被認為對所回收之聚酯聚合物為"天生(native)"的那些，意為該溶劑是、或可分解而形成用於製造聚酯聚合物及相似聚酯聚合物的原物料。二羧酸，例如：對-苯二甲酸、以及二醇類，例如：乙二醇，是不包含在此溶劑族群之中，因為這些物質會將聚酯聚合物分解。然而，二羧酸類的二酯類，例如：對-苯二甲酸二甲酯、以及碳酸乙二醇酯，在曝露於水中而將其分解，以形成乙二醇及二氧化碳，這些是包含於此溶劑族群之中。特定而言，一個特佳之選擇性溶劑族群包括：對-苯二甲酸二烷醇酯、鄰-苯二甲酸二烷醇酯、間-苯二甲酸二烷醇酯、茶酸二烷醇酯、及其混合物，以及碳酸烷二醇酯類及其混合物。特佳之選擇性溶劑的特定實例包括：對-苯二甲酸二甲酯、鄰-苯二甲酸二甲酯、對-苯二甲酸二乙酯、間-苯二甲酸二甲酯、茶二羧酸 2,6-二甲酯、及其混合物，以及碳酸乙二醇酯、碳酸丙烯酯、及其混合物。雖然這些較佳之選擇性溶劑被視為非分解聚合物的(non-depolymerizing)，一些分子量減少可能會發生在聚酯聚合物中，同時發生在溶劑中的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (10)

溶解。所發生之分子量減少的份量可經由選擇性溶劑的小心選擇而被控制，並且將在選擇性溶劑中存在之不純物的份量減至最低。在選擇性溶劑中預期有一些水存在，並且/或者帶著混合聚合物廢棄流一起，其將造成該聚酯聚合物的一些水解及分子量減少。另外，一些較佳的選擇性溶劑，例如：碳酸乙二醇酯，可產生分解的副產物，特別是在升高溫度時。在碳酸乙二醇酯溶劑中之乙二醇(一個分解副產物)的存在也導致該聚酯聚合物的分子量減少。另外，其它的二醇類可存在於碳酸乙二醇酯或其它碳酸烷二醇酯溶劑中。二酯類表現得較少有受此不純物產生的影響，並且在回收的聚酯聚合物產物中提供一個較高的分子量保留。

在選擇性溶劑中不純物的存在可用來控制回收之聚酯聚合物產物的分子量或本質黏度。舉例而言，如果像碳酸乙二醇酯的一種碳酸烷二醇酯被用做選擇性溶劑，其將包含一些不純物，例如：水及乙二醇，其將水解並減低回收之聚酯聚合物產物的分子量。一些不純物，例如：乙二醇，可經由碳酸乙二醇酯在正常操作條件下的使用而產生。此不純物的程度(經由從選擇性溶劑之不純物的添加或移除)被控制或維持在能提供回收之聚酯聚合物產物一個特定分子量或本質黏度的程度。其它的變化，例如：聚酯聚合物與選擇性溶劑的接觸時間，以及該選擇性溶劑的溫度。也會影響回收之聚酯聚合物產物。那些熟悉於習知技藝者能夠調整消化時間、溫度、以及不純物的程度，以達到回收之聚酯聚合物產物理想的分子量或本質黏度，以容許該聚酯聚

五、發明說明 (11)

合物產物在後續處理上有最佳的使用。

將存在的水、乙二醇、以及其它會導致聚酯聚合物分子量減低的物質減至最少是另一個方式，並且隨後如果在該方法中牽涉到任何水洗步驟，可經由相當純之溶劑的使用，以及從聚酯聚合物中做最大之水份移除而達到。舉例而言，當碳酸乙二醇酯用做該選擇性溶劑時，較佳的是該碳酸乙二醇酯包含少於百萬分之 35 部分(ppm)的水以及少於 25ppm 的乙二醇。從碳酸乙二醇酯中減少不純物(例如：水)的一個較佳的方法是透過沸石或分子篩吸收劑的使用。雖然在聚酯聚合物中一些分子量的減少被預期會發生，但是該聚酯聚合物維持了聚合物的形態。舉例而言，該聚酯聚合物在聚合物鏈中必須包含至少 16 個重覆單元。

已經發現：芳香酯選擇性溶劑，例如：鄰-苯二甲酸二甲酯，在溶解之後提供一個回收之較高分子量的 PET 聚合物，因為經過溶解步驟仍有較大分子量的維持。此分子量的維持是有利於回收之聚酯聚合物產物中重建分子量時，需要較少的處理。

碳酸烷二醇酯類也提供一個優點。雖然在溶解於選擇性溶劑之後，回收之該 PET 聚合物的分子量會因為不純物存在於碳酸烷二醇酯類中而較低，該回收之 PET 聚合物的分子量分佈指出：多分散度(polydispersity)約為 2，基本上是與未使用之熔化的已聚合 PET 聚合物相同，甚至有該混合聚合物循環流具有多分散度大於 2 的時候。這指出：存在於該混合聚合物循環流中的 PET 聚合物基本上是平衡的，經

五、發明說明 (2)

過高及低分子量的部分的調整，來提供多分散度約為 2。如果理想的是要得到一個回收 PET 聚合物，其具有可與未使用之聚合物比較的多分散度，使用碳酸烷二醇酯的選擇性溶劑較佳。如果理想的是維持該混合聚合物循環流的多分散度，則使用芳香酯選擇性溶劑較佳。

所使用之選擇性溶劑的份量必須足夠在合理長度的時間內溶解該聚酯聚合物。該選擇性溶劑適當地與該混合聚合物循環流以從 1:1 至 19:1 的比率接觸，以從 1.5:1 至 9:1 較佳，特別是從 2:1 至 5:1，是以選擇性溶劑對存在於混合聚合物中之聚酯聚合物的總重量為基礎。

該選擇性溶劑以足夠的份量與該混合聚合物循環流接觸，以產生一個選擇性溶劑溶液，其含有從 5 重量百分比至少於 75 重量百分比之聚酯聚合物，以從 10 至 40 重量百分比較佳，並且以從 15 至 35 重量百分比特佳。

