



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120051519 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 27

(21) 申请号 202480003994.4

平泉由梨 上宫田源

(22) 申请日 2024.09.24

(74) 专利代理机构 中原信达知识产权代理有限
责任公司 11219

(30) 优先权数据

2023-165285 2023.09.27 JP

专利代理师 杨青 安翔

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.03.13

(51) Int.Cl.

C08J 11/16 (2006.01)

C08G 69/26 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2024/033940 2024.09.24

(87) PCT国际申请的公布数据

W02025/070392 JA 2025.04.03

(71) 申请人 旭化成株式会社

地址 日本

申请人 微波化学有限公司

(72) 发明人 市桥靖久 渡边勇氏 鸭下棕祐

加地元 米村真实 木谷径治

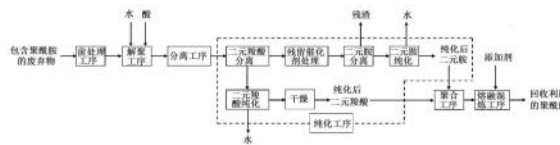
权利要求书2页 说明书22页 附图1页

(54) 发明名称

二元胺和二元羧酸的制造方法、聚酰胺的回收利用方法和聚酰胺

(57) 摘要

一种二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述制造方法具有以下工序:前处理工序,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,得到粗制聚酰胺;解聚工序,将所述粗制聚酰胺投入到密闭系统的反应器内的含有酸的水溶液中,升温至90°C以上且160°C以下的目标温度,然后在目标温度附近进行加热,将全部聚酰胺中的80质量%以上解聚,分解为二元胺和二元羧酸;分离工序,从通过解聚工序得到的反应液中除除了二元胺和二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物以外的成分,得到二元胺和二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物;以及纯化工序,从通过分离工序得到的二元胺和二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物中分别单独分离、纯化二元胺和二元羧酸。



1. 一种二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述制造方法具有以下工序:

前处理工序,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,得到粗制聚酰胺;

解聚工序,将所述粗制聚酰胺投入到密闭系统的反应器内的含有酸的水溶液中,升温至90°C以上且160°C以下的目标温度,然后在目标温度附近进行加热,将所述粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中的80%以上的酰胺基解聚,分解为二元胺和二元羧酸;

分离工序,从通过所述解聚工序得到的反应液中除去了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物以外的成分,得到所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物;以及

纯化工序,从通过所述分离工序得到的所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物中分别单独分离、纯化所述二元胺和所述二元羧酸。

2. 根据权利要求1所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,在在所述反应器内的上方具有未填充含有所述粗制聚酰胺的水溶液的空间的状态下,利用微波发射装置从所述反应器内的上方通过波导管和未填充空间照射微波。

3. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,所述升温时的升温速度为25°C/分钟以下。

4. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,所述反应器具有监测所述反应器内的压力并在高于基准压力的情况下进行排气的设备。

5. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述分离工序中,包含如下工序:在所述二元羧酸和/或所述二元羧酸的衍生物以及所述二元胺和所述二元胺的衍生物中的一部分或全部量溶解于所述反应液中的状态下,从所述反应液中除去作为不溶物的除了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物以外的成分。

6. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸的pKa为0以下。

7. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸的量以所述粗制聚酰胺的酰胺基与所述酸的质子的摩尔数之比计为粗制聚酰胺的酰胺基:酸的质子=1:1~1:5.5。

8. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸为盐酸。

9. 根据权利要求8所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述水溶液中的所述盐酸的浓度为5质量%以上且25质量%以下。

10. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述包含聚酰胺的废弃物中的聚酰胺的主要成分为聚酰胺66。

11. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,使用具有包含搪玻璃、锆或钽的材质的内表面的反应器。

12. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述分离工序中,在除去了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和二元羧酸的衍生物以外的成分时,进行热过滤和离心分离。

13. 根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序

中,通过析晶进行所述二元羧酸的纯化。

14.根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序中,通过蒸馏进行所述二元胺的纯化。

15.根据权利要求2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述波导管的中间具有将所述反应器与所述微波发射装置分离的分隔窗。

16.根据权利要求15所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述分隔窗包含石英玻璃。

17.根据权利要求2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,利用所述微波进行加热时的微波的频率为0.8GHz ~ 6GHz。

18.根据权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序中,相对于所述二元羧酸的总量,将Si元素的含量调节为1质量ppm以上且200质量ppm以下。

19.一种聚酰胺的回收利用方法,其中,通过权利要求1或2所述的二元胺和二元羧酸的制造方法得到二元胺和二元羧酸,并具有将所述二元胺和所述二元羧酸聚合而得到聚酰胺的聚合工序。

20.一种聚酰胺,所述聚酰胺为通过权利要求19所述的聚酰胺的回收利用方法得到的聚酰胺,其中,相对于所述聚酰胺的总量,所述聚酰胺含有1质量ppm以上且100质量ppm以下的Si元素。

二元胺和二元羧酸的制造方法、聚酰胺的回收利用方法和聚酰胺

技术领域

[0001] 本发明涉及二元胺和二元羧酸的制造方法、聚酰胺的回收利用方法和聚酰胺。

背景技术

[0002] 聚酰胺的机械特性、即机械强度、刚性、耐冲击性等优异,并且耐热性、耐化学品性也优异,因此一直以来用于衣料、产业材料、汽车、电气和电子部件、其他工业制品等各种产业领域中。

[0003] 另一方面,近年来,在塑料行业中也要求应对资源循环社会,对聚酰胺也要求确立回收利用技术。

[0004] 回收利用一般包括材料回收利用、化学回收利用、热回收利用这三种。目前,在占据聚酰胺的用途的大部分的汽车用途中,废汽车中的聚酰胺的大部分以热回收利用的形式被焚烧,作为资源没有被有效利用,要求通过所述材料回收利用、化学回收利用而有效利用所述聚酰胺。

[0005] 另外,从削减GHG(温室效应气体)排放量的观点出发,对聚酰胺也要求材料回收利用、化学回收利用。

[0006] 然而,汽车用途的聚酰胺树脂组合物、成型品除了包含聚酰胺以外,还包含例如玻璃纤维等无机填充剂、热稳定剂等各种添加剂、颜料、染料等(例如,参照专利文献1),因此通过材料回收利用而得到的聚酰胺具有在回收利用后难以保持实用上充分的机械物性的问题。因此,通过进行聚酰胺的解聚而分解为作为单体的二元胺、二元羧酸,将这些单体再次聚合,由此进行回收利用的化学回收利用被看好,正在进行研究开发。

[0007] 作为涉及所述化学回收利用的技术,在专利文献2中提出了使用路易斯酸催化剂通过氨解将聚酰胺分解而制造单体的技术。另外,在专利文献3中提出了如下方法:使用磷酸水溶液从含有玻璃纤维的聚酰胺树脂组合物的成型品中将聚酰胺与玻璃纤维分离,然后将聚酰胺分解为单体。另外,在非专利文献1中提出了使用微波的聚酰胺66的解聚。

[0008] 现有技术文献

[0009] 专利文献

[0010] 专利文献1:日本专利第6839266号公报

[0011] 专利文献2:日本专利第3571723号公报

[0012] 专利文献3:日本特开2000-80199号公报

[0013] 非专利文献

[0014] 非专利文献1:Urska Cesarek et al. "Chemical Recycling of Aliphatic Polyamides by Microwave-Assisted Hydrolysis for Efficient Monomer Recovery" ACS Sustainable Chem. Eng. 2020, 8, 16274-16282

发明内容

[0015] 发明所要解决的问题

[0016] 然而,专利文献2中记载的方法具有单体收率低的问题。

[0017] 另外,专利文献3中记载的方法中,在使用聚酰胺66的具体例中,聚酰胺和玻璃纤维的溶解需要200分钟的时间。此外,在专利文献3中没有进行关于解聚方法的具体记载,另外,由于上述聚酰胺和玻璃纤维的溶解花费200分钟的时间,因此设想在聚酰胺树脂组合物的成型品的溶解后进一步进行聚酰胺的解聚时,总的时间进一步变长,具有欠缺实用性的问题。

