

公 告 本

7-29

申請日期	88.3.5
案 號	88103399
類 別	W8J 11/60

A4
C4

444034

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書 (89年7月修正)

一、發明 名稱	中 文	回收線性聚酯之方法及裝置
	英 文	Method and device for the recovery of linear polyester
二、發明 人	姓 名	1. 路德吉金 Dr. Luder Gerking 2. 瑞納哈根 Dr. Rainer Hagen 3. 迪特歐托圖瑞 Dieter Otto Taurat
	國 籍	1.-3. 皆屬德國
	住、居所	1. 德國柏林D-14195荷希亞倫1號 2. 德國柏林D-13465史托辛街64號 3. 德國柏林D-13407亞羅什阿利135號
三、申請人	姓 名 (名稱)	卡羅費雪工業裝置股份有限公司 Karl Fischer Industrieanlagen GmbH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林D-13509荷蕭什街157-159號
	代 表 人 姓 名	尤瑞屈區瓦姆(Dr. Ulrich Schwalm)

裝

訂

線

444034

(由本局填寫)

承辦人代碼：
大類：
IPC分類：

A6
B6

本案已向：

德 國 (地區) 申請專利，申請日期： 案號： ， ☒ 有 ☐ 無主張優先權
1998年3月12日 19811280.7

有關微生物已寄存於： ，寄存日期： ，寄存號碼：

(請先閱讀此之注意事項再填寫本頁各欄)

裝

訂

線

經濟部中央標準局員工消費合作社印製

-2a-

五、發明說明()

發明詳述

本發明係關於自聚酯廢料中回收線性聚酯例如PET和PBT之方法及進行該方法之裝置。

與許多其他可熔化之熱塑性塑料，例如，聚乙烯，聚丙烯或聚苯乙烯不同，線性聚酯例如，聚對苯二甲酸乙二酯不能經由簡單熔化予以處理並再成粒而造成適合較高品質要求之可再使用之原料，因為除非將聚酯預先乾燥聚酯在熔化期間，經由經常黏附之水份予以水解降解。在另一方面，經由水解而使聚合物鏈斷裂，對於聚酯而言是可逆的，係經由通過適當反應條件例如真空，高溫和攪拌而進行縮聚並移去所形成之反應水。與所述及之其他塑料成對比，在聚酯中，甚至可以修補經由熱降解或氧化降解所造成之分子鏈的斷裂。

成為廢料之聚對苯二甲酸乙二酯(PET)經常以增加濃度的羧基鏈端基團(關於完整PET)及缺乏乙二醇酯鏈端基團為其特徵。此現象之原因首先是熱力降解，在熔化期間及在自熔化物進行加工處理期間，熱力降解是不可避免。此現象導致該項事實：在通常再成粒過程中，PET之鏈長(經由溶液特性粒度(i.v.)測得)減少；如果觀察在重複再成粒和再使用時PET的性狀，如在強力循環中可預期者，則可能確定：在大略第三次再成粒後，溶液特性黏度已下降非常大，以致該材料不可使用。溶液特性粘度可經由PET的固相後縮合予以再度上昇，然而，此項措施遇到限制，因為，羧基鏈端基團增加之同時，

五、發明說明(>)

乙二醇酯鏈端基則減少。 COOH/OH 比率愈大，溶液特性粘度則愈低(其可通過後縮合予以實現)以及後縮合產生的 COOH 濃度愈高。

循環PET的方法係熟知，其中將不規則廢料壓碎並以如此方式壓實以便可將經如此處理之廢料的部件連續導引通過軸或其他乾燥器，為的是實現完全乾燥各部件。其後，實行熔化和後縮合。此方法具有之缺點即：由於設備之廣闊及能量消耗之結果，將廢料乾燥極為昂貴且不能完全避免水解降解，即使將廢料仔細乾燥。