該選擇性溶劑及聚酯聚合物是在升高的溫度下接觸，足以確保在選擇性溶劑中之聚酯聚合物溶液的溫度是在該溶液的固化溫度之上，合適的是從 140℃ 至 285℃，以從 170℃ 至 250℃ 較佳，並且以從 200℃ 至 230℃ 最佳。

該聚酯聚合物溶解的步驟是在或接近大氣壓下進行較佳，雖然可使用較高的壓力。該聚酯聚合物可與選擇性溶劑以任何一般的方法接觸，並且使用用於操作條件的一般設備。舉例而言，該聚酯聚合物溶解步驟的進行是將聚酯聚合物與該化學洗滌溶劑在一個攪拌槽反應器中或一系列的攪拌槽反應器中組合。所得之含有聚酯聚合物的溶劑可

五、發明說明 (六)

經由過濾、重力分離、或其它相當的方法、以及使用一般的設備，而從殘餘廢棄流中分離出來。

除非存在於混合聚合物循環流中的聚烯類在該聚酯聚合物溶解之前被移除，任何存在的聚烯類將會熔化，並且從用於聚酯聚合物之選擇性溶劑中分離，而形成一個液相。並且，如果該聚酯聚合物含有被包膠的聚烯類(例如:PET托盤含有一小部分的聚烯)，在選擇性溶劑中之該聚酯聚合物的溶解可釋放出被包膠的聚烯類，而造成聚烯層。此聚烯層，其一般是浮在溶劑的頂端，可從溶劑中以相分離、撇去浮皮、傾析或其它相當的方式來移除。

如果想要溶解一個除了聚對-苯二甲酸乙二醇酯之外的聚酯聚合物，可使用上面所提的相同原則，也就是，一個選擇性溶劑必須選擇為:在有效地溶解所要的聚酯聚合物的溫度、壓力、及溶劑濃度下，能溶解所要的聚酯聚合物，並且幾乎拒絕其它聚酯聚合物的溶解。

如以上所提及的，片語"濃縮的溶液"是指一個聚酯聚合物的濃度，其有效地容許所述之固體與在聚酯聚合物中富含的、和在選擇性溶劑中所富含的區域兩者一起形成，以及從該固體的溶劑萃取等。當聚對-苯二甲酸乙二醇酯的濃度在範圍的高端(從 35 至 50 重量百分比)時，此濃度可已經存在於上面討論過的 a)步驟中。在這些情況下，其不需要有增加聚酯聚合物溶液的濃度超過溶解步驟之中所使用之濃度的分別步驟。然而，在濃度範圍的高端，該聚酯聚合物溶液變成高度黏稠，使得其困難地徹底溶解所有的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (四)

聚對-苯二甲酸乙二醇酯，並且以一個有效的方式來有效地從溶液中移除任何的不純物。因此，較佳的是在溶解步驟中使用大大過量的溶劑，來保持聚對-苯二甲酸乙二醇酯溶液的黏度低，容許較短的溶解時間，以及較有效率地移除不純物。在溶解階段之較佳的聚對-苯二甲酸乙二醇酯濃度範圍是：在選擇性溶劑中有 15 至 25 重量百分比的聚對-苯二甲酸乙二醇酯。一旦該聚對-苯二甲酸乙二醇酯完全地溶解在溶液中，並且不純物被移除，該溶液的濃度可接著增加。

如果聚對-苯二甲酸乙二醇酯在溶解步驟中的濃度太低，而不能在固體中使區域形成，並且從固體做選擇性溶劑的萃取，則增加聚對-苯二甲酸乙二醇酯在溶液中的濃度超過聚對-苯二甲酸乙二醇酯在溶解步驟中的濃度是必需的。另一方面，儘管如此，理想的是增加聚對-苯二甲酸乙二醇酯在溶液中的濃度，然而最後形成微孔性聚酯聚合物所需的最小濃度仍存在，是爲了減少在萃取步驟階段必須回收的溶劑份量。

該溶液的濃度可由加熱該溶液，來趕走一部分的選擇性溶劑而增加。該溶液可在溫度範圍從 200℃至 400℃之下加熱，一般是在超過大氣壓的壓力下，以避免該選擇性溶劑的沸騰，例如：5 至 50 巴(bar)，並且滯留時間是儘其可能地短。該特別的溫度、壓力、以及滯留時間會隨著被加熱之溶液的天性而不同。一旦加熱，該溶液在夠低的壓力下被注入至一個急驟蒸發室中，以導致所要量之選擇性溶劑

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (5)

被趕走，而留下一個具有增加之聚對-苯二甲酸乙二醇酯濃度的溶液。然後被趕走的該選擇性溶劑可被冷凝，並且循環回到溶解步驟。此步驟可選擇地續以添加未使用過之聚酯聚合物至溶液中，以將濃度帶高到所要的點。

可加入至溶液中、來增加其濃度之未使用過的聚對-苯二甲酸乙二醇酯之合適份量的實例是高達總聚合物含量的75%。適合於將該選擇性溶劑趕出之不同種類的容器包括校正過以及未校正過急驟蒸發鼓輪、刮刷薄膜式(wiped film)蒸發器及汽提塔。適於添加額外之未使用過聚合物的不同種類容器包括：攪拌槽式反應器或直列混合元件(elements)。增加該純聚對-苯二甲酸乙二醇酯聚合物在溶液中濃度的其它方法包括：在汽提塔中的惰性氣體汽提。

能有效地形成一個良好品質的微孔性聚對-苯二甲酸乙二醇酯聚合物之該聚對-苯二甲酸乙二醇酯聚合物在溶液中的濃度範圍一般是：40 重量百分比到少於 75 重量百分比。在濃度是 75 重量百分比或更高時，從固體聚酯聚合物-選擇性溶劑物質中，以第二種溶劑沖提的方式來做該選擇性溶劑的萃取被發現是無效的。相信是在此高濃度的聚對-苯二甲酸乙二醇酯之下，該聚對-苯二甲酸乙二醇酯富含區域以及該選擇性溶劑富含區域沒有形成。在濃度低於 40 重量百分比時，該固體的多孔性快速地消失，並且其變得逐漸地易碎、使其成為難以用一般的處理設備來處理。

一旦聚酯溶液的理想濃度達到時，該熱濃縮溶液被加以一個固化的步驟，因此該聚酯聚合物及該選擇性溶劑兩

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (16)