[0018] 另外,非专利文献1中记载的方法使用17质量%以上的高浓度的盐酸,并使用微波调节为170°C以上的高温状态,由此实现短时间且高收率的聚酰胺的解聚。因此,虽然能够进行使用实验室水平下的玻璃制反应容器的微波照射,但在考虑到工业水平下的实施的情况下,通过在170°C以上的高温下使用高浓度的盐酸,反应槽的腐蚀进行,因此用于反应槽的材质极其有限。例如,如非专利文献2(新金属材料的耐腐蚀性、高村昭、防腐蚀技术、第16卷(1967)第3期第97~106页)中所记载的那样,即使是通常被称为耐腐蚀性高的钛,在100°C以上且5%以上的高浓度的盐酸中也会发生腐蚀的问题。

[0019] 如上所述,专利文献2和3中记载的方法中,存在单体收率低、包含单体的回收、解聚的时间缺乏实用性的问题。另外,非专利文献1中记载的方法中,存在反应装置的腐蚀的课题,具有工业上不实用的问题。另外,当为了缩短上述时间而在高温、高压等条件下进行时,具有工艺所需的能量变大、从削减温室效应气体(GHG)排放量的观点出发也不实用的问题。

[0020] 因此,在本发明中,鉴于上述现有技术的问题,其目的在于提供一种二元胺和二元羧酸的制造方法、聚酰胺的回收利用方法以及通过上述方法得到的聚酰胺,所述二元胺和二元羧酸的制造方法即使在工业上实施的情况下,在高压环境下也能够安全地实施,反应装置的腐蚀的程度小,能够以高收率且高纯度回收二元胺和二元羧酸,作为聚合原料能够得到物性和品质与来自石化原料的聚酰胺同等的聚酰胺。

[0021] 用于解决问题的手段

[0022] 本发明人为了解决上述现有技术的问题而反复进行了深入研究,结果发现:通过在规定的溶剂中、在规定的温度范围内加热聚酰胺、聚酰胺树脂组合物和它们的成型品而进行解聚,分离、除去来自回收利用原料的杂质和在回收利用的工序内使用的或者作为副产物生成的异物,对二元胺和二元羧酸进行纯化,能够解决上述问题,从而完成了本发明。

[0023] 即,本发明如下所述。

[0024] [1] 一种二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述制造方法具有以下工序:

[0025] 前处理工序,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,得到粗制聚酰胺;

[0026] 解聚工序,将所述粗制聚酰胺投入到密闭系统的反应器内的含有酸的水溶液中,升温至90°C以上且160°C以下的目标温度,然后在目标温度附近进行加热,将所述粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中的80%以上的酰胺基解聚,分解为二元胺和二元羧酸;

[0027] 分离工序,从通过所述解聚工序得到的反应液中除除了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物以外的成分,得到所述二元胺和所

述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物;以及

[0028] 纯化工序,从通过所述分离工序得到的所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物中分别单独分离、纯化所述二元胺和所述二元羧酸。

[0029] [2] 根据上述[1]所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,在在所述反应器内的上方具有未填充含有所述粗制聚酰胺的水溶液的空间的状态下,利用微波发射装置从所述反应器内的上方通过波导管和未填充空间照射微波。

[0030] [3] 根据上述[1]或[2]所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,所述升温时的升温速度为25°C/分钟以下。

[0031] [4] 根据上述[1]~[3]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,所述反应器具有监测所述反应器内的压力并在高于基准压力的情况下进行排气的设备。

[0032] [5] 根据上述[1]~[4]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述分离工序中,包含如下工序:在所述二元羧酸和/或所述二元羧酸的衍生物以及所述二元胺和所述二元胺的衍生物的一部分或全部量溶解于所述反应液中的状态下,从所述反应液中除去作为不溶物的除了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物以外的成分。

[0033] [6] 根据上述[1]~[5]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸的pKa为0以下。

[0034] [7] 根据上述[1]~[6]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸的量以所述粗制聚酰胺的酰胺基与所述酸的质子的摩尔数之比计为粗制聚酰胺的酰胺基:酸的质子=1:1~1:5.5。

[0035] [8] 根据上述[1]~[7]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述酸为盐酸。

[0036] [9] 根据上述[8]所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述水溶液中的所述盐酸的浓度为5质量%以上且25质量%以下。

[0037] [10] 根据上述[1]~[9]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述包含聚酰胺的废弃物中的聚酰胺的主要成分为聚酰胺66。

[0038] [11] 根据上述[1]~[10]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述解聚工序中,使用具有包含搪玻璃、锆或钽的材质的内表面的反应器。

[0039] [12] 根据上述[1]~[11]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述分离工序中,在除去除了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和二元羧酸的衍生物以外的成分时,进行热过滤和离心分离。

[0040] [13] 根据上述[1]~[12]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序中,通过析晶进行所述二元羧酸的纯化。

[0041] [14] 根据上述[1]~[13]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序中,通过蒸馏进行所述二元胺的纯化。

[0042] [15] 根据上述[2]~[14]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述波导管的中间具有将所述反应器与所述微波发射装置分离的分隔窗。

[0043] [16] 根据上述[15]所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,所述分隔窗包含

石英玻璃。

[0044] [17] 根据上述[2]~[16]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,利用所述微波进行加热时的微波的频率为0.8GHz~6GHz。

[0045] [18] 根据上述[1]~[17]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法,其中,在所述纯化工序中,相对于所述二元羧酸的总量,将Si元素的含量调节为1质量ppm以上且200质量ppm以下。

[0046] [19] 一种聚酰胺的回收利用方法,其中,通过上述[1]~[18]中任一项所述的二元胺和二元羧酸的制造方法得到二元胺和二元羧酸,并具有将所述二元胺和所述二元羧酸聚合而得到聚酰胺的聚合工序。

[0047] [20] 一种聚酰胺,所述聚酰胺为通过上述[19]所述的聚酰胺的回收利用方法得到的聚酰胺,其中,相对于所述聚酰胺总量,所述聚酰胺含有1质量ppm以上且100质量ppm以下的Si元素。

[0048] 发明效果

[0049] 根据本发明,能够提供二元胺和二元羧酸的制造方法、聚酰胺的回收利用方法以及通过该方法得到的聚酰胺,所述二元胺和二元羧酸的制造方法即使在工业上实施的情况下,在高压环境下也能够安全地实施,反应装置的腐蚀的程度小,能够以高收率且高纯度回收二元胺和二元羧酸,将所得到的单体作为聚合原料能够得到物性和品质与来自石化原料的聚酰胺同等的聚酰胺。

附图说明

[0050] 图1是示出聚酰胺的回收利用方法的流程的图。

具体实施方式

[0051] 以下,对用于实施本发明的方式(以下,称为“本实施方式”)进行详细说明。

[0052] 以下的本实施方式是用于说明本发明的例示,并非旨在将本发明限定于以下的内容。本发明能够在其主旨的范围内适当变形而实施。

[0053] [二元胺和二元羧酸的制造方法]

[0054] 本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法具有以下工序:

[0055] 前处理工序,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,得到粗制聚酰胺;

[0056] 解聚工序,将所述粗制聚酰胺投入到密闭系统的反应器内的含有酸的水溶液中,升温至90°C以上且160°C以下的目标温度,然后在目标温度附近进行加热,将所述粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中的80%以上的酰胺基解聚,分解为二元胺和二元羧酸;

[0057] 分离工序,从通过所述解聚工序得到的反应液中除去了所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物以外的成分,得到所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物;以及

[0058] 纯化工序,从通过所述分离工序得到的所述二元胺和所述二元胺的衍生物以及所述二元羧酸和所述二元羧酸的衍生物中分别单独分离、纯化所述二元胺和所述二元羧酸。

[0059] 另外,在本实施方式中,通过将上述方法得到的二元胺和二元羧酸聚合,从而

回收利用聚酰胺。

[0060] 根据本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法以及聚酰胺的回收利用方法,即使在工业上实施的情况下,在高压环境下也能够安全地实施,反应装置的腐蚀的程度小,能够以高收率且高纯度回收二元胺和二元羧酸,能够得到高品质的聚酰胺。

[0061] (前处理工序)

[0062] 在本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法中,在前处理工序中,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,得到粗制聚酰胺。

[0063] <包含聚酰胺的废弃物>

[0064] 在本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法中,使用包含聚酰胺的废弃物。在此,废弃物不是法律(与废弃物的处理和清扫有关的法律)中规定的废弃物这样的含义,而是被定义为不再用作产品的废弃物、不能用作产品的废弃物等的统称。作为包含聚酰胺的废弃物,除了聚酰胺、聚酰胺树脂组合物的成型品等以外,还包含作为产品的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物。

