

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2006年5月18日 (18.05.2006)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2006/051663 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 11/18 (2006.01)
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2005/018643
- (22) 国際出願日: 2005年10月7日 (07.10.2005)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2004-325606 2004年11月9日 (09.11.2004) JP
特願2005-096501 2005年3月29日 (29.03.2005) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 住友ベークライト株式会社 (SUMITOMO BAKELITE COMPANY LIMITED) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 後藤 純也 (GOTO,

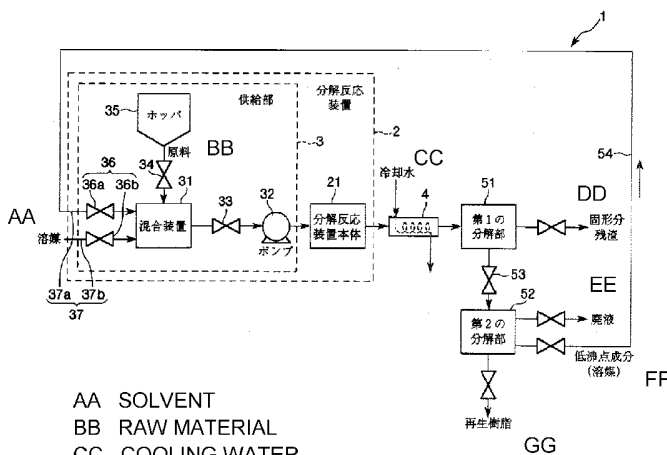
Junya) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 三宅 澄也 (MIYAKE, Sumiya) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 石川 真毅 (ISHIKAWA, Masaki) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP). 下谷地 一徳 (SHIMOYACHI, Kazunori) [JP/JP]; 〒1400002 東京都品川区東品川2丁目5番8号 住友ベークライト株式会社内 Tokyo (JP).

- (74) 代理人: 増田 達哉, 外 (MASUDA, Tatsuya et al.); 〒1050003 東京都港区西新橋1丁目18番9号 西新橋ノアビル4階 Tokyo (JP).
- (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,

[続葉有]

(54) Title: DECOMPOSITION REACTION APPARATUS, SYSTEM FOR PRODUCING RAW MATERIAL FOR RECYCLED RESIN COMPOSITION, METHOD FOR PRODUCING RAW MATERIAL FOR RECYCLED RESIN COMPOSITION, RAW MATERIAL FOR RECYCLED RESIN COMPOSITION, AND FORMED ARTICLE

(54) 発明の名称: 分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法、再生樹脂組成物原料、および成形体



- AA SOLVENT
- BB RAW MATERIAL
- CC COOLING WATER
- DD SOLID RESIDUE
- EE WASTE LIQUID
- FF LOW BOILING POINT COMPONENT (SOLVENT)
- GG RECYCLED RESIN
- 2 DECOMPOSITION REACTION APPARATUS
- 3 SUPPLYING SECTION
- 21 BODY OF DECOMPOSITION REACTION APPARATUS
- 31 MIXING DEVICE
- 32 PUMP
- 35 HOPPER
- 51 FIRST DECOMPOSITION SECTION
- 52 SECOND DECOMPOSITION SECTION

(57) Abstract: A decomposition reaction apparatus for the decomposition treatment of a thermoplastic resin, which comprises a reaction apparatus comprising an introduction section for introducing a resin composition containing the thermoplastic resin and a solvent containing a monomer component of the thermoplastic resin or a component similar to the monomer component, a decomposition reaction section for heating and pressuring the resin composition and the above solvent so as for the solvent to have a supercritical state or a subcritical state, to thereby prepare a treated and recovered product containing a recycled resin formed by the reduction of the molecular weight of the above thermoplastic resin, and a discharge section for discharging the treated and recovered product. In the above reaction apparatus, the introduction of the resin composition and the solvent, the decomposition treatment of the thermoplastic resin in the decomposition reaction section and the discharge of the treated and recovered product from the discharge section are all carried out continuously, and therefore, a raw material for a recycled resin composition using an industrial or general waste containing a thermoplastic resin as the above resin composition can be produced continuously.

[続葉有]

WO 2006/051663 A1



ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

- (84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE,

IS, IT, LT, LU, LV, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 分解反応装置は、熱硬化性樹脂を分解処理する。この分解反応装置は、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物と、熱硬化性樹脂のモノマー成分またはこのモノマー成分に類する成分を含む溶媒とを導入する導入部と、樹脂組成物および溶媒を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する処理回収物を得る分解反応部と、処理回収物を排出する排出部とを備える反応装置を有する。この反応装置は、導入部への樹脂組成物および溶媒の導入と、分解反応部での熱硬化性樹脂の分解処理と、排出部からの処理回収物の排出とは、いずれも連続的に行われるため、熱硬化性樹脂を含む産業廃棄物や一般廃棄物などを樹脂組成物とし再生樹脂組成物原料を連続的に製造することができる。

明 細 書

分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法、再生樹脂組成物原料、および成形体

技術分野

[0001] 本発明は、分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法、再生樹脂組成物原料、および成形体に関する。

背景技術

[0002] 近年、化石資源の利用は不可欠なものとなっているが、化石資源は、再生産が不可能であり、近い将来の枯渇が懸念されている。化石資源枯渇の問題解決のために、化学原料としての消費の抑制(省資源)、エネルギーとしての消費の抑制(省エネルギー)技術の開発が進められており、化学原料としての消費の抑制の1つとして、化石資源を原料としたプラスチックのリサイクル技術が注目されている。しかしながら、プラスチックは、金属やガラスなどの他の素材と比較してリサイクルが難しく、実用化は進んでいないのが実状である。特に、熱硬化性樹脂は、硬化すると、熱により軟化・融解せず、溶剤にも溶解しないため、その硬化物をプラスチック原料として再生すること、すなわちリサイクルは技術的に困難であった。

[0003] このような、プラスチックの処理あるいはリサイクルに関する課題を克服するため、超臨界流体または亜臨界流体を用いて、プラスチックを可溶化処理する方法が検討されている。例えば、超臨界水では可溶化処理が難しい熱硬化性樹脂を可溶化処理およびリサイクルするために、超臨界または亜臨界状態のフェノール化合物または水／フェノール化合物の溶液中で可溶化処理する方法が検討されている(例えば、特許文献1:特開2001-151933号公報参照。)。この方法は、フェノール樹脂などの熱硬化性樹脂の硬化物が可溶化して、オリゴマー成分を回収することが可能であり、前記オリゴマー成分を熱硬化性樹脂の原料として再利用できるとしている。

[0004] しかし、特許文献1で述べられている技術は回分式反応器による製造方法であり、特に高温高压の反応条件においては、内部への伝熱の遅さや、反応の均一性などが問題となり、量産設備としては不向きである。また、リサイクルの方法においても、前

述のオリゴマー成分と単核フェノールの再利用については言及があるものの、この反応物に含まれる固形分残渣などの再利用の方法には何ら言及されておらず、この点においても、量産化、商業化に必要な態様を開示しているとは言えない。

[0005] また、上記の超臨界または亜臨界状態のフェノール化合物または水／フェノール化合物の溶液中で熱硬化性樹脂を可溶化処理する方法の改良として、熱硬化性樹脂の分解・可溶化工程中にホルムアルデヒド類化合物を添加して重合反応を行うことにより、回収できるオリゴマー成分の分子量を増加させる方法が提案されている(例えば、特許文献2:特開2004-161983号公報参照)。この方法では、可溶化処理だけよりも、より高分子量のオリゴマー成分の回収が可能となり、オリゴマー成分を再利用する際の用途が広がるという利点がある。

[0006] しかしながら、特許文献2において具体的に開示された方法は、やはり回分式反応器によるものであり、量産設備に適した方法として完成しているとはいえない。

[0007] 一方、高温下で連続的にセルロース成分含有物質などを液化する技術も開示されている(例えば、特許文献3:特開平10-147786号公報参照。)。しかしながら、この技術は比較的分解が容易な天然物の液化に関する技術の開示であって、量産化の一般的な方法論としては示唆を与えるものの、当業者がこの技術により熱硬化性樹脂を含むプラスチックを分解および／または可溶化せしめようと意図しても、具体的には何ら実施しうる態様を想起できる余地はない。

発明の開示

[0008] 本発明の目的は、熱硬化性樹脂を含む産業廃棄物や一般廃棄物などを樹脂組成物とし再生樹脂組成物の原料を連続的に製造することができる分解反応装置およびこれを備える再生樹脂組成物原料製造システムを提供すること、また、この再生樹脂組成物原料製造システムを用いた再生樹脂組成物原料製造方法、さらに、この再生樹脂組成物原料製造方法を用いて製造された再生樹脂組成物原料、また、この再生樹脂組成物原料を樹脂組成物として成形された成形体を提供することにある。

[0009] このような目的は、下記(1)～(27)に記載の本発明により達成される。

[0010] (1) 熱硬化性樹脂を分解処理する分解反応装置であって、
熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物と、前記熱硬化性樹脂のモノマー成分またはこの