者都固化，以形成一個固體物質，其包含在聚酯聚合物中富含固體聚合物區域之互相連結的聚合物相，以及在該選擇性溶劑中富含一個溶劑相。當該選擇性溶劑是從該固體物質中萃取出來時，該聚合物相在後續之萃取期間、於操作溫度下是一個固體。在前述之使用沉澱技術的製程中，一個熱聚酯聚合物溶液被滴入至一個液態溶劑中，其對聚酯聚合物而言是一個非溶劑，而對用於製造聚酯聚合物溶液之溶劑是一個良好的溶劑。以此一方式，該聚酯聚合物從溶液中沉澱成一個固體，並且當其固化時，用於製造該熱聚酯聚合物溶液的溶劑被溶出該聚酯聚合物，而到液態溶劑中。然而，在本發明中，使用一個會造成一個固體塊的固化方法，其固體塊保持該選擇性溶劑的一個分散相，用來在固體聚酯聚合物網路中製造熱聚酯聚合物溶液。本發明的固化步驟產生一個固體物質，其具有固態聚酯聚合物富含區域(即:至少 80 重量百分比，並且以至少 90 重量百分比較佳)之一個互相連結相，以及一個在該選擇性溶劑中富含(即:至少 80 重量百分比，並且以至少 90 重量百分比較佳)的溶劑相。

該選擇性溶劑區域在室溫下、或在操作溫度下可以是液體或固體。該選擇性溶劑是液體或固體，是取決於該選擇性溶劑的冰凍點及固體塊被保持的溫度。已經發現:在室溫下，該選擇性溶劑，例如:間-苯二甲酸二甲酯及碳酸乙二醇酯是固體，並且該選擇性溶劑，例如:碳酸丙二醇酯或鄰-苯二甲酸鄰二甲酯，在固化物質中是一個液體。

五、發明說明 (17)

在區域之內可能存在一些不純物，其是從存在於聚酯聚合物之熱溶液中的不純物衍生而來的。其它的不純物可能在固化技術的期間，從一種含有微量污染物之特定溶劑的液態溶液中被導入，以下再討論。另一方面，如果其在與熱聚酯聚合物溶液接觸之液態溶劑中稍微可溶，該聚合物的濃度或該選擇性溶劑可稍微地改變。然而，在任何一種情況下，存在於固化步驟期間形成之固體塊中的區域具有至少 80 重量百分比之相對應聚酯聚合物或選擇性溶劑。

在聚酯聚合物中富含的區域可以由單一的聚酯聚合物或聚酯聚合物的混合物組成。類似地，在選擇性溶劑中富含的區域可包含單一類型的選擇性溶劑或選擇性溶劑的混合物。選擇性溶劑的混合物以使用在溶解相中之選擇性溶劑的混合物而形成，或者如果是在固化相期間，濃縮的聚酯溶液與一池的液體接觸，該液體也是一個聚酯溶液的選擇性溶劑，以下再討論。一個 80 重量百分比濃度的選擇性溶劑應包括單一選擇性溶劑或選擇性溶劑的混合物。相同地保持該聚酯聚合物的富含程度。舉例而言，一個含有 50/40 重量百分比混合之兩種選擇性溶劑的區域(其餘的是不純物)，被認為是在選擇性溶劑富含的區域。

該聚酯聚合物將會經由固體物質而形成互相聯結固體聚合物網路之一個個別相。該固體物質也包含選擇性溶劑的個別區域，其可以是連續或不連續的固體或液體。由固化技術產生的固體物質有運送、可加工及適合於任何形狀之開放微孔本體的優點。不像沉澱技術，其從選擇性溶劑

五、發明說明 (8)

中過濾並且續以乾燥，而產生一個細微的粉末，該固化技術產生一個具有足夠質量及用以運送(濕的或乾的)之整體結構性固體物質，而不會像運送粉末時會損失掉微細粒子。進一步，不像沉澱技術，其產生一個具有受限於聚酯溶液滴入或接觸非溶劑液體時的形狀，一般是球狀或一個不規則形狀的顆粒，而使用本發明之固化技術產生一個可加工、並且適合於含有選擇性溶劑之大量聚酯聚合物。此代表許多製造廣泛種類之造模或剪切體的機會，該造模或剪切體具有一個連續多孔性的結構，因為在該選擇性溶劑被萃取，以留下一個開放單元微孔性聚酯聚合物(其維持該成形的形狀)之後，含有該選擇性溶劑之固體物質可被加工並且成為一個理想形狀的本體。

以固化技術產生的固體物質可射出成一個連續形式，並且可藉著剪刀、以及空氣剪、液體噴射或其它工具剪切成較短片段的連續形式，舉例而言：錠狀。因為本發明的固化技術產生一個具有合理強度及硬度的固體塊，可以造模或熱壓、以機械剪切成固體、或這些技術的組合來製造任何隨意大小及形狀的聚合物。該固化技術可使用於製造圓形末端的錠狀、星狀、股狀及立方塊。進一步，該固化技術可用來於製造符合於理想形狀之物件，例如：過濾體、海棉、磚塊、玻璃管、以及含有該選擇性溶劑之氣孔體，其在萃取時，將多孔性的聚酯聚合物留在所符合的形狀中。

本發明之固化技術的優點是以冷卻來固化聚酯聚合物。冷卻的溫度必須設定成：以有效的速率固化濃縮溶液中的

五、發明說明 (19)

聚酯聚合物，以形成一個固體塊，其具有在聚酯聚合物中富含互相聯結的區域以及選擇性溶劑的個別區域。特別的冷卻溫度及速率可隨著溶液的濃度、以及使用之聚酯聚合物與選擇性溶劑種類不同而改變。然而，對大多數的聚酯聚合物、選擇性溶劑以及溶液的濃度來說，一般而言，理想的形態可以冷卻熱(溫度範圍從 180°C 至 250°C)濃縮的聚酯溶液至溫度範圍到 20°C 至 60°C 之間。可使用較高或較低的溫度，特別如果是溫度以有效地容許聚酯聚合物結晶成為在此所述之連續區域結構的速率向下降低。