關於此等方法，縮聚的程度(然後，其可在最終產物中獲得)係基於經使用作為原料之聚酯廢料的品質，特別基於其溶液特性粘度(i.v.)及其 COOH 濃度。因此，排除將自此方法所製成之最終產物作為許多應用(其需要一定程度的縮聚)。因此，此等產物必須記述成劣品。

而且，此等方法不具有補償乙二醇酯鏈端基團損失之立場，此種損失係隨著時間而增加且於重複循環聚酯時，係不可避免，尤其在實際上密閉式環路中。

為本發明基礎之目的在創造回收線性聚酯之方法與裝置附以同時水解和醇解降解，藉此方法，應獲得高品質的循環之聚酯。而因此循環係屬可能，甚至在密閉式環路中，意欲將設備尺寸和能量消耗保持甚小，尤其，本發明的目的在產生具有精確縮聚度之聚酯，為了重複應用，此乃必須，與原料聚酯的品質(即：羧基鏈端基團的濃度)無關。

五、發明說明()

根據本發明，此目的經由主要申請專利範圍及從屬申請專利範圍的特徵予以實踐。

相對應於本發明，將未經乾燥之廢料，予以熔化而引入一具擠壓機中，水解降解發生在熔化物中。僅須將廢料充分預壓碎以便它能毫無任何困難通經連接至擠壓機上游之粉碎裝置的入口孔徑。將二醇(舉例而言，乙二醇)添加至熔化物中，相當於欲予處理之聚合物之基體結構單位，例如PET，然後將熔化物在一反應器此反應器相似於連續聚酯縮聚設備中之最終反應器中更進一步縮合達到加工處理所需要之縮聚程度。因此容忍聚酯的水解降解並將二醇添加物以化學計算之必須數量添加而在熔化物中獲得後縮合所需要之聚酯，使其分子量再度上昇。經由添加二醇(例如乙二醇)所造成之聚合物(例如PET)的部份醇解降低了COOH/OH鏈端基團濃度之比率因此使在隨後之熔化物後縮合時，可無限制獲得所需要之溶液特性粘度。因此，可使用最終產物適於通常應用例如線，薄膜和瓶子，且與自原來單體所產生之聚酯可相比擬。

透過附屬申請專利範圍中所引述之措施，有利之發展和改進係屬可能。

由於有目的控制降解的溫度(關於聚合物)連同將醇解降解控制至15與35間之極限值的結果，可採用適應於最終產物之所需要之參數。

有利地，將二醇以如此一種方式計量以便在後縮合反

五、發明說明(4)

應器的入口處， COOH/OH 鏈端基團的比率值於0.3至0.1間，這種情形使工藝條件最適化可能實現。

在一種有利方式中，在計量添加二醇前及／或後，過濾熔化物，因為在此時，熔化物及時具有最低之相對莫耳質量而因此，具有最低之粘度，而此現象導致對於濾器壓力和濾紙面積之較低支付，即：可減低能量和裝置成本。

經由實例所示之根據本發明裝置的一個具體實施例顯示於圖式中，連同該方法，在下列敘述中予以更詳細解釋。該唯一圖顯示：根據本發明裝置的圖示構造。

根據本發明，可使用用於回收線性聚酯(例如PET)之方法供處理大多數不同形式之經仔細分類之廢料，即：廢料可以瓶碎屑的形式，纖維和線，薄膜及紡黏型非織造產物，具有鑲邊或全經紗及成為熔化物之塊狀物等形式而存在。在處理前，可將污穢廢料洗滌並可將大件的聚合物粗略預壓碎。作為原料亦屬適合者是由PET所造成之經粗略預壓碎之飲料瓶(彼等已無紙張粘貼在其上，並通過揀選外來物質而去除黏附殘餘物及其他聚合物並通過用水洗滌)。由於洗滌的結果而黏附至表面上之水可在簡單乾燥器中移出，但不須進行乾燥太過以致水份自聚合物之內部擴散。