モノマー成分の誘導体を含む溶媒とを導入する導入部と、前記樹脂組成物および前記溶媒を加熱・加圧して、前記溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、前記熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部と、前記第1の処理回収物を排出する排出部とを有し、

前記導入部への前記樹脂組成物および前記溶媒の導入と、前記分解反応部での前記熱硬化性樹脂の分解処理と、前記排出部からの前記第1の処理回収物の排出とが、いずれも連続的に行われることを特徴とする分解反応装置。

- [0011] (2) 前記分解反応部は、管型反応器で構成され、その内部に前記樹脂組成物および前記溶媒を流通させつつ分解処理する上記(1)に記載の分解反応装置。
- [0012] (3) 前記管型反応器の長さをL[m]とし、前記管型反応器の内径をD[m]としたときに、L/Dは、10～5000である上記(2)に記載の分解反応装置。
- [0013] (4) 前記管型反応器の内部には、静止型混合器が設けられている上記(2)または(3)に記載の分解反応装置。
- [0014] (5) 前記分解反応部での処理温度は、200～500℃である上記(1)ないし(4)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0015] (6) 前記分解反応部内の圧力は、1～60MPaである上記(1)ないし(5)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0016] (7) 前記分解反応部での空間時間は、1～60分間である上記(1)ないし(6)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0017] (8) 前記導入部には、前記樹脂組成物と前記溶媒との混合物を導入し、前記導入部における前記混合物の粘度は、0.001～1000Pa・sである上記(1)ないし(7)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0018] (9) 前記導入部へ前記樹脂組成物および前記溶媒を連続的に供給する供給部を有する上記(1)ないし(8)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0019] (10) 前記供給部は、前記樹脂組成物と前記溶媒とを混合して混合物を得る混合装置を有する上記(9)に記載の分解反応装置。
- [0020] (11) 前記供給部は、前記樹脂組成物および前記溶媒を加圧して前記導入部へ供給する加圧装置を有する上記(9)または(10)に記載の分解反応装置。

- [0021] (12) 前記供給部は、前記樹脂組成物および前記溶媒とともに、塩基性触媒を前記導入部に供給する上記(9)ないし(11)のいずれかに記載の分解反応装置。
- [0022] (13) 上記(1)ないし(12)のいずれかに記載の分解反応装置を有し、
前記分解反応装置の前記排出部から排出された前記第1の処理回収物および/
またはこれを処理した第2の処理回収物の少なくとも一部を再生樹脂組成物の原料
とすることを特徴とする再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0023] (14) 前記第1の処理回収物と多官能化合物とを導入し前記再生樹脂と前記多官
能化合物とを重合反応させて、高分子量化した再生樹脂を含む前記第2の処理回
収物を得る重合反応装置を有する上記(13)に記載の再生樹脂組成物原料製造シ
ステム。
- [0024] (15) 前記第1の処理回収物から、固形分残渣を分離して除去する第1の分離部
と、前記第2の処理回収物から、高分子量化した前記再生樹脂と、前記溶媒を含む
低沸点成分とを分離して抽出する第2の分離部とを有し、前記第1の分離部と前記第
2の分離部との間に、前記重合反応装置が設置されている上記(14)に記載の再生
樹脂組成物原料製造システム。
- [0025] (16) 前記重合反応装置は、前記再生樹脂と多官能化合物とを重合反応させて、
前記第2の処理回収物を得る重合反応部を有し、前記重合反応部への前記再生樹
脂および前記多官能化合物の導入と、前記重合反応部での前記重合反応と、前記
重合反応部からの前記第2の処理回収物の排出とがいずれも連続的に行われる上
記(14)または(15)に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0026] (17) 前記重合反応部は、反応管型反応器で構成され、その内部には、静止型
混合器が設けられている上記(16)に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0027] (18) 前記重合反応部での処理温度は、100～400℃である上記(16)または(1
7)に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0028] (19) 前記重合反応部内の圧力は、60MPa以下である上記(16)ないし(18)の
いずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0029] (20) 前記重合反応部での空間時間は、1～60分間である上記(16)ないし(19)
のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。

- [0030] (21) 前記第1の処理回収物および／または前記第2の処理回収物から、固形分残渣を分離して除去する第1の分離部を有する上記(13)ないし(20)のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0031] (22) 前記固形分残渣を除去された後の前記第1の処理回収物および／または前記第2の処理回収物から、前記再生樹脂および／または前記高分子量化した再生樹脂と、前記溶媒を含む低沸点成分とを分離して抽出する第2の分離部を有する上記(21)に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0032] (23) 前記第2の分離部には、前記第2の分離部で抽出された前記低沸点成分を前記分解反応装置の前記導入部側に帰還させる帰還路が接続されている上記(22)に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0033] (24) 前記分解反応装置と前記第1の分離部とは、前記分解反応装置から排出された前記第1の処理回収物を冷却する冷却装置を介して接続されている上記(21)ないし(23)のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [0034] (25) 上記(13)ないし(24)のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システムを用いて、再生樹脂組成物の原料を得る再生樹脂組成物原料製造方法であつて、
前記分解反応装置の前記導入部へ前記樹脂組成物および前記溶媒を連続的に導入し、
前記分解反応装置の前記分解反応部にて、前記樹脂組成物および前記溶媒を加熱・加圧して、前記溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、前記熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含む第1の処理回収物を得、
前記分解反応装置の前記排出部から前記第1の処理回収物を連続的に排出し、前記第1の処理回収物および／またはこれを処理した第2の処理回収物の少なくとも一部を再生樹脂組成物の原料とすることを特徴とする再生樹脂組成物原料製造方法。
- [0035] (26) 上記(25)に記載の再生樹脂組成物原料製造方法によって得られたことを特徴とする再生樹脂組成物原料。
- [0036] (27) 上記(26)に記載の再生樹脂組成物原料を用いて成形されたことを特徴と

する成形体。

図面の簡単な説明

[0037] [図1]本発明の第1実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図である。

[図2]図1に示す再生樹脂組成物原料製造システムに備えられた分解反応装置の本体を示す断面図である。

[図3]本発明の第2実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムに備えられた分解反応装置の本体を示す断面図である。

[図4]本発明の第3実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図である。

[図5]本発明の第4実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

[0038] 以下、本発明の分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法、再生樹脂組成物原料、および、成形体について詳細に説明する。

[0039] <第1実施形態>

まず、本発明の第1実施形態を図1および図2に基づいて説明する。

[0040] 図1は、本発明の第1実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図、図2は、図1に示す再生樹脂組成物原料製造システムに備えられた分解反応装置の本体を示す断面図である。

[0041] まず、本発明の再生樹脂組成物原料製造システム、すなわち本発明の再生樹脂組成物原料製造方法に用いるシステムを説明する。

[0042] 図1に示す再生樹脂組成物原料製造システム1は、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物(以下、単に「樹脂組成物」という)と、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を構成するモノマー成分またはこのモノマー成分の誘導體を含む溶媒(以下、単に「溶媒」という)との混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂(以下、単に「再生樹脂」

という)を含む処理回収物を得、その一部を再生樹脂組成物の原料(以下、「再生樹脂組成物原料」とも)とするものである。

[0043] 特に、本発明は、熱硬化性樹脂の分解処理を連続操作により行うことを主な特徴としている。なお、本明細書において、分解処理とは、化学的な分解による処理、および/または、物理的な可溶化による処理を含むものである。また、連続操作は、回分操作と対照をなす操作方式である。すなわち、連続操作は、樹脂組成物とその処理に必要な物質を装置内に一定の割合(流量)で連続的に導入して処理し、その処理回収物を連続的に排出する操作方式である。これにより、操作条件を一定に押え、物質の物理的・化学的な変化速度を一定に保つ、いわゆる定常状態で操作を行うことができる。これに対し、回分操作は、1回の処理ごとに、ある量の樹脂組成物を装置内に仕込んで一定時間操作し、目的の処理を完了した後に、装置内の処理回収物をまとめて排出する方式である。

[0044] したがって、本発明によれば、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を連続的に効率良く分解処理し、その処理回収物に含まれる再生樹脂、固形分残渣、低沸点成分などを回収し、この回収物をプラスチックの原料として再利用することができる。

[0045] このような再生樹脂組成物原料製造システム1は、図1に示すように、樹脂組成物と溶媒との混合物(以下、単に「混合物」という)を加熱・加圧することにより、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を連続操作により分解処理する(すなわち、溶媒に可溶な状態とする)分解反応装置2を有している。そして、この分解反応装置2の排出側には、冷却装置4、固液分離装置である第1の分離部51、気液分離装置である第2の分離部52がこの順で接続されている。以下、分解反応装置2、冷却装置4、第1の分離部51、第2の分離部52を順次詳細に説明する。