一個冷卻的方法只牽涉可選擇地經由一個鑄模而滴下或留下時，在固體表面之聚酯聚合物的濃縮溶液，其表面溫度較低於熱溶液的溫度。此一固體表面的一個實例是冷卻金屬轉運帶。該轉運帶可具有一個金屬或聚合物的表面，例如：鐵氟龍(teflon)。取決於所使用之選擇性溶劑及產生的方法，運送的速度可以是每分鐘幾公分至幾公尺。接著，冷卻的固體聚酯聚合物-選擇性溶劑塊可以是立方狀、錠狀、或研磨過的。

在另一個方法中，聚酯的濃縮熱溶液與液體溶劑之溫度控制液接觸。與濃縮聚酯溶液接觸的液態溶劑必須是用於聚酯聚合物的溶劑，或用於聚酯聚合物及選擇性溶劑兩者之非溶劑。該聚酯聚合物的沉澱是要避免的。在這種情況下，其中液體是一種用於聚酯聚合物的溶劑，所使用的那種液體可以是在熱聚酯溶液中用做選擇性溶劑的一種溶劑或非溶劑。

五、發明說明 (70)

用於聚酯聚合物及選擇性溶劑兩者之溶劑為一個液態溶劑，是一種選擇性溶劑。在液態溶劑及聚酯溶液溶劑之間的混合會發生，但是不會在固化物質中之選擇性溶劑區域的形成有任何損害性的影響，因為兩個溶劑是選擇性溶劑，其能夠溶解聚酯聚合物，並且避免其沉澱。事實上，液態溶劑可以與用在濃縮聚酯溶液中的選擇性溶劑是同一種的選擇性溶劑。用於聚酯聚合物及選擇性溶劑兩者之溶劑的液態溶劑實例是：前面敘述的選擇性溶劑，以及 HFIPA 和對質子沒有惰性(protic)的溶劑。

可用來形成具有前述形態固體物質之冷卻溶液的另一種是：對聚酯聚合物是非溶劑及對選擇性溶劑也是非溶劑的一種液體。此雙重性的非溶液可使用，而不會從溶液中沉澱出聚酯聚合物，因為該選擇性溶劑不溶解在該液態溶劑中，並且繼續保持聚酯聚合物溶解，直到該聚酯聚合物有機會慢慢地結晶成一個互相連結的固相，並且將選擇性溶劑留在所形成的聚合物縫隙中。對聚酯聚合物及選擇性溶劑兩者為非溶劑之液態溶劑的實例是氟化碳類、或對碳酸乙二醇酯而言是正-石蠟類、以及對鄰-苯二甲酸二甲酯而言是水。

該濃縮的聚酯溶液可以將該聚酯濃縮溶液直接滴入到溶劑、或運送溶液通過冷水浴的傳送器中，而導入至液態溶劑中。該冷水浴必須有溫度控制，以維持遍及該水浴的一個恆定溫度，或維持遍及該水浴的一個溫度梯度。

在冷卻的另一個方法中，該濃縮的聚酯溶液與一個所

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (7)

具有之溫度低於熱溶液溫度的蒸氣接觸。在蒸氣中固態物質的形成是從熱濃縮聚酯溶液的熱傳導到蒸氣而發生的，以避免快速的冷卻及脫皮(skinning)，或蒸氣將以保持聚酯聚合物於溶液的表面夠久，使其具有表面形態與固體塊的內部連續且相似，而避免脫皮。合適之蒸氣實例是不受限制的，並且包括惰性氣體、該聚酯可溶於其中之該種類的溶劑、該選擇性溶劑可溶於其中之該種類的溶劑、或其混合物。同時選擇性溶劑可溶於其中之後一種的溶劑、及對聚酯聚合物是非溶劑的溶劑，是不適合為液體形態的，當將熱溶液通過上面所討論的一個液態溶劑而時，其使可用蒸氣形態，而不影響該聚酯溶液固化成聚酯聚合物及選擇性溶劑之結晶區域的能力。合適蒸氣的特定實例包括氮氣、甲基乙基酮、丙酮、四氫呋喃、己酮類、1,4-二氧雜環己烷、二乙氧基甲烷、二醋酸二醇酯、鄰-苯二甲酸二丁酯、對-苯二甲酸二甲酯、鄰-苯二甲酸二甲酯、間-苯二甲酸二甲酯、萘二羧酸二甲酯、碳酸乙二醇酯、碳酸丙二醇酯、及其混合物。

接觸在蒸氣中之熱溶液的方法是：將在裝有小珠的(prilling)塔中的一個逆流與氣體或蒸氣接觸。一個裝有小珠的塔將液體分散成約 50 微米至 500 微米直徑的小滴。該氣流的速率是足以將熱從冷卻的小滴上帶走。蒸氣可被冷卻並且再循環。蒸氣的速率必須夠低到能避免小滴的帶走。

從固體聚酯-選擇性溶劑物質的選擇性溶劑萃取，是將

五、發明說明 (77)

該固體物質與一個對選擇性溶劑而言是溶劑、且對聚酯聚合物而言是非溶劑的溶劑接觸而達到。

對聚酯聚合物而言是非溶劑、以及對選擇性溶劑而言是溶劑可選自一個廣泛材質的範疇。其通常是比選擇性溶劑具有較低的極性。選擇之一的一個可選擇標準是：其擁有比選擇性溶劑較低的沸點，而易於回收及再循環。其必須是在操作條件的理想範圍內溶解於選擇性溶劑中。如果一個在溶解相之前、使用一個化學洗劑於聚酯聚合物的前處理，其必須方便的使用相同的化學洗劑於萃取相中，以減少溶劑循環所需的設備。

可用於萃取選擇性溶劑的溶劑實例包括：丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、四氫吡喃、環戊酮、有烷基取代的環戊酮類、己酮類、己二酮類、庚二酮類、辛二酮類、丙二酸烷基酯類、二醋酸二醇酯類(例如：二醋酸乙二醇酯、二醋酸丙二醇酯、以及二醋酸丁二醇酯)、有烷基取代的醋酸基醋酸酯類、1,3-二氧雜環己烷、1,4-二氧雜環己烷、1,3-二氧戊環、2-甲氧基乙基醚、二乙氧基甲烷、環己酮、有烷基取代的環己酮類、環庚酮、有烷基取代的環庚酮類、醋酸戊酯、丙酸戊酯、異亞丙基丙酮、以及二烷基甲醯胺。這些化學溶劑的任何之一可以是濕式、與水組合來使用。舉例而言，一個四氫呋喃與水的混合共沸物可使用做為萃取溶劑。一個較佳的溶劑族群包括丙酮、甲基乙基酮、四氫呋喃、以及環己酮。