圖式中所顯示之設備具有設置粉碎裝置1下游之單螺桿脫氣擠壓機工作為基本組件，經預壓碎之廢料經由輸送皮帶餵供入其中。此處粉碎裝置宜由經容納在一外殼

五、發明說明(5)

中之可旋轉圓盤所組成，在此圓盤之上表面上，橫向配置豎立之切割機。將預壓碎之廢料碎片均化，預熱並在此裝置中壓實，切線式裝料擠壓機螺桿所必須之離心力係由圓盤旋轉之結果而同時產生。在擠壓機1之下游(廢料在1中熔化)，連接一個濾器單元3，其具有40至150 μ m間之篩網寬度。自濾器單元3出口之熔化物通經一特殊靜態混合器6，然後，通過一計量泵單元7(它經由另外之濾器單元8(其具有20至30 μ m間之篩網寬度)導引熔化物入後縮合反應器9中)。具有可變驅動系統之計量泵5計量乙二醇和來自儲存槽4之反應添加物進入熔化物流中而至靜態混合器6。

將反應器8構形成為水平式圓筒，將配有圓盤及／或輻之轉子配置在其中。終端反應器中，反應所必須之真空係經由含有噴淋冷凝器和泵之真空系統10予以產生。出料泵12輸送經後縮合之熔化物至另外之處理位置在該處，設置成粒機13及／或自旋裝置14及／或一些其他處理裝置15，例如，鑄膜裝置。

將經預壓碎和壓實而未經乾燥之廢料輸送入擠壓機2中，廢料在其中熔化，熔化物中產生水解降解。此項降解係經由工藝條件和調節而慎重進行。此等係述及廢料中水份之程度及／或溫度，及／或擠壓機2中真空之高度。因為擠壓機2是一具脫氣之擠壓機，所以可以萃取在熔化過程期間出現之揮發性雜質。在水解降解時，熔化物降低其分子量，即：聚合度降低，導致熔化物變成

五、發明說明(b)

較少黏滯而因此能以低成本(關於壓力或濾器面積)在具有40至150 μ m間濾器強度的濾器單元3中粗略過濾。

將乙二醇和其他添加物例如，光學增白劑，著色劑，顏色色素，穩定劑，催化劑經由計量泵5添加至熔化物中，良好混合在靜態混合器6中發生。因此，一旦將熔化物計量入反應器9立即將它精細過濾(濾器單元8)。經由添加乙二醇，醇解降解亦發生。在經由下限和上限所預定之範圍內，進行聯合之水解與醇解降解，係經由在擠壓機中之工藝條件和調整及經由所添加之計量數量的乙二醇予以控者，關於聚合度之下限係15，因為低於此數值，不再有任何理由來使用後縮合或後處理反應器9。聚合度之上限位於大概35，宜為30，因為在其他情況，有利之過濾的優點可能失去。

此外，羧基端基COOH和羥基端基OH的所需要狀態應存在後縮合反應器9的入口。端基COOH/OH之比率在終端反應器8之入口，應在0.3與0.1間。宜在終端反應器9前，設置熔化物粘度計(圖中未示)，(它測量粘度)，添加乙二醇及/或其他工藝參數依照該測量結果予以控制。

在後縮合反應器8中，大概105的最後聚合度經由提供3hpa與1hpa間之真空和285°C與290°C間之溫度而獲得；在終端反應器9內部，最後分子量經由在形成大表面時，經暴露於真空之熔化物予以設定，藉此方法，乙二醇容易自具有增加粘度之產物中蒸發出。熔化物係經由傾斜轉子上圓盤予以輸送通過後縮合反應器9而停留時間

五、發明說明(7)

則經由旋轉速率和液面予以設定。反應條件係依照經由粘度計11測量粘度的結果予以控制。在反應器之末端，熔化物經由予以連接至泵12之卸料管線而離開反應器9。可將它在自旋裝置14中更進一步處理成為線或在鑄塑裝置15中形成為薄膜，或餵供入成粒單元13中。