[0046] 分解反応装置2は、熱硬化性樹脂を分解処理するための分解反応装置本体21と、この分解反応装置本体21に混合物を供給する供給部3とを有している。

[0047] 供給部3は、樹脂組成物と溶媒とを混合する混合装置31と、混合装置31から分解反応装置本体21(後述する反応器22の導入部222)へ混合物を加圧する加圧装置32とを有している。

[0048] 混合装置31には、開閉弁34を介して、樹脂組成物を収容するホッパー35が接続

されている。このホッパー35に收容される樹脂組成物の形態は、特に限定されず、例えば、固体状、液状、半固体状のいずれでもよい。

- [0049] なお、樹脂組成物として液状のものを用いる場合には、ホッパー35に代えて、液状物の添加に適した滴下装置やスプレーなどの装置を使用するのが好ましい。
- [0050] 混合装置31としては、樹脂組成物と溶媒とを混合することができるものであれば、特に限定されず、例えば、スクリューによる混合や、混合容器を回転させて混合する機構を有する混合装置等が挙げられる。より具体的には、混合装置31としては、例えば、アンカー型やリボン型の攪拌翼を有する攪拌槽、スクリュー押し出し機、コニーダー等が挙げられる。
- [0051] このような混合装置31には、開閉弁36を有する導入管37が接続され、この導入管37を通じて溶媒を混合装置31内に導入するようになっている。この導入管37は、後述する第2の分離部52から混合装置31内へ溶媒を帰還させるための導入管37aと、再生樹脂組成物製造システム1の外部から溶媒を混合装置31に導入するための導入管37bとを有している。開閉弁36は、導入管37aに設けられた開閉弁36aと、導入管37bに設けられた開閉弁36bとを有している。
- [0052] このような混合装置31は、開閉弁33を介して加圧装置32に接続されている。
- [0053] 加圧装置32は、混合装置31から分解反応装置本体21へ混合物を加圧しつつ供給するものである。
- [0054] このような加圧装置32としては、混合物の性状や粘度などの状況に応じて適宜選択され、混合物を分解反応装置本体21へ加圧しつつ供給することができるものであれば、特に限定されず、例えば、スラリー状の混合物を用いる場合には、シリンジポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプなどの圧送する装置を用いることができ、また、比較的大きな塊状物と液成物とを混合したペースト状の混合物を用いる場合には、単軸や2軸の押し出し機など機械的な力で送入する装置などを用いることができる。
- [0055] 分解反応装置本体21は、図2に示すように、螺旋状に延びる管体で構成された管型反応器22と、反応器22を加熱するヒータ23とを有している。
- [0056] 管型反応器22は、その管路に混合物を流通させつつ分解処理するものである。ま

た、管型反応器22は、その一端(図2の上端)に前述した加圧装置32が接続され、他端(図2の下端)に冷却装置4を介して第1の分離部51が接続されている。

- [0057] すなわち、管型反応器22は、その内部の混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部221を構成し、また、その一端が混合物を導入する導入部222を構成し、他端が第1の処理回収物を排出する排出部223を構成する。
- [0058] さらに言い換えると、分解反応装置2は、混合物を導入する導入部222と、混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部221と、第1の処理回収物を排出する排出部223とを備える。
- [0059] このような管型反応器22は、鉛直方向に延びる螺旋状をなしているため、混合物の水平方向での移動量を大きくすることができる。その結果、管型反応器22内の混合物中の固形分が重力方向(下方)に沈降して、管型反応器22の管路の入口や出口を塞いでしまうのを防止することができる。
- [0060] このような分解反応装置2は、導入部222への混合物の導入と、分解反応部221での混合物に対する分解処理と、排出部223からの第1の処理回収物の排出とは、いずれも連続的に行われるようになっている。したがって、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を連続的に効率よく分解処理することができる。
- [0061] このような反応装置21は、前述した供給部3から導入部222に混合物を導入し、これを分解反応部221にて加圧装置32により加圧するとともにヒータ21aにより加熱し、混合物中の溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とし、混合物中の熱硬化性樹脂を低分子量化して、第1の処理回収物を得、これを排出部223から冷却装置4へ排出する。
- [0062] また、管型反応器22の長さをL[m]とし、管型反応器22の内径をD[m]としたときに、L/Dは、10~5000であるのが好ましく、20~2000であるのがより好ましい。これにより、分解処理に必要な空間時間を確保しつつ、管型反応器22内の混合物を分解処理に必要な高温高圧とすることができる。

- [0063] これに対し、 L/D が前記下限値未満であると、管型反応器22内を流れる樹脂組成物と溶媒とのそれぞれの線速度(流通速度)が著しく低下するため、空間時間の分布が不均一になり、管内の位置によって分解反応の程度も不均一になり、また、樹脂組成物に固形分が含まれる場合には固形分の沈殿が生じる場合がある。特に、 D が大きすぎる場合には、肉厚の管型反応器を用いて分解反応に必要な耐圧性を確保しなければならず、管型反応器の加熱や冷却時における伝熱効率が低下してしまう場合がある。一方、 L/D が前記上限値を超えると、管型反応器22内を流れる樹脂組成物と溶媒とのそれぞれの線速度(流通速度)が大きいため、空間時間の分布が均一であり、管内の位置による分解反応の程度も均一化することができ、また、樹脂組成物に固形分が含まれる場合には固形分の沈殿を防止することができるという利点があるが、 D が小さすぎる場合には、圧力損失が大きくなったり、固形分が管型反応器の管路を塞いでしまう可能性がある。
- [0064] また、管型反応器22の内部には、静止型混合器が設けられているのが好ましい。これにより、樹脂組成物と溶媒との混合を促進、または、混合物中での樹脂組成物と溶媒との分離を防止することができる。その結果、管型反応器22内での固形分の沈降・堆積を防止することともに、分解処理の処理効率を優れたものとすることができる。
- [0065] 冷却装置4は、高温の第1の処理回収物を冷却し、後述する第1の分離部51での固液分離を可能とするためのものである。なお、後述する第1の分離部51での固液分離が可能であれば、冷却装置4は省略してもよい。
- [0066] 第1の分離部51は、第1の処理回収物を再生樹脂および低沸点成分と固形分残渣とに分離するようになっている。そして、第1の分離部51は、固形分残渣を再生樹脂組成物原料として回収することが可能となっているとともに、再生樹脂および低沸点成分を第2の分離部52に供給するようになっている。
- [0067] 第1の分離部51としては、前述したような機能を有するものであれば、特に限定されないが、例えば、サイクロン、重力沈降、ろ過、遠心分離などの方法による装置を用いることができる。これにより、第1の処理回収物から固形分残渣を除去する(取り除く)ことができる。
- [0068] このような第1の分離部51は、開閉弁53を介して、気液分離装置である第2の分離

部52に接続されている。

- [0069] 第2の分離部52は、第1の分離部51から固液分離の対象物(主として再生樹脂および低沸点成分からなる)を受け、これを再生樹脂と低沸点成分とに分離するようになっている。そして、第2の分離部52は、再生樹脂を再生樹脂組成物の原料として回収することが可能となっている。また、第2の分離部52には、低沸点成分を混合装置31へ帰還させる帰還路54が接続されている。また、再生樹脂および低沸点成分以外のものは、廃液として排出される。この廃液は、再生樹脂組成物の原料として再利用することができる。
- [0070] 第2の分離部52としては、前述したような機能を有するものであれば、特に限定されず、例えば、単蒸留、減圧蒸留、フラッシュ蒸留、分子蒸留、水蒸気蒸留、抽出などの方法による装置を用いることができる。これにより、低沸点成分と再生樹脂とをそれぞれ回収することができる。
- [0071] なお、第1の分離部51および第2の分離部52は、再生樹脂、固形分残渣、および低沸点成分などの第1の処理回収物の再利用の仕方に応じて適宜選択され、第1の分離部51および第2の分離部52のいずれか一方を設けなくてもよい。
- [0072] また、固液分離の対象物の粘度が高い等の理由で固液分離を行うことが困難である場合、固液分離の対象物を溶剤で希釈してもよい。また、固形分残渣の分離を加圧ろ過や減圧濾過などのろ過操作で分離した後、そのろ液をさらに単蒸留や減圧蒸留などで、ろ液中の水や、アセトンなど溶媒より沸点の低い留分を除去し、その後、減圧蒸留などで、溶媒を留出させて取り出してもよい。また、留分に溶媒と近い沸点のものや、溶媒よりも高沸点のものが含まれている場合は、蒸留塔を使用した多段階分離を行ってもよい。
- [0073] また、再生樹脂、固形分残渣、低沸点成分を、個別に、分離・回収する場合は、前述のような方法を用いればよいが、再生樹脂と固形分残渣の混合物を再生樹脂組成物の原料として再利用する場合は、固形分残渣の分離を省略し、低沸点成分の分離のみを行って、再生樹脂と固形分残渣の混合物と、低沸点成分とを別々に分離・回収すればよい。また、分解処理による第1の処理回収物のすべてを一括して再生樹脂組成物の原料として再利用する場合は、第1の分離部51および第2の分離部52