接觸並且從固體物質中萃取選擇性溶劑的方法是不受

五、發明說明 (ㄅ)

限制的，只要該選擇性溶劑可從該固體物質中移除，以遺留下多孔性的聚酯聚合物。一個萃取的方法可以該固體物質的連續移動床進行，較佳的是以顆粒形式，與該萃取溶劑的一個逆流流過顆粒的表面。除了移動床以外，可使用一系列的混合器-沉降槽。需要從聚酯聚合物移除所有選擇性溶劑的洗滌循環數，是取決於該選擇性溶劑的種類、該萃取溶劑的種類、該萃取溶劑對聚酯聚合物的洗滌比率、以及留在多孔性的聚酯聚合物中之殘餘選擇性溶劑的份量，其中聚酯聚合物可忍受最終用途的應用。用來從聚酯聚合物分離選擇性溶劑之所須的理論板數目， N ，可以如下計算：

$$N = \frac{\log ([(yb-yb^*) / (ya-ya^*)])}{\log ([(yb-ya) / (yb^*-ya^*)])}$$

其中 ya^* 是液體中與所加入固體平衡之選擇性溶劑的濃度， yb^* 是離開第 N 板時在液體中之選擇性溶劑的濃度， y_b 是在進入第 N 板時在萃取溶劑中選擇性溶劑的濃度，並且 ya 是在離開第一板之液體中選擇性溶劑的濃度。使用越多的萃取板，留在多孔性聚酯聚合物中的殘留選擇性溶劑越少。然而，這造成一個減少回流的點，因為小量遺留在多孔性聚酯聚合物中的殘留選擇性溶劑是可以忍受的，特別是當該選擇性溶劑是那種在固態聚合期間可以聚合成聚酯聚合物的主幹、而不大大地影響最終產物的理想分子

五、發明說明 (14)

量。然而，典型地，該多孔性聚酯聚合物必須具有不超過 500 百萬分之一部分(ppm)的殘留選擇性溶劑遺留在多孔性聚合物中。

該萃取溶劑的溫度是不特別受限制的，並且我們已顯示：使用萃取溶劑從聚酯聚合物中過濾之選擇性溶劑的份量，是與溫度無關，其中該萃取溶劑在室溫下容易溶解該選擇性溶劑。然而，其中使用之萃取溶劑的種類是不容易在室溫下溶解該選擇性溶劑，但是在升高的溫度下可以，因而理想的是：升高接觸固體塊之萃取溶劑的溫度。

在萃取期間加至固體塊及/或該萃取溶劑的壓力也不受限制。然而，較優的是在其表面，例如：較低的表面，加真空至該固體聚酯聚合物-選擇性溶劑物質上，並且將該固體物質與該萃取溶劑在不同的表面接觸，例如：較上層的表面，將該萃取溶劑以流速大於重力所能達到的速度，將之拖拉通過聚合物塊。此可減少萃取的時間、或增加在任何所給定的時間內所移除之選擇性溶劑的份量，因此減少用於萃取所需要之板數。

該萃取溶劑對固體聚酯聚合物-選擇性溶劑物質的比例也不受限制。已經發現的一個最佳的平衡是：考慮所要的接觸時間、所要的萃取板數、從殘留選擇性溶劑中所要之多孔性固體的純度、以及經濟地在製程中處理之該萃取溶劑的份量。當萃取溶劑對該固體塊的比率從大於 1:1 增加到約 8:1 時(以重量計)，用於萃取的板數快速地減少，並且之後進一步增加萃取溶劑的比率，不會帶來需要移除該選擇

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

五、發明說明 (六)

性溶劑之萃取板數的急劇減少。萃取溶劑對該固體的最佳比率通常是在一個約 3:1 至 6:1 的範圍中(以重量計)。

一旦該選擇性溶劑從該多孔性聚酯聚合物中萃取出來，可以蒸發及回收任何可能留在該多孔性固體上及其中之殘餘萃取溶劑，來乾燥該固體。蒸發可發生在升高的溫度下。該萃取溶劑，例如:THF 或丙酮，是容易地從該固體的孔洞中、以氮氣、在溫度低於該聚酯聚合物的玻璃轉換溫度下被刷洗揮發，以避免該聚合物的水解，典型的是從約 36℃至 100℃，如果乾燥是在減低的壓力下發生，可能可用較低的溫度。

雖然較佳的是:回收分子量相當於循環聚物流中聚酯聚合物的聚酯聚合物，通常，本發明的製程會導致在回收的聚酯聚合物產物中一些分子量的降低。本發明中之回收的多孔性聚酯聚合物可進一步處理，以增加其分子量，已知的如:固態聚合。

在一個典型的 PET 聚合製程中，對-苯二甲酸(或對-苯二甲酸二甲酯)以及乙二醇是在液相或熔化相中混合並且聚合。該熔化相聚合製程一般牽涉到一系列的反應器，其中該聚合物的分子量連續性的增加，直到 PET 到達本質黏度(IV)不超過每克 0.6 公合(dl)，相當於平均數字分子量約 18,600。該熔化的聚合物被壓模、冷卻、並且成錠，以形成一個非結晶的預聚合物產物。此預聚合物產物接著被加熱，以增加其結晶性，且然後進一步在固態下聚合成 IV 約每克 0.7 公合或更大，以 IV 至少每克 0.8 公合較佳。

五、發明說明 (4)

本發明的新穎目標之一是：將回收的多孔性聚酯聚合物產物與從一般原物料製造的聚酯聚合物混合，來做進一步的處理。舉例而言，該回收的多孔性聚酯聚合物可添加到一個熔化相聚合物反應器中，其包含與回收的多孔性聚酯聚合物具有約相同 IV 範圍的聚合物。該聚酯聚合物可以或不必進一步在熔化相聚合。另一方面，如果回收的聚酯聚合物具有一個與被壓模成之熔化聚合物可比較的 IV，該回收的聚酯聚合物可在進入擠壓機(extruder)之前或在擠壓機之中，與未使用過的聚酯聚合物混合。該回收的聚酯聚合物也可以在其它熔化處理操作中，與未使用過的聚酯聚合物混合，例如：成錠機(pelletizer)或在製造纖維操作的紡織突(spinneret)中。