[0065] 具体而言,可举出:从聚酰胺纤维的制造工序排出的不需要的工序内边角料和不合格品;从使用聚酰胺的成型工序排出的不需要的工序内边角料和不合格品;从使用聚酰胺纤维的织造、缝制等工序排出的不需要的工序内边角料和不合格品;由聚酰胺纤维得到的气囊、地毯、服装制品、实际使用后废弃的聚酰胺的成型品、包含实际使用后废弃的聚酰胺纤维的最终产品等。

[0066] 以下,将它们统称为包含聚酰胺的废弃物。

[0067] 图1表示具体地示出本实施方式的聚酰胺的回收利用方法的流程图。

[0068] [聚酰胺]

[0069] 聚酰胺是指在主链中具有酰胺键(-NHCO-)的聚合物。

[0070] 作为聚酰胺,优选为由二元胺和二元羧酸聚合得到的聚酰胺。作为聚酰胺,例如可举出:聚酰胺46(聚己二酰丁二胺)、聚酰胺56(聚己二酰戊二胺)、聚酰胺66(聚己二酰己二胺)、聚酰胺410(聚癸二酰丁二胺)、聚酰胺412(聚十二烷二酰丁二胺)、聚酰胺610(聚癸二酰己二胺)、聚酰胺612(聚十二烷二酰己二胺)、聚酰胺1010(聚癸二酰癸二胺)、聚酰胺1012(聚十二烷二酰癸二胺)、聚酰胺6T(聚对苯二甲酰己二胺)、聚酰胺9T(聚对苯二甲酰壬二胺)、聚酰胺6I(聚间苯二甲酰己二胺)和它们的共聚物或混合物等,但不限于此。

[0071] 特别是,作为聚酰胺,优选将选自由聚酰胺66、聚酰胺66/6I、聚酰胺610、聚酰胺612、聚酰胺6I和聚酰胺6构成的组中的一种以上作为主要成分,更优选聚酰胺66、聚酰胺66/6I、或聚酰胺66与聚酰胺6I的混合物。

[0072] 在此,主要成分是指相对于聚合物成分整体100质量%、占超过50质量%的成分。

[0073] 聚酰胺66为通过六亚甲基二胺与己二酸的缩聚而得到的聚酰胺,耐热性、机械强度、蠕变特性优异,因此适合用作汽车、机械、电气产品的功能部件的材料或高强度纤维。

[0074] [聚酰胺树脂组合物]

[0075] 聚酰胺树脂组合物为包含上述聚酰胺以及根据需要的玻璃纤维等无机填充剂、润滑剂、作为其他添加剂的热稳定剂、阻燃剂、颜料、染料等成分的树脂组合物。

[0076] <无机填充剂>

[0077] 聚酰胺树脂组合物及其成型品可以含有无机填充剂。由此,聚酰胺树脂组合物及其成型品存在具有优异的机械强度和刚性的倾向。

[0078] 作为无机填充剂,例如可举出:玻璃纤维、碳纤维、硅酸钙纤维、钛酸钾、硼酸铝、玻璃鳞片、玻璃珠、滑石、高岭土、云母、水滑石、碳酸钙、碳酸锌、氧化锌、磷酸一氢钙、硅灰石、二氧化硅、沸石、氧化铝、勃姆石、氢氧化铝、氧化钛、氧化硅、氧化镁、硅酸钙、铝硅酸钠、硅酸镁、科琴黑、乙炔黑、炉黑、碳纳米管、石墨、黄铜、铜、银、铝、镍、铁、氟化钙、云母、蒙脱石、溶胀性氟云母、磷灰石等,但不限于此。

[0079] 这些无机填充剂可以单独使用1种,也可以组合使用2种以上。

[0080] 〈润滑剂〉

[0081] 聚酰胺树脂组合物及其成型品除了含有上述聚酰胺树脂、无机填充剂以外,还可以还含有润滑剂。由此,聚酰胺树脂组合物及其成型品存在具有优异的流动性、外观的倾向。

[0082] 〈其他添加剂〉

[0083] 聚酰胺树脂组合物及其成型品除了含有上述聚酰胺、无机填充剂、润滑剂以外,还可以还含有其他添加剂。

[0084] 作为其他添加剂,例如可举出:抗氧化剂、紫外线吸收剂、热稳定剂、防光劣化剂、增塑剂、脱模剂、成核剂、阻燃剂、着色剂、其他热塑性树脂等,但不限于此。

[0085] [成型品]

[0086] 本实施方式中使用的聚酰胺或聚酰胺树脂组合物的成型品通过公知的各种方法、例如注射成型等成型而制造。本实施方式的成型品可以为聚酰胺或聚酰胺树脂组合物的纤维。

[0087] 聚酰胺以纤维、膜等各种形态制成产品,在衣料、地毯、包装材料膜、汽车部件、工业部件等广泛的用途中每年使用200万吨以上。

[0088] 适合于化学回收利用的聚酰胺或纤维废弃物的产品中的聚酰胺比率越高,回收利用效率越高,因此优选。例如,聚酰胺66制的气囊的基布中的约90%为聚酰胺66,是最佳的。此外,也可以使用服装、袋等服饰品、户外用品、运动服等的聚酰胺66纤维。

[0089] 另外,在成型品中,包括作为非增强聚酰胺的代表性用途之一的捆扎带。

[0090] 另一方面,在面向汽车产品的部件中,通常从强度、物性的观点出发,使用玻璃纤维增强等级的聚酰胺树脂组合物,成型品中的玻璃纤维的质量比最多为30质量%~40质量%。因此,聚酰胺成分为约60质量%~约70质量%,聚酰胺废弃物的回收利用效率降低。

[0091] 从这样的观点出发,作为用于化学回收利用的聚酰胺废弃物,可举出:气囊的基布、捆扎带、地毯的绒面部分、汽车部件中玻璃纤维比率为约30质量%的散热器水箱等作为适合的废弃物。此外,与使用过的市场回收品相比,在制造工序内在工厂内产生的边角料等由于环境异物、因劣化而产生的分解产物等的影响少,因此更优选。

[0092] 如图1所示,在本实施方式中,对上述包含聚酰胺的废弃物实施前处理工序。

[0093] 在前处理工序中,对包含聚酰胺的废弃物进行选自由粉碎、清洗、异物分离构成的组中的一种以上处理,制成粗制聚酰胺。由此,得到表面积大、能够更高效地进行下一工序的解聚工序的粗制聚酰胺。在该前处理工序中,进行作为夹杂物的金属、石头、玻璃、砂等的除去。在清洗、异物分离中,例如可以加入清洗水,使用比重分离处理。但是,在包含聚酰胺的废弃物中的聚酰胺的纯度高、没有明显的夹杂物的情况下,可以简化或省略清洗、异物分

离工序。

[0094] 通过在进行前处理工序后进行后述的解聚工序,能够以高效率制成单体。

[0095] <解聚工序>

[0096] 如图1所示,在前处理工序后,进行解聚工序。

[0097] 在解聚工序中,将上述前处理工序中得到的上述粗制聚酰胺投入到密闭系统的反应器内的含有酸的水溶液中,升温至90°C以上且160°C以下的目标温度,然后在目标温度附近进行加热,将上述粗制聚酰胺所含的全部聚酰胺中的80%以上的酰胺基解聚,得到分解为二元胺和二元羧酸的反应液。

[0098] 需要说明的是,上述“目标温度附近”是指解聚合反应稳定地持续发生的温度范围。

[0099] 聚酰胺的酰胺键的断裂需要从外部供给使酰胺键断裂所需的能量,因此需要进行加热。

[0100] 加热的方法没有特别限制,例如可举出蒸汽、电加热器等,另外,通过使用微波,能够以低能量进行解聚,即使在高压环境下也能够安全地实施解聚工序。

[0101] 另外,为了促进解聚,需要添加酸。具体的酸如后所述。

[0102] 根据上述解聚工序,能够以低能量将聚酰胺、聚酰胺树脂组合物和它们的成型品以高收率制成单体,能够进行化学回收利用。

[0103] [反应器]

[0104] 在解聚工序中,使用密闭系统的反应器作为反应器。

[0105] 具体而言,由于反应系统中的水的气化、由作为原料使用的粗制聚酰胺中所含的除聚酰胺以外的有机物的分解引起的释气的产生、以及基于在包含聚酰胺的废弃物中可能作为异物含有的金属与酸的反应的氢气的产生等,反应器内的压力有可能变高,因此优选为密闭系统的耐压容器。