を省略し、再生樹脂、固形分残渣、および低沸点成分等の混合物を再生樹脂組成物の原料として再利用すればよい。

[0074] ここで、このような再生樹脂組成物原料製造システム1の動作、すなわち本発明の再生樹脂組成物原料製造方法を説明する。

[0075] 本実施形態における再生樹脂組成物原料製造方法は、前述した再生樹脂組成物原料製造システム1を用いて、再生樹脂組成物の原料を得るものである。

[0076] このような再生樹脂組成物原料製造方法は、[A]供給部3から導入部222へ混合物を連続的に導入する供給工程と、[B]分解反応部221にて、混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含む第1の処理回収物を得る分解処理工程と、[C]排出部223から第1の処理回収物を連続的に排出し、その少なくとも一部を再生樹脂組成物原料とする回収工程とを有する。以下、各工程[A]～[C]を順次説明する。

[0077] [A]供給工程

—A1—

まず、供給部3から分解反応装置本体21の導入部222へ混合物を連続的に導入する。

[0078] 具体的に説明すると、まず、混合装置31にて、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物と、熱硬化性樹脂を構成するモノマー成分またはこのモノマー成分に類する成分からなる溶媒とを混合する。その際、樹脂組成物は、ホッパー35から開状態の開閉弁34を介して混合装置31へ供給される。また、溶媒は、導入管37から開状態の開閉弁36を介して混合装置に供給される。

[0079] 熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物としては、熱硬化性樹脂を含むものであれば、特に限定されず、産業廃棄物や一般廃棄物などを用いることができる。

[0080] 樹脂組成物中の熱硬化性樹脂としては、特に限定されず、例えば、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、メラミン樹脂、ユリア樹脂、ポリエステル(不飽和ポリエステル)樹脂、ポリイミド樹脂、シリコーン樹脂、ポリウレタン樹脂、マレイミド樹脂、シアネート等が挙げられ、これらのうち1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。これらの中でも、処理効率の観点から、特に、熱硬化性樹脂としては、ノボラック樹

脂、レゾール樹脂などのフェノール樹脂、また、ビスフェノールA型エポキシ、オルソクレゾールノボラックエポキシ、ビフェニル型エポキシ、アラルキル型エポキシなどエポキシ樹脂を用いるのが好ましい。これらは、1種を単独でまたは2種以上組み合わせる用いることができる。

- [0081] なお、樹脂組成物は、熱硬化性樹脂単独で構成されていても、熱硬化性樹脂以外の物質を含んでいてもよい。
- [0082] 樹脂組成物が熱硬化性樹脂単独で構成されている場合、熱硬化性樹脂は、硬化状態、半硬化状態、未硬化状態のいずれの状態であってもよく、また、これらの状態のうち2つ以上の状態のものを組み合わせたものであってもよく、さらに、溶剤を含むワニスのような液状体であってもよい。
- [0083] 樹脂組成物が熱硬化性樹脂以外の物質を含む場合、その熱硬化性樹脂以外の物質として、分解処理により低分子量化しない物質を樹脂組成物中に含んでいてもよい。このような物質としては、例えば、熱可塑性樹脂などの有機材料、ガラス、金属、金属化合物などの無機材料などが挙げられる。
- [0084] したがって、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物として、シリカ、ガラス繊維、木粉などの充填材を含む成形材料または成形品、また、ガラス布のような無機質系や紙、布等の有機質系基材に樹脂を含浸した積層板、これに銅箔等の金属箔を張り合わせた金属張り積層板、さらに、銅張り積層板などを加工して得られるプリント回路板のようなプラスチック製品等を用いることができる。
- [0085] 熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物として前述したような成形品やプラスチック製品などを用いる場合、固形の塊状物を予め粉砕して粉体とした後、ホッパー35により混合装置31に供給するのが好ましい。なお、樹脂組成物として固形の塊状物を用いても、ポンプ32での加圧や反応装置21での処理で塊状物をせん断力などで粉砕、切断等を同時に行える場合には、固形の塊状物を予め粉砕して粉体としてホッパー35に供給する必要はない。
- [0086] 粉体で構成された樹脂組成物を用いる場合には、その最大粒径が1000 μ m以下であるのが好ましい。これにより、比較的簡単に分解処理の処理効率を優れたものとすることができる。これに対し、粉体で構成された樹脂組成物の最大粒径が1000 μ

mより大きいと、処理条件によっては、分解処理において未分解分が多くなる場合がある。

[0087] 一方、溶媒としては、前述したような熱硬化性樹脂を構成するモノマー成分またはこのモノマー成分の誘導体(以下、単に「構成モノマー成分類」という)を含むものであって、超臨界状態または亜臨界状態となったときに熱硬化性樹脂を分解処理(すなわち低分子量化)することができるものであれば、特に限定されず、例えば、フェノール類化合物、メラミン類化合物などを用いることができる。

[0088] フェノール類化合物としては、芳香環の炭素に結合する水素の少なくとも一つが水酸基に置換している化合物であれば、特に限定されないが、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノール、アルキル置換フェノールなどの単核1価フェノール化合物、また、レゾルシン、カテコールなどの単核多価フェノール化合物、さらに、アリーール置換フェノール、ナフトール、ヒドロキシアントラセン、ヒドロキシフェナンスレンなどの多核1価フェノール化合物、また、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ジヒドロキシビフェニルなどの多核多価フェノール化合物、さらに、前述の単核1価フェノール化合物、単核多価フェノール化合物、多核1価フェノール化合物、多核多価フェノール化合物と、アルデヒドやケトン化合物との反応により合成した多核体等が挙げられ、これらのうち1種を単独でまたは2種以上を組み合わせて用いることができる。

[0089] メラミン類化合物としては、例えば、メラミン、また、アセトグアナミン、ベンゾグアナミン等の化合物(メラミンのアミノ基が他の官能基で置換された化合物)が好適に用いられる。

[0090] これらの中でも、溶媒として用いる構成モノマー成分類としては、フェノール類化合物を用いるのが好ましく、さらに、フェノール類化合物としては、単核1価フェノール化合物を用いるのが好ましく、特に、フェノールを用いるのが好ましい。これにより、分解処理の効率に優れるとともに低コスト化を図ることができる。

[0091] また、溶媒は、前述したような構成モノマー成分類のみから構成されていてもよいし、他の成分を含んでいてもよい。

[0092] 例えば、溶媒に含まれる他の成分としては、水、また、メタノール、エタノール等のモノアルコール類、さらに、エチレングリコール、プロピレングリコール等のグリコール類

、また、ケトン類、エーテル類、エステル類、有機酸類、酸無水物類などが挙げられ、これらのうち1種を単独または2種以上を組み合わせ用いることができる。これらの中でも、溶媒に含まれる他の成分としては、分解処理に与える効果、および、入手の容易さ等の点から水を用いるが好ましい。

[0093] また、構成モノマー成分類に対する他の成分の混合割合としては、構成モノマー成分類100重量部に対して他の成分1～500重量部の割合が好ましく、構成モノマー成分類100重量部に対して他の成分5～50重量部の割合であるのがより好ましい。これにより、比較的簡単に、分解処理の処理速度を優れたものとすることができる。これに対し、他の成分の添加量が前記上限値よりも多いと、分解処理の処理速度が低下する場合がある。一方、他の成分の添加量が前記下限値よりも少ないと、やはり、分解処理の処理速度が低下する場合がある。

[0094] 混合物中における樹脂組成物と溶媒との混合の割合としては、樹脂組成物100重量部に対して溶媒を50～1000重量部とするのが好ましく、樹脂組成物100重量部に対して溶媒を100～400重量部とするのがより好ましい。これにより、比較的簡単に、熱硬化性樹脂の分解処理を円滑に行うことができる。これに対し、溶媒の割合が前記下限値未満であると、分解処理を円滑に進行させるのが困難になる場合がある。一方、溶媒の割合が前記上限値を超えると、格別の効果は得られなくなり、加熱に要するエネルギーが増加する場合がある。

[0095] また、分解処理を促進させる目的で、混合物に酸や塩基性触媒を含ませることができる。

[0096] 触媒としては、塩基性触媒であるのが好ましい。これにより、リサイクル時に電気特性や腐食などの問題が少なくすむ。このような塩基性触媒としては、分解処理で溶媒や熱硬化性樹脂に対して塩基として作用するものであれば特に限定されず、各種無機系の塩基性触媒、各種有機系の塩基性触媒を用いることができる。

[0097] これらの中でも、触媒としては、アルカリ金属、アルカリ土類金属の水酸化物などの無機系の塩基性触媒が好適であり、特に、樹脂の電気特性などに対する影響の小さいという点で、水酸化カルシウムや水酸化マグネシウムがより好ましい。

[0098] このような触媒の添加量は、熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物100重量部に対し、