將回收的多孔性聚酯聚合物與不是從回收的聚酯聚合物中所得之未使用過的聚酯聚合物混合，其優點之一是：增進含有少於 100%再循環多孔性聚酯聚合物之聚酯聚合物產物的生產。現今商業上可得之有再循環含量的多孔性聚酯聚合物樹脂是含有少於 50 重量百分比之再循環聚酯聚合物。再循環含量一般是從約 15 重量百分比至約 35 重量百分比，並且再循環含量通常是約 25 重量百分比。含有 100 百分比再循環含量之聚酯聚合物樹脂的生產，以本發明中的技術是可行的，並且在某些應用是可用的。

接著將該多孔性回收的對-苯二甲酸二乙酯與未使用的對-苯二甲酸二甲酯在熔化相中混合，或替代此一混合，該聚酯聚合物可以在溫度從其聚合溫度以上到低於其黏滯溫

五、發明說明 (57)

度的範圍內來做固態聚合。通常，增進對-苯二甲酸二乙酯聚合物之分子量的合適溫度範圍是從約 205°C 至約 230°C，其隨聚合反應的進行而逐漸地增加。以本發明的方法所產生的多孔性聚酯聚合物固體顯示出固態聚合的加速，因為該多孔性固體的高表面積造成對聚合副產物，例如：水以及乙二醇，從低滲透聚合物相擴散或蒸發之平均自由路徑縮短。

該多孔性聚酯聚合物可以可選擇地在混合物中與未使用過的聚酯聚合物，批次式的或連續地、在真空中或在一股惰性氣體流中固態聚合，該惰性氣體是均相地分散遍及反應區域。反應器可以是固定床、靜力(static)床、流動床、或移動床。在一個實例中，該多孔性聚酯聚合物可在管式反應器中固態聚合，以該管底部的出料速度來控制從該管頂部到底部流動的速度，與逆流的惰性氣體經過速度低於多孔性固體之流動速度的聚酯聚合物。該副產物，例如：水以及乙二醇，被揮發並且在惰性氣流中被帶出反應區域。在固體起始製程中，該聚酯聚合物的 IV 可以增加到每克 0.7 公合或更多，取決於在反應區域中之停滯時間以及聚合物的溫度。

理想的是得到一個具有 IV 從約每克 0.2 公合至約每克 0.8 公合的回收多孔性聚酯產物。在該回收的多孔性聚酯產物在固態聚合之後，不管有或沒有與未使用過的聚酯混合，其較佳的是具有 IV 從約每克 0.6 公合至約每克 5.0 公合。IV 一般是用來做為聚酯聚合物之分子量的指示，然而，

五、發明說明 (28)

此類聚合物可以數字平均分子量來鑑別。理想的是得到一個具有數字平均分子量從約 3700 至約 150,000 的回收多孔性聚酯產物。

IV 被定義成當溶液中的聚合物濃度 C 趨近於零時, $(\ln v)/C$ 分數的極限, 其中 v 是在所給之溶劑中測量幾個不同聚合物濃度的相對黏度。對 PET 而言, 一個 60:40 苯酚:四氫乙烷的混合溶劑系統是在 30°C 下使用。不同的溶劑系統可應用於其它聚酯聚合物上, 取決於該聚酯的分子量。

該聚酯聚合物的分子量分佈可使用膠態滲透色層分析儀 (Gel Permeation Chromatography, GPC) 來測量。用於 GPC 分析的 PET 樣品是以每毫升溶劑 0.5 至 1.0 毫克之 PET 濃度, 將 PET 溶解在六氟異丙醇中而製備的。該 GPC 系統可使用填充有氧化矽或苯乙烯二乙烯基苯珠子的管柱。該 GPC 系統可配備偵測器, 其可以已知的 PET 標準液來校正。

該多孔性聚酯聚合物的密度是低於具有相同 IV 及結晶度之相同非多孔性聚酯聚合物的密度。以上面所敘述的方法所產生之多孔性聚酯聚合物的密度是相同非多孔性聚酯聚合物密度的 25 百分比至 75 百分比。

在本發明產物中之微孔的大小範圍是從 0.5 至 75 微米, 通常是從約 20 至 50 微米。該孔洞具有一個基本為球狀的形狀, 並且一般可見到其互相以不規則的形狀、與從連接塊突出之球形的一部分連接。該選擇性溶劑是座落在在這些孔洞中, 並且被萃取出來。

五、發明說明(29)

本發明進一步以下列的示範實例來說明，其不被解釋為限制本發明。

實例 1

在此實例中，微孔性行聚對-苯二甲酸二乙酯聚合物的製造是以實驗室測試的規模來示範。一種聚對-苯二甲酸二乙酯的樹脂，是克理爾塔福(Cleartuf，註冊商標)8006 PET 樹脂，在真空烘箱中以超過 120℃的溫度，且壓力少於 650 巴斯卡(Pa)之下乾燥。所使用的溶劑是鄰-苯二甲酸二甲酯(DMP)，其儲存於 4A 的分子篩之中。約 200 克之 50 百分比 PET 溶液的製備是：在一個 500 毫升、在上方配備有一個葉片攪拌器、氮氣進口、以及熱電偶的燒瓶中，將這兩個組分在約 215℃下混合。PET 在 DMP 溶劑中的溶解是在劇烈攪拌下、約 30 分鐘的期間內發生。溶解之後，將燒瓶中的內容物倒入一個保持在室溫下的清潔不鏽鋼溢流盤中，該 50 百分比的 PET 溶液硬化成片狀。當該物質冷卻時，該溶液在約兩分鐘的時間內轉變成不透明，指示出 PET 結晶的形成。200 克的進料所形成的片狀大約是 0.1 平方公尺的面積，且約 3 公釐的厚度。在冷卻完成之後，該物質被打破成厚片，並且儲存於廣口瓶中。