在後縮合反應器8的特殊具體實施例中，可設定大略150至大略200間之最後聚合度。此係經由提供0.5與1.0 hPa間之真空予以實現，反應器的轉子使用較大之材料強度的材料造成，因此使它能够耐隨著高熔體粘度而發生之力。大概150的聚合度(DP)容許製造PET瓶子，而具有大概DP200之產物適合於製造具有高穩定性，高模量和低收縮之工業紗線。瓶子及工業紗線均可自粒狀聚酯製造，係經由在擠壓機中再熔化並隨後射出成型瓶子預塑坯或自旋紗線。然而，特別，經濟的方式是直接處理來自終端反應器之熔化物成為預塑坯或紗線而不須中間處理熔化物成為顆粒。此最後方式(就原始聚酯而論，係熟知)亦可通過根據本發明之方法可應用於循環之聚酯。

實例1

將形式為粗壓碎，清潔且經仔細挑選之聚酯廢料之原料以1300仟克／小時的進料速率餵供入擠壓機中並在其中熔化。

將蒸汽在200mbar之壓力下，自擠壓機的脫氣區域中萃取出。

將擠壓機的電加熱以如此方法設定以便出現之熱具有

五、發明說明(8)

285°C之溫度。

具有20至100Pas粘度之熔化物經由具有130 μ m微孔孔徑之自動化可逆流動過濾器予以過濾，將所有熔化物管線加熱而具有290°C溫度。

然後將20仟克/小時經預熱之(乙)二醇計量入經特別設計之混合段中並與熔化物強力混合。藉一具受控制之齒輪泵，將熔化物，以精確數量經由具有25 μ m微孔孔徑之易變過濾器再度過濾並引導入反應器中。

圓盤反應器具有4.0米之長度，1.8米之直徑並配合以總共21個具有各種多孔和設計之圓盤。圓盤係以每分鐘1.5的旋轉速率而驅動。在該反應器中，測量熔化物的液面並保持恆定。反應器的溫度是288°C並將壓力經由最終產品之粘度而控制在大約1.0mbar之平均值。

將含有17.1kg/h EG，1.6kg/h水和0.12kg/h DEG和低聚物之蒸汽混合物冷凝並導引回入回收過程中。

將熔化物以恆定速率，藉一具特別廣口式齒輪泵吸出反應器並經由熔體粘度測定計進行更進一步處理；溫度是286°C，壓力是150巴，粘度是260Pas。

實例2

在實驗工廠中，在270至290°C之溫度下，將具有0.636 dl/g之特性粘度(i.v.)和>33毫莫耳/仟克之羧基端基之25kg/h PET顆粒在擠壓機中熔化。然後，將聚物流與190g/h乙二醇混合並引導至終端反應器。該終端反應器具有0.6米之直徑及1.2米之長度。使用大概285°C之

五、發明說明()

熔體溫度，大概 3mbar 之真空及每分鐘 0.5 的轉子速率，獲得產物中， $i.v. = 0.65dl/g$ 的溶液特性黏度。此處，羧基端基是少於 25 毫莫耳／仟克。將液體聚合物固化成為股線並成粒。

將以此種方式所製造之具有 $i.v. = 0.65dl/g$ 之 PET 顆粒在擠壓機中，紡粘型非織造裝置中再度熔化。聚合物物料通過數量達大概 42kg/h。將液體聚合物藉齒輪泵餵供通過具有 0.4mm 孔直徑之噴嘴並以 4000 米／分的單絲速率處理成為紡粘型非織造織物。纖度是 3dtex 面積重量是 $30g/m^2$ 。該紡粘型非織造織物是 660mm 寬。