好ましくは0.05～100重量部、より好ましくは0.1～10重量部である。これにより、分解処理を効果的に促進させることができる。これに対し、触媒の添加量が前記下限値よりも少ないと、回収される再生樹脂の特性が低下する場合がある。例えば、熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である場合、副反応による水酸基の減少が生じる場合がある。一方、触媒の添加量が前記上限値を超えると、回収された再生樹脂を用いた再生樹脂組成物の電気特性が低下する場合がある。

[0099] なお、触媒を添加しなくとも、分解処理が効果的に進行する場合には、触媒の添加を省略することができる。この場合、処理後の触媒分離操作が不要となるという利点がある。

[0100] また、混合装置31で得られた混合物の粘度は、 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ にて、 $0.001 \sim 1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ であるのが好ましい。特に、このような粘度の混合物は、スラリーの状態であるのが好ましい。これにより、比較的簡単に分解処理の処理効率を優れたものとして行うことができる。これに対し、混合物の粘度が $0.001 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ 未満であると、回収される再生樹脂の分子量が小さくなる傾向があり、 $1000 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、管型反応器22内でのつまりや、回収された再生樹脂の流動性や硬化性が損なわれる場合がある。

[0101] なお、前述した混合物の粘度とは、混合物がスラリーの状態である場合に、 $23 \pm 0.2^\circ\text{C}$ の範囲内の温度で得られるものであり、粘度計にはJIS-Z8803「液体の粘度—測定方法」での分類上における円錐平板型回転粘度計を用いるのが好適である。測定方法は、JIS-K7117-2「プラスチック—液状、乳濁状または分散状の樹脂—回転粘度計による定せん断速度での粘度測定方法」に準じ、温調系において、回転速度を一定に制御して行う、定せん断速度測定が好適である。

[0102] —A2—

このようにして得られた混合物をポンプ32の駆動により混合装置31から開状態の開閉弁33を介して導入部222へ導入する。

[0103] [B]分解処理工程

導入部222を経て、樹脂組成物と溶媒との混合物は、分解反応部221に供給され、混合物中の溶媒が超臨界状態または亜臨界状態となるように、加圧装置32により加圧されるとともにヒータ23により加熱される。これにより、混合物中の熱硬化性樹脂

が低分子量化され、再生樹脂を含む第1の処理回収物が得られる。

- [0104] このとき、分解反応部221での処理温度は、樹脂組成物の種類などに応じて適宜選択されるが、200～500℃であるのが好ましく、200～450℃であるのがより好ましい。これにより、分解処理を比較的短時間で安定的に行うことができる。これに対し、処理温度が前記下限値未満であると、分解処理に長時間を要したり、分解処理が困難となる場合がある。一方、前記上限値を超えると、分解反応部221にて主として熱ラジカルによる不規則な反応が生じやすくなる。
- [0105] また、分解反応部221内の圧力(すなわち樹脂組成物および溶媒の混合物にかかる圧力)は、必要に応じて、分解処理に適した圧力に制御するのが好ましい。より具体的に説明すると、分解反応部221内の圧力は、1～60MPaであるのが好ましく、2～45MPaであるのがより好ましい。これにより、コストを抑えつつ、効率よく分解処理を行うことができる。これに対し、圧力が前記下限値未満であると、溶媒が気化するなどの原因で分解処理が進行しない場合がある。一方、圧力が前記上限値を超えると、耐圧設計に多額の費用を要することになる。
- [0106] また、分解反応部221での空間時間は、他の処理条件などに応じて適宜選択されるが、1～60分であるのが好ましい。これにより、リサイクルに適した分子量の再生樹脂の収率の向上を図ることができる。これに対し、空間時間が前記下限値未満であると、分解処理が十分に行えない可能性がある。一方、空間時間が前記上限値を超えると、再生樹脂の低分子量化が進みすぎたり、生産効率に問題が生じる可能性がある。
- [0107] なお、本明細書において、「空間時間」とは、管型反応器の容積を $V[m^3]$ とし、管型反応器内を流れる樹脂組成物と溶媒との混合物の流速を $v[m^3/min]$ としたときに、「空間時間」= V/v で定義されるものである。また、連続式反応器における空間時間は、回分式反応器における反応時間に対応するものである。
- [0108] [C]回収工程
分解反応部21aでの分解処理により生じた第1の処理回収物を排出部223から冷却装置4へ排出する。
- [0109] 冷却装置4で冷却された第1の処理回収物は、第1の分離部51で、再生樹脂およ

び低沸点成分と、固形分残渣とに分離(抽出)される。固液分離装置51で固形分残渣の除去された第1の処理回収物、すなわち再生樹脂および低沸点成分は、第2の分離部52に供給され、固形分残渣は再生樹脂組成物の原料として回収される。

[0110] そして、第1の分離部51で固形分残渣の除去された第1の処理回収物は、第2の分離部52にて、再生樹脂と低沸点成分とに分離される。再生樹脂は、再生樹脂組成物の原料として回収され、低沸点成分は帰還路35を通過して供給部3に帰還して溶媒として再利用される。

[0111] 以上のようにして、再生樹脂組成物の原料として、主に、第1の分離部51で回収された固形分残渣と、第2の分離部52で回収された再生樹脂および低沸点成分とが得られる。

[0112] 再生樹脂組成物の原料として得られる再生樹脂は、主として、熱硬化性樹脂を低分子量化したもので構成されている。また、このような再生樹脂は、重量平均分子量200~10000の再生樹脂を重量比で50%以上含むものであるのが好ましい。これにより、再生樹脂組成物の原料として好適な再生樹脂を得ることができる。

[0113] なお、前述した重量平均分子量200~10000の再生樹脂には、熱硬化性樹脂を低分子量化したものの以外に、樹脂組成物に含まれる有機系充填剤や基材、これらの分解物などが含まれる場合がある。また、再生樹脂組成物の原料として得られる再生樹脂には、重量平均分子量200~10000の再生樹脂以外に、重量平均分子量10000以上の再生樹脂も含まれる場合がある。

[0114] また、通常熱硬化性樹脂を分解処理した場合、前述した重量平均分子量200~10000の再生樹脂は、熱硬化性樹脂を構成するモノマーの2~100核体程度で構成されている。

[0115] より具体的に説明すると、熱硬化性樹脂の低分子量化により得られる再生樹脂の代表的な例としては、樹脂組成物の熱硬化性樹脂がフェノール樹脂である場合、フェノール骨格の核間がメチレン結合で結合したフェノール樹脂またはオリゴマーが挙げられる。その他の例としては、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂がメラミン樹脂である場合、メラミン骨格の核間がメチレン結合で結合したメラミン樹脂またはオリゴマーが挙げられ、また、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂がユリア樹脂である場合、ユリア骨格

の核間がメチレン結合で結合したユリア樹脂またはオリゴマーが挙げられ、さらに、樹脂組成物中に熱硬化性樹脂としてフェノール樹脂とメラミン樹脂とユリア樹脂とをそれぞれ含む場合、これらそれぞれの樹脂またはオリゴマーや、フェノール骨格、メラミン骨格、ユリア骨格のそれぞれがメチレン結合で共重合した構造の化合物などが挙げられる。なお、これらの再生樹脂は一例であり、再生樹脂組成物の原料として得られる再生樹脂は何ら限定されるものではない。

このような再生樹脂にあつては、その分子量が、熱硬化性樹脂を含む成形体などを製造する際に用いられるプレポリマーの分子量と同程度であるため、必要に応じて精製を行うことにより、再生樹脂を、熱硬化性樹脂を原料として用いる成形体などの化学原料(プレポリマー)として再利用することができる。

また、再生樹脂組成物の原料として得られる固形分残渣は、通常、樹脂組成物の未分解成分、樹脂組成物の重合炭化生成物、樹脂組成物に含有する充填材、塩基性触媒などを主成分とするものである。

[0116] このような固形分残渣は、例えば、熱硬化性樹脂などの樹脂複合材料の充填材や基材として、路盤材料、ガラス、およびセメントなどの樹脂組成物や基材などとして再利用することができる。

[0117] また、再生樹脂組成物の原料として得られる低沸点成分は、溶媒や、樹脂組成物の分解時に生成する低分子量化合物、さらには、固液分離の際に任意に使用する希釈溶媒などが含まれる。

このような低沸点成分は、本実施形態のように供給部3へ帰還させて溶媒として再利用することが好ましいが、合成樹脂原料として再利用するなど、一般に熱硬化性樹脂が原料として使用される用途に、再利用することができる。この場合、必要に応じて、低沸点成分の必要な留分だけを取り出して利用してもよく、また、新たにフェノール化合物や水などの溶媒を加えてもよい。

さらには、分解処理により得られた第1の処理回収物のすべてを、一括して、リサイクルすることも可能であり、例えば、固形分残渣を含んだまま再生樹脂組成物の原料として、熱硬化性樹脂が原料として使用される用途に再利用することも可能である。