在硬化之後，在顯微鏡下檢驗 50 百分比之 PET 於 DMP 的溶液，顯示一個帶有直徑大約在 20 至 50 微米的之物質顆粒的固體。

在廣口瓶中的厚片接著以實驗室專用的研磨機，來磨

五、發明說明 ()

成直徑 1.5 毫米或更小之微細顆粒的粉末。研究三種不同的萃取溶劑來移除固體中的 DMP。它們是四氫呋喃(THF)、甲基乙基酮(MEK)、以及環己酮。研究不同比率之萃取溶劑及固體，是將在 40 毫升 EAP 小瓶中之粉末以及萃取溶劑接觸，加上攪拌盤(stir disks)以及一個反應瓶(ReactVial)攪拌塊(stirring block)加熱器。對每一個測試的萃取溶劑，萃取溶劑對固體的比率可從 8:19 至 150:1 而有所不同。在與每一個洗滌溶劑接觸超過 12 小時的期間之後，該液體被取樣，並且過濾來做 HPLC 的分析。該洗滌過的固體在一個濾瓶裡、從溶液中被過濾，並且在流動的空氣中被乾燥幾分鐘，以蒸發掉大部分的洗滌溶劑。

對 DMP 的 HPLC 方法是使用紫外線在 254 毫微米偵測，以及甲苯為內標準(internal standard)。洗提是以甲醇-乙腈溶劑梯度、以及 25 公分長、5 公釐寬的 C18 管柱配 5 微米氧化矽顆粒來控制。所研究的每一個洗滌溶劑中，成功地從 50 重量百分比硬化 PET 中做 DMP 的萃取。以 THF 萃取之後，所檢驗之 50 重量百分比的 PET 固體顯示：其為天性上相當多孔性的一種物質。因為 PET 基本上是不溶於在室溫下的 THF 中，所以結論為：DMP 已經從固體基質中過濾掉了。

比較實例 1

使用 75 重量百分比 PET 在 DMP 的溶液來重覆此相同的步驟。此溶液也成功地硬化，並且造成一個具有顆粒狀基質(matrix)的物質。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

泉

五、發明說明 ()

試圖從 75 重量百分比之硬化 PET 溶液中、經由 THF 萃取來移除 DMP 並未成功。結論是：較高的 PET 濃度物質最易在 DMP 冷卻時分裂、而使形成互相連結的多孔結構失敗。

實例 2

固體 PET-DMP 物質是使用以上面實例 1 所敘述的相同步驟來製造。此時，以研磨固體塊來得到不同大小的 PET/DMP 顆粒，並且篩選出理想的顆粒大小範圍。形成兩種顆粒大小：一種是研磨成直徑 1.5 毫米或更小的細小顆粒，而另一種是從該物質的硬化厚片上切下來的 3 毫米×6 毫米顆粒。然而在此實例中，最好是在取樣之前等待十二個小時之後的結果，該接觸的步驟被改進過，所以在規則的間隔時間取樣該傾析液體，而不會在樣品瓶中有攪拌固體的干擾。然後 DMP 的含量以 HPLC 的方法測量。

在第一個系列的實驗中，PET/DMP 少於 1.5 毫米顆粒的樣本以 THF 洗滌，並且 3 毫米×6 毫米顆粒的第二個 PET/DMP 樣本也以 THF 洗滌。每一個樣本以相同的速度攪拌，並且以相同的相位比率洗滌。

接觸的時間是在約 5 分鐘的級數，其是 1.5 毫米或更小之顆粒大小達到平衡所需的。較大的顆粒需要較長的洗滌時間，其大半是因為在 PET/DMP 厚片上有一個薄聚合物膜的形成，其是在冷卻期間從熔化相中形成的。因此，控制聚酯聚合物-選擇性溶劑固體的冷卻速度，可將在厚片的

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

五、發明說明 ()

表面上發展之薄膜的厚度減至最低。爲了將表面薄膜的厚度降至最低，並且增加表面積而沒有表面薄膜，較佳的是將溶解在選擇性溶劑的 PET 滴入一個冰冷的輸送帶上，接以研磨，舉例而言，用一個成塊研磨機。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

由循環流中回收固態微孔性聚酯聚合物的方法及由其所製得的產物

從一個混合聚合物循環流中回收成如爲微孔性固體之聚酯聚合物的方法，其包含：

a)在升高的溫度下，將該混合聚合物循環流與一種選擇性溶劑接觸，其中聚酯聚合物是可溶的，並且存在於循環流中的其它聚合物幾乎是不溶的，以在該選擇性溶劑中形成一個 5 重量百分比至少於 75 重量百分比之聚酯聚合物的溶液；

b)如果聚酯在該溶液中的濃度是低於 35 重量百分比，增加其至此數值之上；

英文發明摘要 (發明之名稱：)

PROCESS FOR RECOVERING A SOLID MICROPOROUS POLYESTER POLYMER FROM A RECYCLE STREAM AND PRODUCTS MADE THEREBY

Process for recovering polyester polymer as a microporous solid from a mixed polymer recycle stream which comprises:-

- a) contacting the mixed polymer recycle stream at elevated temperature with a selective solvent in which polyester polymers are soluble and other polymers present in the recycle stream are substantially insoluble to form a solution of polyester polymer in the selective solvent;
- b) if the concentration of polyester in said solution is below 35 wt.%, increasing it to above that value;

四、中文發明摘要 (發明之名稱：)

由循環流中回收固態微孔性聚酯聚合物的方法及由其所製得的產物

從一個混合聚合物循環流中回收成如爲微孔性固體之聚酯聚合物的方法，其包含：

a)在升高的溫度下，將該混合聚合物循環流與一種選擇性溶劑接觸，其中聚酯聚合物是可溶的，並且存在於循環流中的其它聚合物幾乎是不溶的，以在該選擇性溶劑中形成一個 5 重量百分比至少於 75 重量百分比之聚酯聚合物的溶液；

b)如果聚酯在該溶液中的濃度是低於 35 重量百分比，增加其至此數值之上；

英文發明摘要 (發明之名稱：)

PROCESS FOR RECOVERING A SOLID MICROPOROUS POLYESTER POLYMER FROM A RECYCLE STREAM AND PRODUCTS MADE THEREBY

Process for recovering polyester polymer as a microporous solid from a mixed polymer recycle stream which comprises:-