[0106] 在解聚工序中使用微波的情况下,为了将微波高效地照射到系统内,优选在反应器的上方设置微波发射装置(磁控管)和波导管,并且调节为在上述反应器内不是全部填满含有粗制聚酰胺的水溶液,而是具有未填充含有上述粗制聚酰胺的水溶液的未填充部分的状态。

[0107] 通过在该状态下从所述微波发射装置通过所述波导管和所述未填充部分的空间照射微波,能够均匀地照射微波,存在系统内的加热变得更均匀的倾向。

[0108] 需要说明的是,优选在上述波导管的中间存在将上述反应器和上述微波发生装置分离、允许微波透过但物理上隔断的分隔窗。

[0109] 上述分隔窗优选设计为能够耐受反应器内的内压升高。具体而言,分隔窗优选为石英玻璃。

[0110] 另外,从防止因急剧的气体产生而导致内压异常升高、反应器破损的观点出发,上述反应器优选具有始终监测内压并在高于基准压力的情况下进行排气的设备。

[0111] [溶剂]

[0112] 在解聚工序中,使用含有酸的水溶液。即,作为溶剂,使用水。这是因为,通过解聚而生成的二元胺、二元羧酸以及它们的衍生物等为水溶性,在后续工序中的除去来自回收聚酰胺的杂质时,容易物理上除去不溶于水的成分、例如玻璃纤维等无机填料、炭黑、颜料、

添加剂等。但是,只要能够构建在后续工序中除去来自回收聚酰胺的杂质的适当的工艺,则也可以并用乙二醇、甲醇等有机溶剂。另外,在解聚工序中,未必需要粗制聚酰胺、即包含聚酰胺的废弃物以聚合物的形式完全溶解于溶剂中,只要在部分溶解的同时在解聚工序中分解为单体即可。在解聚工序时,粗制聚酰胺不需要以聚合物的形式完全溶解于溶剂中,因此也具有解聚工序中的增稠小、能够将大量的粗制聚酰胺投入到溶剂中的优点。

[0113] [无机盐]

[0114] 在解聚工序中,出于提高粗制聚酰胺、即包含聚酰胺的废弃物在水中的溶解性的目的,可以在水溶液中添加无机盐。通过使用含有无机盐的水溶液,具有减弱聚酰胺的聚合物链间的氢键从而溶解性进一步提高的倾向。

[0115] 无机盐是仅由无机成分构成的盐的统称,例如可举出:作为将酸的氢原子置换为金属离子而得到的化合物的金属盐。

[0116] 作为上述金属盐,例如,从适合于解聚的观点出发,可举出:钙、锌、锂、铬、铁、钴的卤化物,具体而言,可举出:氯化钙、氯化锌、溴化锌、溴化铬、溴化铁、氯化锂、溴化锂、氯化钴等,但不限于此。从获取性、安全的观点出发,优选氯化钙、氯化锌、氯化锂。

[0117] [酸]

[0118] 在所述解聚工序中,将粗制聚酰胺投入到含有酸的水溶液中。

[0119] 认为酸作为聚酰胺的水解的催化剂发挥作用。

[0120] 作为酸,例如可举出:甲磺酸、三氟甲磺酸、对甲苯磺酸、三氟乙酸等有机酸;盐酸、硫酸、硝酸、磷酸等无机酸;Sc(OTf)₃、Yb(OTf)₃、Nb₂O₅、CeO₂等路易斯酸等,但不限于此。它们可以单独使用1种,也可以组合使用多种,但为了在解聚时得到高解聚率,优选pKa为0以下的酸。

[0121] 另外,从反应效率的观点、减少杂质的观点以及削减难以再生的废弃物的观点出发,上述酸优选为盐酸。

[0122] 在解聚工序中使用的酸的量(放出的质子的摩尔数)优选相对于聚酰胺中的酰胺基的摩尔数过量。另一方面,当使用大幅过量的酸时,在解聚工序中投入的聚酰胺量必然相对变少,因此从生产率的观点出发,优选酸的量不过多。特别是,通过增加酸的量而系统内的水的量增加,因此后续工序的二元胺的纯化时的水的除去工序的负荷变高,导致成本增加和GHG排放量的增加,另外,当使用大幅过量的酸时,在解聚工序后的中和工序中生成大量的盐,导致盐的处理工艺的负荷、成本增加。从上述观点出发,也优选酸的量不过多。

[0123] 从上述观点出发,粗制聚酰胺中的酰胺基与酸的质子的摩尔数之比优选为粗制聚酰胺的酰胺基:酸的质子=1:1~1:5.5,更优选为1:1~1:3,进一步优选为1:1.15~1:2。

[0124] 关于解聚工序中的上述水溶液中的酸的浓度,基于阿仑尼乌斯公式进行分析的结果是,随着盐酸浓度的升高,活化能E_a减少,成为反应更容易进行的方向,但同时伴随水分子减少,频率因子A减小,反应难以进行。因此,盐酸浓度存在最佳范围,优选为5质量%以上,优选为25质量%以下。

[0125] 更优选为10质量%~25质量%,进一步优选为12质量%~22质量%。

[0126] [升温]

[0127] 在所述解聚工序中,将所述粗制聚酰胺投入到含有酸的水溶液中,升温至90℃以上且160℃以下的目标温度。

[0128] 从使升温时的投入能量与达到规定温度后保持规定温度所需的能量的平衡良好、使设备效率最佳化的观点出发,上述升温时的升温速度优选为25°C/分钟以下,更优选为20°C/分钟以下,进一步优选为15°C/分钟以下。

[0129] 另外,从防止由于粗制聚酰胺、即包含聚酰胺的废弃物中所含的除聚酰胺以外的有机物的分解而导致的释气产生、或者防止由于可能作为异物含有的金属与酸反应而得到的氢气的产生等急剧的气体产生而导致内压异常上升、由此反应器破损的观点出发,升温速度也优选如上述的数值范围那样设定为一定值以下。假如在内压异常上升时,在微波加热的情况下,如果停止电力供给,则立即停止加热,因此从安全方面的观点出发,也优选使用微波。

[0130] 另外,从缩短解聚工序的时间的观点出发,上述加热时的升温速度优选为1°C/分钟以上,更优选为2°C/分钟以上,进一步优选为3°C/分钟以上。

[0131] 从抑制副反应的观点和反应器的耐腐蚀性的观点出发,目标温度设定为90°C以上且160°C以下,优选为95°C~150°C,更优选为100°C~145°C,进一步优选为110°C~140°C。

[0132] 从缩短加热时间和削减GHG的效果的观点出发,用于升温的加热方法优选使用微波。另外,也可以使用蒸汽、电热加热器等公知的方法中的任一种。这些方法可以仅使用一种,也可以并用两种以上。

[0133] [加热]

[0134] 在上述解聚工序中,如上所述升温至目标温度后,在目标温度附近进行加热。

[0135] 目标温度附近是指加热时的系统内的温度与目标温度的温度差在10°C以内,加热时优选为90°C以上且160°C以下,更优选为95°C~150°C,进一步优选为100°C~145°C,进一步更优选为110°C~140°C。

[0136] 加热方法可以应用蒸汽、电热加热器等公知的方法中的任一种,从缩短加热时间和削减GHG的效果的观点出发,优选使用微波的方法。

[0137] [微波照射]

[0138] 作为上述加热时的微波的照射输出功率,适当选择能够加热至上述温度的输出功率即可。作为上述照射输出功率的上限,没有特别限制。

[0139] 作为微波的频率,没有特别限制,例如优选设定为0.8GHz~6GHz。从更容易使微波到达解聚工序的系统内的观点出发,上述频率更优选为0.8GHz~2.5GHz,进一步优选为0.8GHz~1.5GHz,进一步更优选为0.8GHz~1GHz,更进一步优选为0.9GHz~0.95GHz。

[0140] [耐腐蚀性]

[0141] 在解聚工序中,作为反应器,优选使用腐蚀的程度小、具有工业上的实用性的反应器。具体而言,优选使用具有搪玻璃、锆和钽等材质的内表面的反应器。耐腐蚀性例如可以根据“Properties of Tantalum for Applications in the Chemical Process Industry:F.J.Hunkeler (USA) ASTM STP849, 1984, P28-49”中记载的数据来判断。

[0142] [解聚工序中的聚酰胺的解聚率]

[0143] 在解聚工序中,在本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法中,从实现高回收率的观点出发,将粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中的80%以上的酰胺基解聚。