圖式簡單說明：

第 1 圖係本發明裝置的示意結構圖。

符號之說明：

- 1.....粉碎裝置
- 2.....單螺桿脫氣擠壓機
- 3,8.....過濾器單元
- 4.....儲存槽
- 5.....計量泵
- 6.....靜態混合器
- 7.....計量泵單元
- 9.....後縮合反應器
- 10.....真空系統
- 11.....粘度計
- 12.....出料泵
- 13.....成粒機
- 14.....自旋裝置
- 15.....處理裝置

四、中文發明摘要(發明之名稱：

回收線性聚酯之方法及裝置

本發明係關於以連續方式，自許多不同形式的聚酯廢料中回收線性聚酯例如PET和PBT之方法及裝置，其中，將未經乾燥之，或並未乾透之廢料熔化，聚合物鏈經由粘附之水份予以水解降解及其中，將二醇(相當於聚合物的基本結構單位)添加至熔化物中而產生醇解降解，並將經如此處理之熔化物更進一步縮合至所需要的聚合程度。

英文發明摘要(發明之名稱：Method and device for the recovery of linear polyester)

A method and device for recovering linear polyesters, such as PET and PBT, from polyester waste of the most varied form, in a continuous manner, in which undried or not dried-through waste is melted, the polymer chains being hydrolytically degraded by adhering moisture, and in which diol, corresponding to the basic constitutional unit of the polymer, is added to the melt resulting in glycolytic degradation, and the melt so treated is further condensed to the desired degree of polymerization.

(請先閱讀背面之注意事項再填寫)
頁各欄)

六、申請專利範圍

第 88103399 號「回收線性聚酯之方法及裝置」專利案申覆

(89 年 7 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種用於由許多不同來源之聚酯廢料以連續方式回收線性聚酯之方法，其中將未經乾燥或並未乾透之廢料熔化，聚合物鏈經由粘附之水予以水解降解，及其中將二醇（相當於聚合物的基本結構單位）添加至熔化物中而導致醇解降解，並將經如此處理之熔化物更進一步縮合至所需要之聚合度；其中將二醇加至熔化物中，量為使得在後縮合之前熔化物的 COOH/OH 端基的濃度比率值介於 0.3 至 0.1 間，及其中在計量添加二醇前及／或後，將熔化物過濾。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中線性聚酯係選自於 PET 和 PBT。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將在後縮合前，聚合度中之聯合水解和醇解降解控制至下限為 15 與上限為 35 間之數值。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中粗過濾係在計量添加二醇前，使用具有 40 至 $150\mu\text{m}$ 間濾網之濾器予以進行而細過濾係在後縮合前，使用具有 20 至 $30\mu\text{m}$ 濾網之濾器進行。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在熔化前，將聚合物廢料粗略預塑碎及／或壓實。