- a) contacting the mixed polymer recycle stream at elevated temperature with a selective solvent in which polyester polymers are soluble and other polymers present in the recycle stream are substantially insoluble to form a solution of polyester polymer in the selective solvent;
- b) if the concentration of polyester in said solution is below 35 wt.%, increasing it to above that value;

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

c)將該選擇性溶劑溶液冷卻，以形成一種固體物質，其具有一個富含聚酯聚合物之固態聚合物區域的一個互相連結相，以及富含選擇性溶劑之溶劑區域的一相；

d)從該固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固體。

也提供一個物件，包含一個被壓模、擠出、及/或剪切之固態聚對-苯二甲酸乙二醇酯聚合物，其具有一個開放性的微孔性結構，其平均孔洞的直徑是在 0.5 至 50 微米的範圍之內。

英文發明摘要(發明之名稱：)

c) cooling the selective solvent solution to form a solid material having an interconnected phase of solid polymer domains rich in polyester polymer and a phase of solvent domains rich in selective solvent;

d) extracting the selective solvent from the solid material to form a microporous solid.

There is also provided an article comprising a molded, extruded, or cut, solid polyethylene terephthalate polymer having an open microporous structure, the average pore diameter being within the range of 0.5 to 50 microns.

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁各欄)

線

四、中文發明摘要(發明之名稱：)

c)將該選擇性溶劑溶液冷卻，以形成一種固體物質，其具有一個富含聚酯聚合物之固態聚合物區域的一個互相連結相，以及富含選擇性溶劑之溶劑區域的一相；

d)從該固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固體。

也提供一個物件，包含一個被壓模、擠出、及/或剪切之固態聚對-苯二甲酸乙二醇酯聚合物，其具有一個開放性的微孔性結構，其平均孔洞的直徑是在 0.5 至 50 微米的範圍之內。

英文發明摘要(發明之名稱：)

c) cooling the selective solvent solution to form a solid material having an interconnected phase of solid polymer domains rich in polyester polymer and a phase of solvent domains rich in selective solvent;

d) extracting the selective solvent from the solid material to form a microporous solid.

There is also provided an article comprising a molded, extruded, or cut, solid polyethylene terephthalate polymer having an open microporous structure, the average pore diameter being within the range of 0.5 to 50 microns.

(請先閱讀背面之注意事項，再寫本頁各欄)

線

六、申請專利範圍

1.從一個混合聚合物循環流中回收成為微孔性固體之聚酯聚合物的方法，其包含：

a)在升高的溫度下，將該混合聚合物循環流與一種選擇性溶劑接觸，其中聚酯聚合物是可溶的，並且存在於循環流中的其它聚合物幾乎是不溶的，以在該選擇性溶劑中形成一個 5 重量百分比至少於 75 重量百分比之聚酯聚合物的溶液；

b)如果聚酯在該溶液中的濃度是低於 35 重量百分比，增加其至此數值之上；

c)將該選擇性溶劑溶液冷卻，以形成一種固體物質，其具有一個富含聚酯聚合物之固態聚合物區域的一個互相連結相，以及富含選擇性溶劑之溶劑區域的一相；

d)從該固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固體。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該選擇性溶劑是一種碳酸烷二醇酯或鄰-苯二甲酸二烷基酯。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中該聚酯聚合物的濃度在步驟 b)中以閃蒸(flash)或蒸發出選擇性溶劑而增加。

4.如申請專利範圍第 3 項的方法，其中聚合物循環流與選擇性溶劑的比例是選擇能產生一個在該選擇性溶劑中含有 15 至 25 百分比聚酯聚合物的溶液，其可以移除該選擇性溶劑而增加到 35 及 50 重量百分比之間。

5.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中步驟 a)是在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

1.從一個混合聚合物循環流中回收成為微孔性固體之聚酯聚合物的方法，其包含：

a)在升高的溫度下，將該混合聚合物循環流與一種選擇性溶劑接觸，其中聚酯聚合物是可溶的，並且存在於循環流中的其它聚合物幾乎是不溶的，以在該選擇性溶劑中形成一個 5 重量百分比至少於 75 重量百分比之聚酯聚合物的溶液；

b)如果聚酯在該溶液中的濃度是低於 35 重量百分比，增加其至此數值之上；

c)將該選擇性溶劑溶液冷卻，以形成一種固體物質，其具有一個富含聚酯聚合物之固態聚合物區域的一個互相連結相，以及富含選擇性溶劑之溶劑區域的一相；

d)從該固體物質中萃取該選擇性溶劑，以形成一個微孔性固體。

2.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該選擇性溶劑是一種碳酸烷二醇酯或鄰-苯二甲酸二烷基酯。

3.如申請專利範圍第 1 或 2 項的方法，其中該聚酯聚合物的濃度在步驟 b)中以閃蒸(flash)或蒸發出選擇性溶劑而增加。

4.如申請專利範圍第 3 項的方法，其中聚合物循環流與選擇性溶劑的比例是選擇能產生一個在該選擇性溶劑中含有 15 至 25 百分比聚酯聚合物的溶液，其可以移除該選擇性溶劑而增加到 35 及 50 重量百分比之間。

5.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中步驟 a)是在

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

140℃與 285℃之間的溫度下進行。

6.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中冷卻步驟 c)是將該選擇性溶劑溶液與固體表面、液體或蒸氣，在 180℃與 250℃之間的溫度下進行接觸，冷卻到低於 60℃、合適的室溫或 20℃以下。

7.如申請專利範圍第 6 項的方法，其中冷卻是與已冷卻的金屬表面接觸來進行。

8.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中該選擇性溶劑是從該固體物質中萃取出來，其是與一種對該選擇性溶劑而言是溶劑、而對聚酯聚合物而言為非溶劑的一種液體接觸。

9.如申請專利範圍第 8 項的方法，其中該液體是丙酮、四氫呋喃、甲基乙基酮、或其混合物。

10.如申請專利範圍第 1 項的方法，其中製程的條件是：選擇能產生步驟 c)中，含有至少 80 重量百分比富含聚酯聚合物之區域的固體物質。

11.以申請專利範圍第 1 項的方法所產生的微孔性固態聚酯聚合物。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