[0144] 另一方面,从分解产物的回收的观点出发,作为分解产物的二元羧酸、二元胺以及它们的衍生物在粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中为80质量%以上。

[0145] 聚酰胺的残留率以粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中的酰胺基计优选为10%以下,更优选为7%以下,进一步优选为5%以下,更进一步优选为1%以下。

[0146] 关于解聚率,在粗制聚酰胺中所含的全部聚酰胺中,优选将85%以上的酰胺基解聚,更优选为90%以上,进一步优选为95%以上。

[0147] 上述聚酰胺的解聚率、分解产物的量和聚酰胺的残留率可以通过调节酸的浓度、反应时间和温度而控制在上述数值范围内。

[0148] <分离工序>

[0149] 如图1所示,在本实施方式中,在上述解聚工序之后进行分离工序。

[0150] 在分离工序中,从通过上述解聚工序得到的反应液中,在上述二元羧酸和/或上述二元羧酸的衍生物的一部分或全部量溶解于上述反应液中的状态下,将除了上述二元胺和上述二元胺的衍生物以及上述二元羧酸和上述二元羧酸的衍生物以外的成分作为不溶物除去,得到上述二元胺和上述二元胺的衍生物以及上述二元羧酸和二元羧酸的衍生物。

[0151] 在包含聚酰胺的废弃物和在前处理工序中得到的粗制聚酰胺中,有时含有玻璃纤维、碳纤维、其他无机填充剂、具有拒水功能的各种涂布剂、砂等来自污垢的杂质。它们作为不溶于解聚工序后的反应液中的固形物而残留,因此在分离工序中除去它们的大部分。分离方法没有特别限制,例如可举出:不溶物的沉降分离、离心分离、过滤等。

[0152] 作为具体的将除了二元胺和上述二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物以外的成分分离的方法,例如可以根据要除去的对象物使用利用过滤器的过滤、使用离子交换膜、离子交换树脂等的方法等公知的方法,但通常在包含聚酰胺的废弃物中含有金属、玻璃、玻璃纤维、砂等,因此从工艺的效率化、节能的观点出发,优选在解聚工序之后反应液的温度高的期间通过热过滤等除去这些异物。热过滤的温度优选为二元胺和上述二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物不析出的温度。因此,优选为55°C以上,更优选为60°C以上,进一步优选为65°C以上。

[0153] 在本实施方式中,为了提高二元胺和二元羧酸的回收率,在分离工序中,优选在上述解聚工序中得到的反应液中二元羧酸和/或二元羧酸的衍生物的一部分或全部量以及上述二元胺和上述二元胺的衍生物的一部分或全部量溶解于上述反应液中的状态下、例如溶解于上述反应液中的温度范围内分离不溶物,更优选在全部量溶解的状态下分离不溶物。

[0154] 需要说明的是,在分离工序中,不一定需要除去全部量的不溶物,也可以在后述的进行二元胺和二元羧酸的分离、纯化的纯化工序中,将少量残留的固形物再次除去。

[0155] 在本实施方式中,也优选在后述的纯化工序中与从反应液中析出的二元羧酸同时除去不溶的固形物。在该情况下,也可以在后续工序中,从二元羧酸和不溶的固形物的混合物中选择性地使二元羧酸全部溶解于溶剂中,从该溶液中仅分离不溶物,从而除去固形物。

[0156] <纯化工序>

[0157] 如图1所示,在本实施方式中,在分离工序后进行纯化工序。

[0158] 在纯化工序中,从通过上述分离工序得到的二元胺和二元胺的衍生物以及二元羧酸和二元羧酸的衍生物中分别单独分离、纯化二元胺和二元羧酸。

[0159] 在分别单独分离、纯化二元胺、二元羧酸的纯化工序中,可以使用公知的方法,没有特别限制,例如可举出下述方法。

[0160] [二元胺的分离和纯化工序]

[0161] 在纯化工序中的二元胺的分离和纯化方法中,二元胺在上述分离工序后的液体中以与二元羧酸(例如己二酸)或酸(例如盐酸)的二元胺盐的形式溶解。作为从含有二元胺盐的溶液中分离出二元胺的方法,可举出:中和处理。通过将pH调节至7~14的范围内,能够从二元胺盐中游离出二元胺。中和处理中使用的碱只要比作为目标物分离的二元胺的pKa大即可,作为上述碱,例如在工业上通常使用氢氧化钠、氢氧化钙、氢氧化钾等。

[0162] 作为将游离出的二元胺纯化至用于聚酰胺的聚合的纯度的方法,例如可举出:利用蒸馏的纯化。利用蒸馏的纯化也能够除去粗制聚酰胺中所含的残渣。在上述分离工序后的反应液中含有具有羧酸的化合物的情况下,在蒸馏的加热中二元胺与羧酸聚合,导致二元胺的收率降低、装置上的结垢。因此,优选在蒸馏前通过析晶、利用活性炭或离子交换树脂的物理吸附、膜分离等方法除去羧酸。

[0163] 此外,作为其他二元胺的纯化方法,可举出:利用形成有机相的溶剂的提取、利用膜分离的方法等。

[0164] [二元羧酸的分离和纯化工序]

[0165] 在纯化工序中的二元羧酸的分离和纯化方法中,优选在上述分离工序后进行利用析晶的纯化。

[0166] 作为利用析晶的纯化,例如可举出如下方法:使二元羧酸从在上述分离工序中得到的反应液中沉淀,通过重结晶进行析晶,通过固液分离得到粗二元羧酸晶体,然后将所得到的粗二元羧酸晶体加入到纯水中并使其溶解,进行析晶和固液分离,并进行干燥,由此得到纯化二元羧酸。

[0167] 在析晶时,可以对溶液进行搅拌或加热而使粗二元羧酸晶体溶解,也可以使其熟化适当的时间而进行晶体生长。干燥的条件只要在二元羧酸的熔点以下选择适当的条件即可。

[0168] 在上述分离工序中得到的二元羧酸与通过通常的制法制作的二元羧酸不同,来自添加剂、颜料的金属化合物、有机化合物作为杂质残留。这些杂质成为二元羧酸的着色原因、作为再次聚合成聚酰胺时的阻聚剂起作用,因此优选通过该分离和纯化工序中的析晶除去这些杂质。例如可举出:对通过析晶得到的二元羧酸应用利用硝酸、硫酸、盐酸等无机酸的清洗、利用离子交换树脂或活性炭的物理吸附、膜分离等方法作为适合的方法。

[0169] 对于以这样的方式纯化后的二元羧酸,可以将残留的水干燥而以二元羧酸晶体的形式回收,或者不干燥而与二元胺混合,作为二元羧酸-二元胺盐利用。

[0170] 需要说明的是,在本实施方式中,如图1所示,优选从在分离工序中得到的反应液中首先分离出二元羧酸,然后在进行残留催化剂处理后分离出二元胺,分别对上述二元羧酸和二元胺进行纯化。

[0171] [Si元素的含量]

[0172] 在上述纯化工序中,从在使二元羧酸和二元胺聚合而制造聚酰胺时聚酰胺的粘度适当、使聚合稳定化的观点、以及使所得到的聚酰胺的可处理性良好的观点出发,相对于上述二元羧酸的总量,优选将Si元素的含量调节为1质量ppm以上。另外,从防止使二元羧酸与二元胺聚合而制造聚酰胺时的聚合抑制的观点出发,优选将Si元素的含量调节为200质量ppm以下。

[0173] Si元素的含量更优选为1质量ppm ~ 150质量ppm,进一步优选为1质量ppm ~ 120质

量ppm,进一步更优选为1质量ppm~100质量ppm。

[0174] Si元素来自废聚酰胺,通过调节纯化工序,能够控制在上述数值范围内。

[0175] [聚酰胺的回收利用方法]

[0176] 在本实施方式的聚酰胺的回收利用方法中,如图1所示,具有将通过上述本实施方式的二元胺和二元羧酸的制造方法得到的二元胺和二元羧酸聚合而得到聚酰胺的聚合工序。由此,能够回收利用聚酰胺。关于聚合工序,可以使用公知的方法,没有特别限制,例如可举出下述方法。

[0177] (聚合工序)

[0178] 在聚合工序中,通常经常使用如下方法:对二元羧酸-二元胺盐、或二元羧酸与二元胺的混合物的水溶液或它们的水悬浮液进行加热,在保持熔融状态的状态下进行聚合(以下,也称为“热熔融聚合法”),但不限于此,可以通过固相聚合法、溶液法等公知的方法进行聚合。