[0118] <第2実施形態>

次に、図3に基づいて、本発明の第2実施形態を説明する。

- [0119] 図3は、本発明の第2実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムに備えられた分解反応装置の本体を示す断面図である。
- [0120] 以下、第2実施形態について、前述した第1実施形態との違いを中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。
- [0121] 本実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムは、分解反応装置本体の構成が異なる以外は、前述した第1実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムと同様である。
- [0122] すなわち、本実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムは、前述した第1実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムにおいて、分解反応装置本体21に代えて、図3に示すような分解反応装置本体21aを備えるものである。
- [0123] 分解反応装置本体21aは、図3に示すように、管型反応器22aと、管型反応器22aを加熱するヒータ23aとを有している。
- [0124] 管型反応器22aは、直線状に延びる複数の管状体224と、管状体224同士を連結する複数の連結体225とを有している。このような管型反応器22aは、その内部に混合物を流通可能となっている。
- [0125] 管状体224と連結体225とは、互いに分離可能に設けられている。これにより、管状体224内や連結体225内に混合物や第1の処理回収物が固着したり、管状体224や連結体225が損傷した場合に、これらを分解反応装置本体21aから取り外して、修理や交換などのメンテナンスを容易に行うことができる。
- [0126] また、管型反応器22aは、その一端(図3の上端)から混合物の供給を受け、他端(図3の下端)から第1の処理回収物を排出するようになっている。
- [0127] すなわち、管型反応器22aは、その内部が混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部221aを構成し、また、その一端が混合物を導入する導入部222aを構成し、他端が第1の処理回収物を排出する排出部223aを構成する。
- [0128] さらに言い換えると、分解反応装置本体21aは、混合物を導入する導入部222aと、

混合物を加熱・加圧して、溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部221aと、第1の処理回収物を排出する排出部223aとを備える。

[0129] このような分解反応装置本体21aは、前述した第1実施形態の分解反応装置本体21と同様、導入部222aへの混合物の導入と、分解反応部221aでの混合物に対する分解処理と、排出部223aからの第1の処理回収物の排出とは、いずれも連続的に行われるようになっている。したがって、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を連続的に効率よく分解処理することができる。

[0130] また、管型反応器22aは、その管路が同一水平面に沿うように設けられているのが好ましい。これにより、管型反応器22a内の混合物中の固形分が重力方向(下方)に沈降して、管型反応器22aの管路の入口や出口を塞いでしまうのを防止することができる。

[0131] <第3実施形態>

次に、図4に基づいて、本発明の第3実施形態を説明する。

[0132] 図4は、本発明の第3実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図である。

[0133] 以下、第2実施形態について、前述した第1実施形態との違いを中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。また、図4において、前述した第1実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムと同様の構成の部分には、同一符号を付している。

[0134] 本実施形態の再生樹脂組成物原料製造システム1aは、分解反応装置2と冷却装置4との間に、重合反応装置6を備える以外は、前述した第1実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムと同様である。

[0135] すなわち、本実施形態の再生樹脂組成物原料製造システム1aは、図4に示すように、分解反応装置2と冷却装置4との間に重合反応装置6を備えるものである。

[0136] 重合反応装置6は、第1の処理回収物と多官能化合物とを導入し、第1の処理回収物中の再生樹脂と多官能化合物とを重合反応させる機能を有する。

[0137] この重合反応装置6の導入側には、分解反応装置2の分解反応装置本体21が接

続され、重合反応装置6は、第1の処理回収物を導入するようになっている。また、重合反応装置6の導入側には、加圧装置7が接続され、この加圧装置7の圧力により、重合反応装置6は、多官能化合物を導入するようになっている。一方、重合反応装置6の排出側には、冷却装置4が接続され、重合反応装置6は、高分子量化した再生樹脂を含む第2の処理回収物を冷却装置4へ供給するようになっている。

[0138] 多官能化合物としては、第1の処理回収物中の再生樹脂(主としてモノマーやオリゴマー)と反応して、再生樹脂を高分子量化するものであれば、特に限定されないが、例えば、アルデヒド類化合物を好適に用いることができる。

[0139] アルデヒド類化合物としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルム、トリオキサン、また、ヘキサメチレンテトラミンのようなアルデヒド源となる化合物およびそれらの水溶液が好適に挙げられ、これらのうち1種を単独でまたは2種以上を組み合わせる用いることができる。

[0140] 多官能化合物の添加量(使用割合)としては、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂100重量部に対して、1~25重量部であるのが好ましく、1~15重量部であるのがより好ましい。これにより、比較的簡単かつ確実に、重合反応処理を行うことができる。これに対し、添加量が上記下限値未満であると、重合反応(高分子量化反応)に関して格段の効果が得られない場合がある。一方、添加量が前記上限値を超えると、再生樹脂のゲル化が進行して、再生樹脂の回収率が低下したり、反応器(重合反応部)が閉塞して安定に運転できない場合がある。

[0141] このような重合反応装置6は、再生樹脂と多官能化合物とを重合反応させる重合反応部を有し、重合反応部への再生樹脂および多官能化合物の導入と、重合反応部での重合反応と、重合反応部からの第2の処理回収物の排出とがいずれも連続的に行われるのが好ましい。

[0142] この場合、重合反応装置6としては、前述した第1実施形態の分解反応装置本体21や第2実施形態の分解反応装置本体21aのような構造のものを用いることができる。この場合、分解反応装置本体21の分解反応部221や分解反応装置本体21aの分解反応部221aが重合反応部を構成する。

[0143] 加圧装置7は、外部から重合反応装置6へ多官能化合物を加圧しつつ供給するも

のである。

[0144] このような加圧装置7としては、多官能化合物の性状(例えば、液状、溶液状、あるいは、固体を含むスラリー状等)や粘度などの状況に応じて適宜選択され、多官能化合物を重合反応装置6へ加圧しつつ供給することができるものであれば、特に限定されず、例えば、シリンジポンプ、プランジャーポンプ、ダイヤフラムポンプなどの圧送する装置を用いることができる。

[0145] 重合反応部での処理温度は、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂の種類により、適宜選択すればよく、より具体的には、100～400℃であるのが好ましく、150～300℃であるのがより好ましい。これにより、比較的短時間で効率的に、再生樹脂を高分子化することができる。これに対し、処理温度が前記下限値未満であると、熱硬化性樹脂の種類などによっては、重合化反応(高分子量化)処理が長時間を要したり、重合化反応が困難となる場合がある。一方、処理温度が前記上限値を超えると、熱硬化性樹脂の種類などによっては、主として熱ラジカルによる不規則な反応が生じやすくなったり、再生樹脂の分子量が低下する場合がある。

[0146] この重合反応部での加熱としては、前述したような処理温度とすることができるものであれば、特に限定されない。また、分解反応装置本体21の分解反応部221での処理温度よりも重合反応部での処理温度が低い場合には、重合反応部での加熱を省略することができる。この場合、分解反応装置本体21の第1の処理回収物を冷却または保温し、第1の処理回収物を重合反応に適した温度状態で重合反応部へ導入すればよい。

また、重合反応部内の圧力は、必要に応じて、重合反応に適した圧力に制御するのが好ましい。具体的に説明すると、重合反応部内の圧力は、60MPa以下(すなわち大気圧～60MPa)であるのが好ましく、大気圧～30MPaであるのがより好ましい。これにより、コストを抑えつつ、効率的に重合反応を行うことができる。これに対し、圧力が前記下限値未満であると、溶媒あるいは多官能化合物が気化するなどの原因で重合反応が進行しない場合がある。一方、圧力が前記上限値を超えると、耐圧設計に多額の費用を要することになる。

[0147] 前記重合反応部での空間時間は、他の処理条件などに応じて適宜選択されるが、

1～60分であるのが好ましい。これにより、リサイクルに適した分子量の再生樹脂の収率の向上を図ることができる。これに対し、空間時間が前記下限値未満であると、再生樹脂の高分子量化が十分に完了しない可能性がある。一方、空間時間が前記上限値を超えると、再生樹脂の高分子量化が進みすぎてゲル化してしまったり、生産効率に問題が生じる可能性がある。

[0148] このような重合反応装置6により高分子量化した再生樹脂は、通常、200～100,000の分子量を有し、かつ、分子量分布(Mw/Mn)が好ましくは2.0以上15以下の範囲であり、より好ましくは3.0以上10以下の範囲である樹脂成分を主体とする。ここで、再生樹脂の主成分の分子量とは、重量平均分子量(Mw)を意味するものとする。

[0149] このような高分子量化した再生樹脂は、その分子量が、熱硬化性樹脂を含有する樹脂組成物を製造する際に用いられる化学原料(プレポリマー)と同程度であるため、必要に応じて精製を行うことによりプレポリマーとして再利用することができる。また、前述したような200～100,000の分子量を有する樹脂成分を主体とするとは、ここで示した分子量の樹脂成分が50重量%以上含まれることをいうが、主体とする分子量の他に、分子量100,000を超える樹脂成分も含まれる。また、200～100,000の分子量を有する樹脂成分としては、通常の熱硬化性樹脂を用いる場合、その原料モノマーの2～1,000核体程度である。また、前述したような200～100,000の分子量を有する樹脂成分を主体とする再生樹脂は、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂から得られる成分だけでなく、樹脂成分中に含まれる有機質系充填材や基材から得られる成分を含む場合がある。