六、申請專利範圍

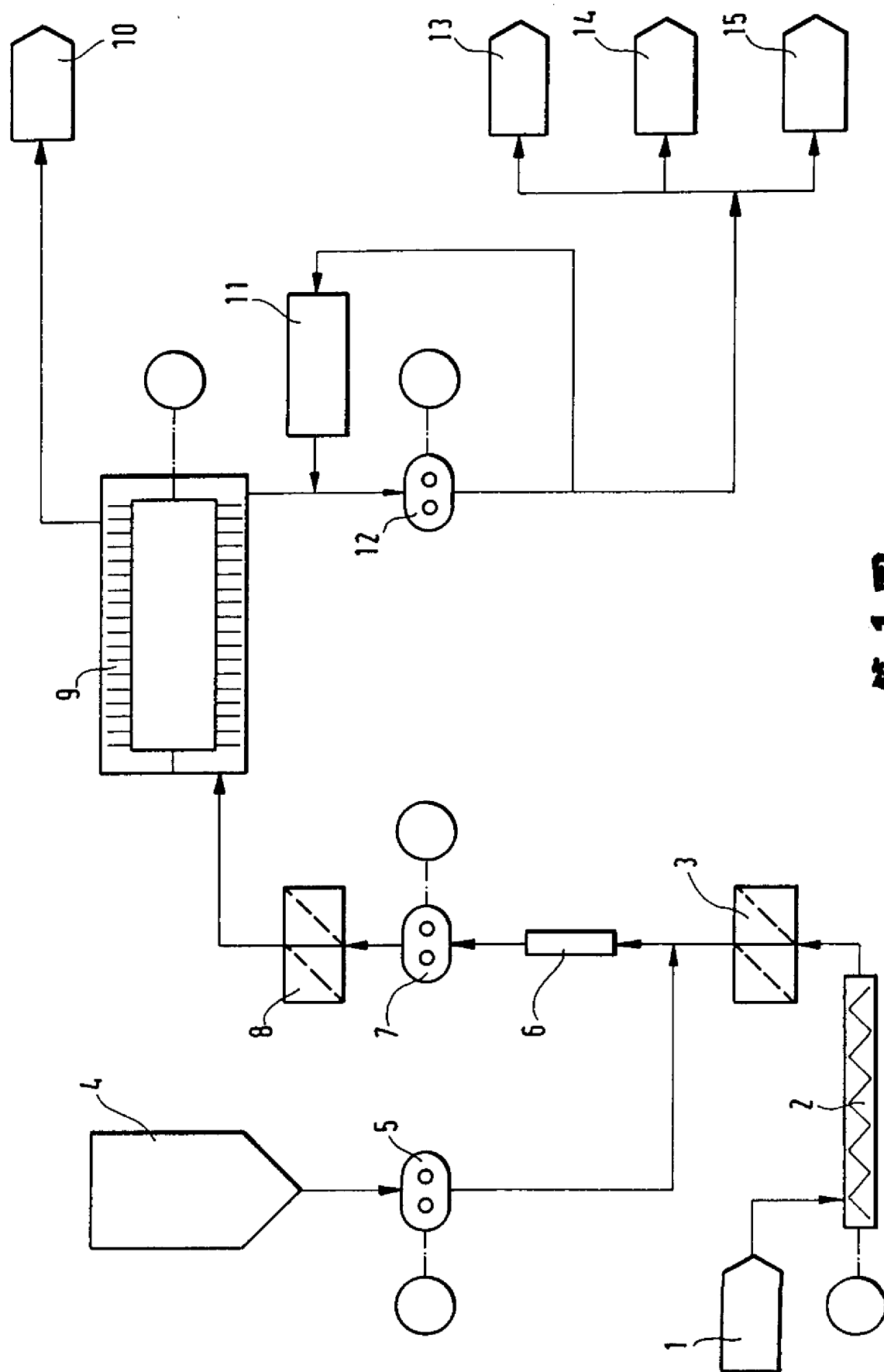
6. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在熔化前，將廢料洗滌。
7. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中加工處理混合許多不同來源之經仔細挑選的廢料。
8. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將由光學增白劑、著色劑、色料、穩定劑及催化劑中所選出的添加物加到熔化物中。
9. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中添加物係連同二醇而添加，並將各組份與熔化物均勻混合。
10. 如申請專利範圍第 8 項之方法，其中在熔化廢料期間，將添加物完全或部份混合。
11. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中熔化物之粘度係在後縮合前量計及在熔化期間，計量添加二醇及／或溫度及／或真空均依賴於測量結果予以控制。
12. 一種用於由許多不同來源之聚酯廢料回收線性聚酯之裝置，此裝置具有一脫氣之擠壓機(2)用以熔化廢料及用以萃取揮發性組份，第一濾器單元(3)用以過濾熔化物，一計量單元(5)用以計量添加二醇，如必須，計量添加各種附加物至熔化物中，一具靜態混合器(6)用以混合和均化熔化物，一具水平式配置之後縮合反應器(9)用以更進一步縮合熔化物至所需要之聚合度及泵(12)用以萃取及輸送欲予更進一步處理之熔化物。
13. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中線性聚酯係選自