[0179] 作为使用纯化后的二元胺和二元羧酸的聚酰胺的具体的制造方法,例如可举出以下例示的各种方法。

[0180] (1)对二元羧酸-二元胺盐、或二元羧酸与二元胺的混合物的水溶液或它们的水悬浮液进行加热,在保持熔融状态的状态下进行聚合的方法(以下,也称为“热熔融聚合法”)。

[0181] (2)在将通过热熔融聚合法得到的聚酰胺在熔点以下的温度下保持固体状态的状态下使聚合度升高的方法(以下,也称为“热熔融聚合·固相聚合法”)。

[0182] (3)在保持固体状态的状态下使二元羧酸-二元胺盐或二元羧酸与二元胺的混合物聚合的方法(以下,也称为“固相聚合法”)。

[0183] (4)使用与二元羧酸等价的二元羧酸酰卤成分和二元胺成分进行聚合的方法(以下,也称为“溶液法”)。

[0184] 其中,优选包含热熔融聚合法的制造方法,在通过热熔融聚合法制造聚酰胺时,优选保持熔融状态直至聚合结束。为了保持熔融状态,需要在适合于聚酰胺组成的聚合条件下进行制造。例如可举出:将热熔融聚合法中的聚合压力控制为 $14\text{kg}/\text{cm}^2 \sim 25\text{kg}/\text{cm}^2$ (表压),在持续加热的同时,用30分钟以上进行降压直至槽内的压力达到大气压(表压为 $0\text{kg}/\text{cm}^2$)的方法等。

[0185] 作为聚酰胺的聚合方式,没有特别限制,可以是间歇式,也可以是连续式。

[0186] 作为在聚酰胺的制造中使用的聚合装置,没有特别限制,可以使用公知的装置,例如可举出:高压釜型反应器、转鼓型反应器和捏合机等挤出机型反应器等。

[0187] 以下,作为聚酰胺的制造方法,具体地示出通过间歇式的热熔融聚合法制造聚酰胺的方法,但聚酰胺的制造方法不限于此。

[0188] 首先,例如,将含有约40质量%~约60质量%的聚酰胺的原料成分(二元羧酸、二元胺和根据需要的内酰胺和/或氨基羧酸)的水溶液在以 $110^\circ\text{C} \sim 180^\circ\text{C}$ 的温度和约 $0.035\text{MPa} \sim 0.6\text{MPa}$ (表压)的压力操作的浓缩槽中浓缩至约65质量%~约90质量%而得到浓缩溶液。

[0189] 接着,将所得到的浓缩溶液转移至高压釜中,继续加热直至该高压釜中的压力达到约 $1.2\text{MPa} \sim 2.2\text{MPa}$ (表压)。

[0190] 然后,在高压釜中,在抽出水和/或气体成分的同时将压力保持为约 $1.2\text{MPa} \sim 2.2\text{MPa}$ (表压),在温度达到约 $220^\circ\text{C} \sim 260^\circ\text{C}$ 的时刻,降压至大气压(表压为 0MPa)。

[0191] 将高压釜内的压力降压至大气压后,根据需要进行减压,由此能够有效地除去副产的水。

[0192] 然后,利用氮气等非活性气体对高压釜进行加压,从高压釜中将聚酰胺熔融物以线料的形式挤出。将挤出的线料冷却、切割,由此得到聚酰胺的颗粒。

[0193] 对于通过上述聚酰胺的回收利用方法得到的聚酰胺,从在添加添加剂并进行熔融混炼时粘度不会变得过高、使熔融混炼物的可处理性良好的观点出发,相对于上述聚酰胺的总量,优选将Si元素的含量调节为1质量ppm以上。另外,从抑制聚酰胺的分子量降低的观点出发,优选将Si元素的含量调节为100质量ppm以下。

[0194] 更优选为1质量ppm ~ 50质量ppm,进一步优选为1质量ppm ~ 30质量ppm。

[0195] 在通过上述聚合工序得到的聚酰胺中,如图1所示,可以根据所期望的物性配合各种添加剂。通过对该聚酰胺进行熔融混炼,最终得到目标回收利用的聚酰胺。

[0196] 实施例

[0197] 以下,列举具体的实施例、比较例对本发明更详细地进行说明,但本发明并不受以下的实施例和比较例任何限定。

[0198] 使用下述原料等通过下述工序在实施例和比较例中得到了纯化单体和聚合物,并通过下述方法进行了评价。

[0199] [用于化学回收利用的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物、包含聚酰胺的废弃物]

[0200] (聚酰胺)

[0201] A:聚酰胺66(旭化成株式会社制造,型号:LEONA 1300)

[0202] (聚酰胺树脂组合物)

[0203] B:聚酰胺66树脂组合物(旭化成株式会社制造,型号:LEONA 14G33,玻璃纤维比率为33%)

[0204] 在后述的实施例和比较例中,主要从边角料利用、库存回收利用的观点出发,这些聚酰胺、聚酰胺树脂组合物也与下述废弃物同样地作为“包含聚酰胺的废弃物”和“粗制聚酰胺”使用。

[0205] (聚酰胺树脂组合物的成型品的废弃物)

[0206] 从废弃的汽车回收散热器水箱的盖。

[0207] 刻印有>PA66+GF30<,以聚酰胺66作为主要成分并且含有30质量%的玻璃纤维。

[0208] (聚酰胺纤维的布状的废弃物)

[0209] 从废弃的汽车回收气囊。

[0210] 压印有PA66,以聚酰胺66作为主要成分。

[0211] 需要说明的是,使用进行了着色的气囊(有硅涂层)、素色的(无硅涂层)这两者。

[0212] [将包含聚酰胺的废弃物粉碎而制作粗制聚酰胺的前处理工序]

[0213] (聚酰胺树脂组合物的成型品的粉碎)

[0214] 使用日本CIM制造的粉碎机“PFS-40”将聚酰胺树脂组合物的成型品粉碎。粉碎后,成为长度3mm~6mm的不规则形状的树脂片。

[0215] (聚酰胺纤维的布状的废弃物(气囊)的粉碎)

[0216] 将气囊边角料、废气囊切碎成适当的大小。

[0217] 该切碎尺寸优选一边的长度为约1cm~约10cm的大小,但根据使用的设备、处理量

而不同,因此对气囊边角料、废气囊的切碎尺寸没有特别限制。

[0218] (聚酰胺66、聚酰胺66树脂组合物的处理)

[0219] 关于上述聚酰胺66(旭化成株式会社制造、型号:LEONA 1300)、聚酰胺66树脂组合物(旭化成株式会社制造、型号:LEONA 14G33、玻璃纤维比率为33%),在颗粒的状态下作为粗制聚酰胺使用。

[0220] [在解聚工序中使用的溶剂]

[0221] (酸)

[0222] 使用以下的无机酸、有机酸作为酸。

[0223] 盐酸(特级·纯度35%~37%)关东化学株式会社制造

[0224] 硫酸(特级·纯度>96%)关东化学株式会社制造

[0225] 磷酸(特级·纯度85%)林纯药工业株式会社制造

[0226] 甲磺酸 TCI制造

[0227] 对甲苯磺酸一水合物 TCI制造

[0228] [在分离和纯化二元胺的纯化工序中使用的碱]

[0229] (碱)

[0230] 作为在纯化工序中用于中和酸的碱,使用下述氢氧化钠。

[0231] 氢氧化钠 TCI制造

[0232] [在解聚工序中使用的样品液的制作]

[0233] 在20mL的玻璃制耐压试验管(安东帕公司制造的Reaction Vial G30)中,按照下述表1~表3称量无机酸或有机酸、水、聚酰胺、聚酰胺树脂组合物、粗制聚酰胺。

[0234] 需要说明的是,在聚酰胺树脂组合物的情况下,将除去无机填料的质量后的树脂分量作为聚酰胺量,与其他体系和聚酰胺量一致。

[0235] 在表1~表3中示出了各实施例、比较例中使用的样品液1~样品液18的组成。

[0236] [表1]

[0237]