[0150] また、高分子量化した再生樹脂としては、前記第1の回収物中に含有される再生樹脂の1種類又は2種類以上を、多官能化合物と重合反応させて高分子量化した構造のものを得ることができる。

[0151] <第4実施形態>

次に、図5に基づいて、本発明の第4実施形態を説明する。

[0152] 図5は、本発明の第4実施形態にかかる再生樹脂組成物原料製造システムの概略構成を示す図である。

- [0153] 以下、第4実施形態について、前述した第1実施形態および第3実施形態との違いを中心に説明し、同様の事項についてはその説明を省略する。また、図5において、前述した第1実施形態または第3実施形態の再生樹脂組成物原料製造システムと同様の構成の部分には、同一符号を付している。
- [0154] 本実施形態の再生樹脂組成物原料製造システム1bは、重合反応装置6の設置箇所が固液第1の分離部51と第2の分離部52との間である以外は、前述した第3実施形態の再生樹脂組成物原料製造システム1aと同様である。
- [0155] すなわち、第1の分離部51と第2の分離部52とは、重合反応装置6を介して接続されている。このように、再生樹脂組成物原料製造システム1bは、分解反応装置2から排出された第1の処理回収物から、固形分残渣を分離して除去する第1の分離部51と、固形分残渣を除去した第1の処理回収物から再生樹脂と、前記溶媒と同成分の低沸点成分とを分離して抽出する第2の分離部52とを有し、これらの間に重合反応装置6が設置されている。
- [0156] これにより、重合反応装置6での高分子量化により再生樹脂の粘度が上昇して固液分離効率が低下する前に、固形分残渣を効率的に分離して抽出することができる。
- [0157] 以上、本発明について、好適な実施形態に基づいて説明したが、本発明はこれに限定されるものではない。
- [0158] 例えば、本発明の分解反応装置および再生樹脂組成物原料製造システムを構成する各部分は、同様の機能を発揮する任意のものと置換、または、その他の構成を追加することもできる。
- [0159] また、前述した第1～4実施形態では、図2または図3に示すような管型反応器により分解反応部を構成したが、樹脂組成物中の熱硬化性樹脂を連続的に分解処理することができるものであれば、これに限定されない。すなわち、分解反応部は、各種管型反応器や各種槽型反応器などの流通式反応器で構成することができる。ただし、このような流通式反応器の中でも、図2や図3に示すような管型反応器を用いるのが好ましい。
- [0160] また、分解反応部を構成する反応器として流通式反応器を用いる場合、分解反応部内を均一な温度にする必要はなく、例えば、前段と後段とで異なってもよい。

この場合、前段では、溶媒と樹脂組成物とを馴染ませたり膨潤させたりし、後段では、低分子量化を円滑に行うための予備処理を行うことができる。さらに、後段では、必要に応じて、温度傾斜または温度分布を設けてもよい。

[0161] また、前述した第1～4実施形態では、樹脂組成物と溶媒との混合物を導入部へ供給するようになっているが、樹脂組成物と溶媒とを別々に導入部へ供給してもよい。すなわち、混合装置31を省略してもよい。また、樹脂組成物と溶媒との混合を分解反応部内で行ってもよい。

[0162] また、前述した第1～4実施形態では、ポンプのような加圧装置32の圧力により反応装置内で樹脂組成物および溶媒を搬送したが、必要に応じて、分解処理部内に単軸スクリューや、2軸スクリューなどによるせん断力や他の手段による攪拌装置を設け、これにより、分解反応部内で樹脂組成物および溶媒を搬送してもよい。

[0163] また、分解反応部内での樹脂組成物および溶媒の加熱は、前述した第1～4実施形態のものに限定されず、各種加熱方法を用いることができる。なお、加熱方法としては、処理温度が300℃前後までの場合、温度制御が容易であるという点で、熱媒を使用した方法を用いるのが好ましく、また、処理温度が300℃を大幅に超える場合、直火などの手段を用いるのが好ましい。

[0164] また、重合反応装置についても、前述した第1～4実施形態のものに限定されず、前述した反応器と同様のものを用いることができる。

[0165] また、また、前述した第1～4実施形態では、再生樹脂(処理回収物)と多官能化合物とをそれぞれ別々に重合反応装置に供給したが、必要に応じて、再生樹脂または第1の処理回収物と多官能化合物とを予め混合し、これを重合反応装置へ供給してもよい。この場合、再生樹脂や第1の処理回収物と多官能化合物とを混合する手段としては、特に限定はないが、例えば、スタティックミキサーを付与した混合機、あるいは、攪拌羽根による機械的な攪拌を付与した攪拌機が挙げられる。

[0166] また、前述した第1～4実施形態では、分解反応装置で得られた第1の処理回収物を再生樹脂と低沸点成分と固形分残渣とに分離したが、このような分離を行わずに、分解反応装置で得られた第1の処理回収物をそのまま再生樹脂組成物の原料として用いることができる。この場合、第1の分離部51および第2の分離部52は不要となる

。

実施例

[0167] 次に、本発明の具体的な実施例を説明する。

[0168] <実施例1>

・フェノール樹脂成形材料の処理

粒子径を750 μ m以下に篩分し調製した汎用フェノール樹脂成形材料(住友ベークライト製 PM-8200)の硬化物:250gに、溶媒としてフェノール:650g、水:100g、塩基性触媒として水酸化カルシウム12.5gを加え、30分間混合することによりスラリーを調製した。この混合物スラリーの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、23℃で測定すると、0.01Pa \cdot sであった。

[0169] 次に、吐出量最大6L/h、最大吐出圧15MPaのスラリーポンプと、内径6.2mm、全長13.4mの Hastelloy C-276 製管型反応器を備えた再生樹脂組成物原料製造システムを用いて、反応器内の温度(処理温度)を300℃、空間時間を20分間、反応器内(分解反応部内)の圧力を10MPaとなるよう設定し、前記スラリーを管型反応器に供給し、連続操作にて分解処理した後、固形分残渣を減圧濾過し、ろ液から常圧蒸留にて水を留去して、減圧蒸留によりフェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂を取り出した。

[0170] この操作により、再生樹脂297g、回収固形分残渣65g、低沸点成分488gを得た。この再生樹脂を、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(以下、GPCと略す)により分析したところ、重量平均分子量(Mw):3010であった。さらに、水酸基当量を測定すると、126であった。

[0171] 水酸基当量の測定に際しては、まず、再生樹脂1.5gに、10mlのジオキサンを加え、60℃に温めて、再生樹脂を溶解させた。これを室温に冷却した後、1.5M塩化アセチルトルエン溶液10mlを加え、0℃まで冷却した。冷却後、ピリジン2mlを加え、1時間加熱し、純水25mlを加えて、攪拌しながら30分間氷水中で、過剰の塩化アセチルを分解し、乳化を防ぐために、25mlのアセトンを追加した。この液を、0.5mol/L水酸化ナトリウムアルコール規定液(キシダ化学製)を用いて、滴定を行い、その滴定量から水酸基当量を算出した。

[0172] <実施例2>

・低沸点成分を再利用したフェノール樹脂成形材料の処理

実施例1において、フェノール:650gに代えて、フェノール500gと、実施例1で得られた低沸点成分150gを用いた以外は、表1の配合により、実施例1と基本的に同様の操作を行った。結果は、表1にまとめて示した。

[0173] [表1]

反応器	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4		実施例5		実施例6		実施例7		実施例8		実施例9		比較例1		比較例2		
	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	オートレーフ	オートレーフ	オートレーフ	
熱硬化性樹脂を含むプラスチック種1)	750		750		750		750		750		1000		750		150		750		750		750		750
熱硬化性樹脂を含むプラスチック粒径2)	250		250		250		250		250		250		250		250		250		250		250		250
熱硬化性樹脂を含むプラスチック量(g)	650		650		650		650		650		650		650		650		650		650		650		650
フェニール化合物総量(g)	650		650		650		650		650		650		650		650		650		650		650		650
フェニール(g)	500		500		600		500		500		500		500		500		500		500		500		500
実施例1の回収低沸点成分(g)	150		150		50		150		150		150		150		150		150		150		150		150
フェニールホック(g)																							
ケソール(g)																							
その他の溶媒(水)(g)	100		100		100		100		0		100		7		100		100		100		100		7
その他の溶媒(エチレングリコール)(g)																							10
触媒種	Ca(OH) ₂		Ca(OH) ₂		Mg(OH) ₂		トリエチルアミン		Ca(OH) ₂		なし		Ca(OH) ₂		Ca(OH) ₂						Ca(OH) ₂		Ca(OH) ₂
触媒量(g)	12.5	0.5	12.5	40	12.5	0	12.5	0	12.5	0	3	12.5	0	3	12.5	0	12.5	0	12.5	0	12.5	0	3
スラリー粘度(Pa·s)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	5.2	0.015	983	0.01	983	0.01	0.8	0.01	983	0.01	0.01	0.01	0.01	983	983
温度(°C)	300	300	300	300	300	270	320	270	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	280
圧力(MPa)	10	10	10	10	10	20	10	20	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	—
反応(空間)時間(分)	20	30	20	20	20	15	30	20	15	30	60	180	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	—
樹脂成分収量(g)	297	288	376 ³⁾	291	323	309	194	323	309	194	233	78	202	202	202	202	202	202	202	202	202	202	回収不可
低沸点成分(g)	488	510	479	486	335	475	335	486	335	475	11	549	268	503	503	503	503	503	503	503	503	503	—
回収残渣(g)	65	53	—	49	68	63	63	49	68	63	56	34	177	157	157	157	157	157	157	157	157	157	—
樹脂成分重量平均分子量	3,010	2,890	3,130	2,950	2,990	3,370	4,640	2,990	3,370	4,640	1,370	880	5430	5430	5430	5430	5430	5430	5430	5430	5430	5430	—
樹脂成分水酸基当量	126	131	135	126	122	147	151	122	147	151	139	121	236	236	236	236	236	236	236	236	236	236	—