六、申請專利範圍

於 PET 和 PBT。

14. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將用於壓碎、均化廢料及使廢料壓實之裝置(1)連接在脫氣擠壓機(2)的上游此裝置產生爲了裝填擠壓機所必須之力。
15. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將一具第二濾器單元(8)設置在後縮合反應器(9)之前。
16. 如申請專利範圍第 15 項之裝置，其中第一濾器單元(13)具有 40 至 150 μm 間之微孔孔徑而第二濾器單元具有 20 至 30 μm 間之微孔孔徑。
17. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將用以計量熔化物入後縮合反應器(9)中之計量單元(7)連接在靜態混合器(6)之下游。
18. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將用以測量熔化物的特性粘度之粘度測量計配置在後縮合反應器(9)之前，用以計量二醇及／或脫氣式擠壓機(2)的真空之計量單元(5)係依賴於測量結果予以控制。
19. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將後縮合反應器(9)構形成爲具有轉子之圓盤式反應器，它攜帶以所規定之傾斜所設定之圓盤在多孔之空心圓筒上。
20. 如申請專利範圍第 12 項之裝置，其中將用以測量自反應器(9)中流出之熔化物特性粘度之粘度測定計(11)連接在後縮合反應器(9)之下游，熔化物在反應器(9)中之停留時間或轉子之旋轉速率及／或反應器(9)中之真空係依賴於所測得之數值予以控制。

公告本



第1圖

公 告 本

7.29

申請日期	88.3.5
案 號	88103399
類 別	W8J 11/60

A4
C4

444034

(以上各欄由本局填註)

發明專利說明書 (89年7月修正)

一、發明 名稱	中 文	回收線性聚酯之方法及裝置
	英 文	Method and device for the recovery of linear polyester
二、發明 人	姓 名	1. 路德吉金 Dr. Luder Gerking 2. 瑞納哈根 Dr. Rainer Hagen 3. 迪特歐托圖瑞 Dieter Otto Taurat
	國 籍	1.-3. 皆屬德國
	住、居所	1. 德國柏林 D-14195 荷希亞倫 1 號 2. 德國柏林 D-13465 史托辛街 64 號 3. 德國柏林 D-13407 亞羅什阿利 135 號
三、申請人	姓 名 (名稱)	卡羅費雪工業裝置股份有限公司 Karl Fischer Industrieanlagen GmbH
	國 籍	德國
	住、居所 (事務所)	德國柏林 D-13509 荷蕭什街 157-159 號
	代 表 人 姓 名	尤瑞屈區瓦姆 (Dr. Ulrich Schwalm)

裝

訂

線

六、申請專利範圍

第 88103399 號「回收線性聚酯之方法及裝置」專利案申覆

(89 年 7 月修正)

六 申請專利範圍：

1. 一種用於由許多不同來源之聚酯廢料以連續方式回收線性聚酯之方法，其中將未經乾燥或並未乾透之廢料熔化，聚合物鏈經由粘附之水予以水解降解，及其中將二醇（相當於聚合物的基本結構單位）添加至熔化物中而導致醇解降解，並將經如此處理之熔化物更進一步縮合至所需要之聚合度；其中將二醇加至熔化物中，量為使得在後縮合之前熔化物的 COOH/OH 端基的濃度比率值介於 0.3 至 0.1 間，及其中在計量添加二醇前及／或後，將熔化物過濾。
2. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中線性聚酯係選自於 PET 和 PBT。
3. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中將在後縮合前，聚合度中之聯合水解和醇解降解控制至下限為 15 與上限為 35 間之數值。
4. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中粗過濾係在計量添加二醇前，使用具有 40 至 $150\mu\text{m}$ 間濾網之濾器予以進行而細過濾係在後縮合前，使用具有 20 至 $30\mu\text{m}$ 濾網之濾器進行。
5. 如申請專利範圍第 1 項之方法，其中在熔化前，將聚合物廢料粗略預塑碎及／或壓實。