		附注	样品液 1	样品液 2	样品液 3	样品液 4	样品液 5	样品液 6
无机酸	盐酸 (g)	pKA=-8.0	4.8	1.8	1.4	1.2	-	-
	硫酸 (g)	pKA=-3.0	-	-	-	-	3.5	-
	磷酸 (g)	pKA=2.12	-	-	-	-	-	2.3
	己二酸 (g)	pKA=4.42	-	-	-	-	-	-
有机酸	甲磺酸 (g)	pKA=-2.6	-	-	-	-	-	-
	对甲苯磺酸 (g)	pKA=-2.8	-	-	-	-	-	-
水 (g)			8.9	8.9	8.9	8.9	8.2	8.8
酸浓度 (质量%)		酸/(酸+水)	35	17	14	12	30	21
聚酰胺	LEONA 1300 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 100%	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12	1.12
	LEONA 14G33 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 67%	-	-	-	-	-	-
	市场回收散热器水箱 粉碎品 (g)	聚酰胺比率为 70%	-	-	-	-	-	-
	气囊 (有硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 95%	-	-	-	-	-	-
	气囊 (无硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 100%	-	-	-	-	-	-

[0238]

[表2]

		附注	样品液 7	样品液 8	样品液 9	样品液 10	样品液 11	样品液 12
无机酸	盐酸 (g)	pKA=-8.0	-	-	-	1.8	1.8	1.8
	硫酸 (g)	pKA=-3.0	-	-	-	-	-	-
	磷酸 (g)	pKA=2.12	-	-	-	-	-	-
	己二酸 (g)	pKA=4.42	3.0	-	-	-	-	-
有机酸	甲磺酸 (g)	pKA=-2.6	-	2.5	-	-	-	-
	对甲苯磺酸 (g)	pKA=-2.8	-	-	4.7	-	-	-
水 (g)			7.0	8.3	8.3	8.9	8.9	8.9
酸浓度 (质量%)		酸/(酸+水)	30	23	36	17	17	17
聚酰胺	LEONA 1300 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 100%	1.12	1.12	1.12	-	-	-
	LEONA 14G33 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 67%	-	-	-	1.67	-	-
	市场回收散热器水箱 粉碎品 (g)	聚酰胺比率为 70%	-	-	-	-	1.6	-
	气囊 (有硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 95%	-	-	-	-	-	1.18
	气囊 (无硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 100%	-	-	-	-	-	-

[0239]

[0240]

[表3]

		附注	样品液 13	样品液 14	样品液 15	样品液 16	样品液 17	样品液 18
无机酸	盐酸 (g)	pKA=-8.0	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	硫酸 (g)	pKA=-3.0	-	-	-	-	-	-
	磷酸 (g)	pKA=2.12	-	-	-	-	-	-
	己二酸 (g)	pKA=4.42	-	-	-	-	-	-
有机酸	甲磺酸 (g)	pKA=-2.6	-	-	-	-	-	-
	对甲苯磺酸 (g)	pKA=-2.8	-	-	-	-	-	-
	水 (g)		8.9	8.9	8.9	8.9	8.9	8.9
	酸浓度 (质量%)	酸/ (酸+水)	17	17	17	17	17	17
[0241]								
聚酰胺	LEONA 1300 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 100%	-	2.5	3	3.5	4	4.5
	LEONA 14G33 颗粒 (g)	聚酰胺比率为 67%	-	-	-	-	-	-
	市场回收散热器水箱粉碎品 (g)	聚酰胺比率为 70%	-	-	-	-	-	-
	气囊 (有硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 95%	-	-	-	-	-	-
	气囊 (无硅涂层) 切碎品 (g)	聚酰胺比率为 100%	1.12	-	-	-	-	-

[0242] [实施例1~实施例37][比较例1~比较例16]

[0243] 使用表1~表3中所示的各样品液1~样品液18,在表4~表8、表10的条件下实施了解聚工序。

[0244] 在表9中示出了纯化后的六亚甲基二胺和己二酸的分析结果以及聚合后的聚酰胺66的分析结果。

[0245] [解聚工序]

[0246] <微波加热>

[0247] 向耐压试验管中投入搅拌子、规定量的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物、粗制聚酰胺,以成为所期望的质量%的方式加入37%盐酸、蒸馏水,使用微波合成反应器(安东帕公司制造的Monowave450)在规定温度下搅拌所期望的时间。需要说明的是,直到规定温度为止的升温工艺固定在升温时间16分钟,搅拌子的转速设定为600rpm。

[0248] 在规定温度下进行所期望的时间的解聚,然后在装置内自然冷却,在下降至70°C的阶段取出耐压试验管。

[0249] 需要说明的是,在实施例28~实施例32中所示的用于聚合用的单体获取的规模扩大时,使用Milestone General株式会社的StartSYNTH,在以下的条件下进行了解聚。

[0250] 向耐压容器中投入搅拌子、30g的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物、粗制聚酰胺,以成为11%盐酸的方式加入37%盐酸、蒸馏水,在140°C下搅拌1小时。需要说明的是,直到规定温度为止的升温工艺固定在升温时间20分钟,进行解聚,然后在装置内自然冷却,在下降至80°C的阶段取出耐压容器。

[0251] 此外,在实施例28~实施例32中,通过以下的方法计算出在纯化后实际回收的己二酸和六亚甲基二胺的实际回收率。计算投入的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物和粗制聚酰胺中的纯聚酰胺成分的质量,将纯聚酰胺成分100%解聚、在解聚后不发生二次反应的情况下生成100%二元胺和二元羧酸、并且没有纯化时的物理损失地100%回收的理论上的最大回收质量设为100%,将实际回收的己二酸、六亚甲基二胺的质量相对于理论上的最大回收质量

的比率作为实际回收率(%)。

[0252] <通常加热>

[0253] 向PTFE制的耐压容器(东荣株式会社制造的微波·材料分解容器、温度测定类型)中投入搅拌子、规定量的聚酰胺、聚酰胺树脂组合物、粗制聚酰胺,以成为所期望的质量%的方式加入37%盐酸、蒸馏水,使用油浴在规定的温度下搅拌所期望的时间。

[0254] 需要说明的是,解聚的时间是从内部温度达到规定温度起的时间,各个例子的利用油浴的升温时间示于表4、表10中。

[0255] 在微波加热和通常加热中,将解聚时间固定为1小时,将使解聚温度变化的结果示于表4中。

[0256] 另外,将在微波加热和通常加热中使解聚时间和解聚温度变化的结果示于表5中。

[0257] <解聚率的测定>

[0258] [相对于解聚工序前的聚酰胺的六亚甲基二胺(HMD)及其衍生物量的评价以及相对于解聚工序前的聚酰胺的己二酸(ADA)及其衍生物量的评价]

[0259] 对解聚工序后的反应液进行取样,利用NMR法进行测定,计算出聚酰胺的解聚率(%)。

[0260] 将实施例和比较例中得到的水解后的溶液加入到直径5mm的NMR管中,然后将利用苯d-6充满测定部的NMR用特殊试样管N-502B(日本精密科学株式会社)插入上述直径5mm的NMR试管内,使用日本电子株式会社制造的NMR装置(ECZ-500),以1H作为观测核,在测定温度25°C、累积次数1024次的条件下进行了测定。

[0261] 由六亚甲基二胺和酰胺键的积分值计算出(六亚甲基二胺的积分值)/(六亚甲基二胺的积分值+酰胺键的积分值),将其作为聚酰胺的解聚率。

[0262] [分离工序]

[0263] 将解聚工序后的溶液加热,在85°C的状态下进行热过滤,由此除去作为不溶物的固形物(包含玻璃纤维、硅涂层、金属片等)。

[0264] 接着,将滤液冷却至常温,由此二元羧酸以晶体的形式析出。通过进行过滤而将二元羧酸晶体和滤液分离。

[0265] [纯化工序]

[0266] (二元羧酸的纯化)

[0267] 将在上述分离工序中得到的二元羧酸晶体溶解于晶体的质量以上的水中,加热至80°C,由此使其溶解于水中,溶解后通过静置而进行冷却,将二元羧酸重结晶。通过过滤而回收析出的二元羧酸晶体。

[0268] (二元胺的纯化)

[0269] 向上述分离工序中得到的滤液中缓慢添加氢氧化钠,添加相对于盐酸为等摩尔以上的氢氧化钠,确认到盐析出。使用Kugelrohr对中和后的反应液进行蒸馏。在100°C、300mbar下加热后,缓慢升温和减压至110°C、160mbar,保持3小时,进一步升温和减压至140°C、80mbar,保持约1小时,最终回收目标二元胺。

[0270] (单体的分析)

[0271] 测定纯化后的二元胺和二元羧酸的NMR,确认了其为目标物。

[0272] 此外,通过ICP-AES半定量法确认了微量的杂质。需要说明的是,作为分析装置,使

用了ICP发射光谱分析装置、日立(SII)制造的SPS3520UV-DD。

[0273] [聚酰胺的聚合方法]

[0274] 通过“热熔融聚合法”如下实施了聚酰胺的聚合反应。

[0275] 将以上述方式回收的己二酸和六亚甲基二胺的等摩尔盐150g溶解于蒸馏水150g中,制作原料单体的等摩尔50质量%均匀水溶液。将该水溶液投入到内部容积0.5L的高压釜中,进行氮气置换。

[0276] 在110°C~150°C的温度下搅拌的同时,缓慢地抽出水蒸气而浓缩至溶液浓度为70质量%。然后,将内部温度升温至220°C。此时,高压釜升压至1.8MPa。保持该状态1小时,直至内部温度达到245°C,在缓慢地抽出水蒸气而将压力保持在1.8MPa的同时反应1小时。

[0277] 接着,用1小时将压力降低。

[0278] 然后,将高压釜内利用真空装置在650托(86.66kPa)的减压下保持10分钟。此时,聚合的最终内部温度为265°C。

[0279] 然后,利用氮气进行加压,从下部喷丝口(喷嘴)制成线料状,进行水冷、切割,以颗粒状排出,在100°C、氮气气氛下干燥12小时,从而得到了聚酰胺。 $M_w=35000$ 、 $M_w/M_n=2.0$ 。

[0280] (聚酰胺的分析)

[0281] 测定所得到的聚酰胺的NMR,确认了其聚酰胺66。

[0282] 通过ICP-AES半定量法确认了微量的杂质。作为分析装置,使用了ICP发射光谱分析装置、日立(SII)制造的SPS3520UV-DD。

[0283] [耐腐蚀性的评价]

[0284] 耐腐蚀性根据“Properties of Tantalum for Applications in the Chemical Process Industry: F.J.Hunkeler (USA) ASTM STP849, 1984, P28-49”中记载的盐酸浓度和温度的图中的锆的例子进行了评价。

[0285] 腐蚀超过5mpy(5密耳/年)的线时评价为×,在5mpy的线附近时评价为△,向下远离5mpy的线时评价为○、◎。

[0286] [表4]

[0287]

	比较例 1	比较例 2	比较例 3	比较例 4	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
样品液	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
加热方法	微波	油浴	微波	微波	微波	微波	油浴	微波	微波	油浴	微波	油浴
升温时间 (小时)	0.27	0.18	0.27	0.27	0.27	0.27	0.55	0.27	0.27	0.55	0.27	0.58
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
解聚温度 (℃)	100	100	105	110	115	120	120	130	140	140	160	160
解聚率 (%)	37	29	48	62	80	88	86	98	100	100	100	100
耐腐蚀性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○	○

[0288]

[表5]

	比较例 1	比较例 5	比较例 6	比较例 4	比较例 7	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	实施例 13	实施例 14	实施例 2	实施例 15	实施例 16	实施例 17
样品液	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17	17
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
加热方法	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波
解聚时间 (小时)	1	2	3	1	2	4	6	2.5	3	4	6	1	2	3	0.5
解聚温度 (℃)	100	100	100	110	110	100	100	110	110	110	110	120	120	120	160
解聚率 (%)	37	52	70	62	75	80	91	80	86	92	98	88	97	100	100
耐腐蚀性	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	○

[0289]

[0290]

[表6]

[0291]

	比较例 8	比较例 9	实施例 18	实施例 19	实施例 20
样品液	样品液 7	样品液 6	样品液 5	样品液 8	样品液 9
酸	己二酸	磷酸	硫酸	甲磺酸	对甲苯磺酸
酸浓度 (质量%)	30	21	30	23	36
pKa	4.42	2.12	-3.0	-2.6	-2.8
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
加热方法	微波	微波	微波	微波	微波
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1
解聚温度 (°C)	140	140	140	140	140
解聚率 (%)	0	- (不溶解)	100	100	100
耐腐蚀性	◎	◎	◎	◎	◎

[0292]

[表7]

	比较例 10	比较例 11	比较例 12	比较例 1	比较例 3	比较例 4	比较例 13	比较例 14	比较例 15	比较例 16
样品液	样品液 1	样品液 1	样品液 1	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 3	样品液 3	样品液 4	样品液 4
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	35	35	35	17	17	17	14	14	12	12
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
加热方法	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
解聚温度 (°C)	100	120	130	100	105	110	100	110	100	115
解聚率 (%)	18	56	72	37	48	62	36	60	37	66
耐腐蚀性	○	○	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0294]

[表8]

[0295]

	实施例 21	实施例 22	实施例 1	实施例 2	实施例 4	实施例 5	实施例 23	实施例 24	实施例 25	实施例 26	实施例 27
样品液	样品液 1	样品液 1	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 2	样品液 3	样品液 3	样品液 4	样品液 4	样品液 4
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	35	35	17	17	17	17	14	14	12	12	12
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
加热方法	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波	微波
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
解聚温度 (°C)	140	160	115	120	130	140	120	140	120	130	140
解聚率 (%)	94	100	80	88	98	100	90	100	88	98	100
耐腐蚀性	△	△	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0296]

[表9]

	实施例 28	实施例 29	实施例 30	实施例 31	实施例 32
样品液	样品液 2	样品液 10	样品液 11	样品液 12	样品液 13
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	17	17	17	17	17
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 14G33	散热器水箱	气囊 (有 Si)	气囊 (无 Si)
加热方法	微波	微波	微波	微波	微波
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1
解聚温度 (°C)	140	140	140	140	140
解聚率 (%)	100	100	100	100	100
ADA 纯度 (%)	>99	>99	>99	>99	>99
Si 含量 (ppm)	<5.0	110	54	100	89
ADA 实际回收率 (%)	86	84	82	85	86
HMD 纯度 (%)	>99	>99	>99	>99	>99
Si 含量 (ppm)	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0	<5.0
HMD 实际回收率 (%)	89	88	87	88	89
聚酰胺重合	能	能	能	能	能
Si 含量 (ppm)	<5.0	50	30	45	35

[0298]

[表10]

[0299]

	实施例 5	实施例 33	实施例 34	实施例 35	实施例 36	实施例 37
样品液	样品液 2	样品液 14	样品液 15	样品液 16	样品液 17	样品液 18
酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸	盐酸
酸浓度 (质量%)	17	17	17	17	17	17
pKa	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0	-8.0
聚酰胺	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300	LEONA 1300
聚酰胺量 (g)	1.12	2.5	3	3.5	4	4.5
盐酸的质子/酰胺基 (摩尔比)	5.32	2.38	1.99	1.7	1.49	1.32
加热方法	微波	油浴	微波	微波	微波	微波
升温时间 (小时)	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27
解聚时间 (小时)	1	1	1	1	1	1
解聚温度 (°C)	140	140	140	140	140	140
解聚率 (%)	100	100	100	99	99	98
耐腐蚀性	◎	◎	◎	◎	◎	◎

[0300] 在各实施例中,通过以80%以上的解聚率进行解聚,经过分离和纯化,得到了实际的单体的回收效率高的效果。具体而言,如实施例28~实施例32所示,实际的单体的回收效率为82%以上。需要说明的是,在比较例中,即使在解聚率最高的比较例7中也为75%,即使在完全不发生二次反应的情况下分解的75%全部变化为己二酸和六亚甲基二胺、并且能够没有纯化时的物理损失地回收全部量,实际回收率也不会超过75%,因此认为不会超过实施例的最低的实际回收率的83%。

[0301] 另外,在各实施例中,能够确认到反应装置的腐蚀程度小,能够从各种包含聚酰胺的废弃物以高收率得到高纯度的六亚甲基二胺和己二酸,此外,能够使用纯化后的六亚甲基二胺和己二酸聚合得到聚酰胺66。

[0302] 本申请基于在2023年9月27日向日本特许厅提交的日本专利申请(日本特愿2023-165285),其内容以引用的形式并入本申请中。

[0303] 产业实用性

[0304] 本发明的二元胺和二元羧酸的制造方法以及聚酰胺的回收利用方法作为汽车部件、各种工业用部件中使用的聚酰胺树脂、聚酰胺纤维、聚酰胺树脂组合物和成型品的效率良好的回收利用方法具有产业实用性。