1) P...住友ベークライト社製 PM-8200

2) E...住友ベークライト社製 EME-6300H

3) 樹脂成分と残渣の混合物...少量をサンプリングし内訳を調べた結果樹脂成分100重量部に対し、残渣23重量部の比率であった。

[0174] <実施例3>

・固形分残渣を分離しないフェノール樹脂成形材料の処理

粒子径を750 μ m以下に篩分し調製した汎用フェノール樹脂成形材料(住友ベークライト製 PM-8200)硬化物:250gに、溶媒として、フェノール:600g、フェノールノボラック(住友ベークライト製 PR-51714)50g、水:100g、エチレングリコール10g、塩基性触媒として、水酸化マグネシウム12.5gを加え、30分混合することにより、スラリーを調製した。この混合物スラリーの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、23°Cで測定すると、0.01Pa \cdot sであった。

[0175] 次に、実施例1と同様の再生樹脂組成物原料製造システムを使用して、反応器内(分解反応部)の温度を300°C、空間時間20分間、反応器内(分解反応部内)の圧力を10MPaとなるよう設定し、前記スラリーを管型反応器に供給し、連続操作にて分解処理した後、常圧蒸留にて水を留去して、減圧蒸留により、フェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂と固形分残渣の混合物を取り出した。

この操作により、再生樹脂と固形分残渣の混合物376g、低沸点成分479gを得た。なお、この再生樹脂と固形分残渣との混合物から少量をサンプリングし、再生樹脂と固形分残渣との比率を調べると、再生樹脂100重量部に対し、固形分残渣23重量部の比率であった。さらに、再生樹脂の重量平均分子量は3130、水酸基当量は135であった。

[0176] <実施例4~9>

表1の配合、条件により、フェノール樹脂成形材料硬化物、エポキシ樹脂成形材料硬化物の処理を行った。結果は表1に示す。

[0177] <比較例1>

・フェノール樹脂成形材料のオートクレーブでの処理

粒子径を750 μ m以下に篩分し調製した汎用フェノール樹脂成形材料(住友ベークライト製 PM-8200)硬化物:250gに、溶媒として、フェノール:650g、水:100g、塩基性触媒として、水酸化カルシウム12.5gを加え、30分間混合することにより、スラリーを調製した。この混合物スラリーの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、23°Cで測定すると、0.01Pa \cdot sであった。このスラリーを、内容積2000cm²のオートク

レーブに仕込んだ後、加熱して、内温を280℃、内圧を3.7MPaまで上昇させ、系内をパドル型およびアンカー型の複合型攪拌翼により、300rpmで攪拌しながら、20分保持した後、空冷して、常温に戻し、得られた処理回収物の固形分残渣を減圧濾過し、ろ液から常圧蒸留にて、水を除去した後、減圧蒸留により、フェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂を取り出した。

本操作では、オートクレーブの大きさで処理するスケールが制限され、また、実施例1と同じ処理量を一度に処理すると、伝熱や攪拌の不均一性から、内壁にゲル化した付着物が観察された。

[0178] この操作により、再生樹脂202g、回収固形分残渣157g、低沸点成分503gを得た。この再生樹脂の重量平均分子量(Mw)は5430、水酸基当量は236であった。

[0179] <比較例2>

・フェノール樹脂成形材料のオートクレーブでの処理

実施例7と同様のスラリーを用いて、比較例1と同様にオートクレーブに仕込んで処理を行おうとしたが、攪拌ができないため、途中で処理を中止した。内容物は泥状に固着していた。

[0180] <実施例10>

・フェノール樹脂成形材料としてのリサイクル

実施例1で得られた再生樹脂100重量部に対し、ヘキサメチレンテトラミン15重量部を配合し、150℃の熱盤でゲルタイムを測定した。さらに、実施例1で回収した再生樹脂:43重量部に対して、ヘキサメチレンテトラミン:7重量部、木粉:40重量部、実施例1で得られた固形分残渣:10重量部を配合して、クッキングミル(松下電器製、ファイバーミキサー)で乾式混合したのち、ニーダーで110℃、2分溶融混練し、材料を調製した。この材料を金型温度:175℃、成形圧力:10MPa、成形時間:3分間の条件で、曲げ試験片を作製した。曲げ強度・曲げ弾性率は、JIS-K6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠して測定を行った。表2に測定結果を示す。

[0181] <実施例11、12>

実施例10において、実施例1で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム10重量部を配合する以外は、実施例10と同様の操作でゲルタイムと材料の評価を行っ

た。配合と結果は表2に示す。

[0182] <実施例13>

実施例10において、実施例1で得られた再生樹脂と固形分残渣に代えて、実施例3で得られた再生樹脂と固形分残渣の混合物を使用して、表2のように配合し、材料化評価を行った。結果を表2に示す。なお、本実施例では固形分残渣が樹脂に含まれているためゲルタイムの測定は行わなかった。材料の曲げ試験片の成形では硬化性の問題はなかった。

[0183] <実施例14>

実施例10において、実施例1で得られた再生樹脂に代えて、フェノールノボラック(住友ベークライト製 PR-51714)43重量部、実施例1で得られた固形分残渣に代えて、実施例2で得られた固形分残渣10重量部を使用する以外は、実施例10と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

[0184] <比較例3>

実施例10において、実施例1で得られた再生樹脂に代えて、フェノールノボラック(住友ベークライト製 PR-51714)43重量部、実施例1で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム10重量部を使用する以外は、実施例10と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

[0185] <比較例4>

実施例10において、実施例1で得られた再生樹脂に代えて、比較例1で得られた再生樹脂43重量部、実施例1で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム10重量部を使用する以外は、実施例10と同様の操作を行った。結果を表2に示す。

[0186] [表2]

	実施例10	実施例11	実施例12	実施例13	実施例14	比較例3	比較例4
150°Cゲルタイム(秒)	119	122	131	—	—	124	190
実施例1の樹脂(重量部)	43						
実施例2の樹脂(重量部)		43					
実施例6の樹脂(重量部)			43				
実施例3の樹脂/残渣混合物(重量部)				53			
比較例1の樹脂(重量部)							43
フェノールホック(重量部)					43	43	
ヘキサメチレンジアミン(重量部)	7	7	7	7	7	7	7
木粉(重量部)	40	40	40	40	40	40	40
実施例1の回収残渣 ¹⁾ (重量部)	10						
実施例2の回収残渣 ¹⁾ (重量部)					10		
炭酸カルシウム(重量部)		10	10			10	10
曲げ強度(MPa)	85	84	82	87	87	85	59
曲げ弾性率(MPa)	6,950	7,010	7,100	6,990	7,040	7,000	6,010

¹⁾残渣は使用前に120°C、8時間乾燥し、クッキングミキサーを使用して凝集物の解砕を行ったものである。

[0187] 比較例3は、処理回収物を用いない通常フェノール樹脂成形材料であるが、これと、実施例10~14の結果を比べると、同等の特性が得られた。

次いで、熱硬化性樹脂を含むプラスチックを連続的に分解反応装置の反応器の直

後に、アルデヒド類と連続的に反応させる重合反応装置を具備した場合の実施例を記す。

[0188] <実施例15>

・フェノール樹脂成形材料の処理

粒子径を750 μm 以下に篩分し調製した汎用フェノール樹脂成形材料(住友ベークライト製 PM-8200)の硬化物:250gに、フェノール:650g、水:100g、塩基性触媒として、水酸化カルシウム12.5gを加え、30分間混合することによりスラリーを調製した。この混合物スラリーの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、23°Cで測定すると、0.01Pa \cdot sであった。

[0189] 再生樹脂組成物原料製造システムとして、分解反応装置のための流通式反応器と重合反応装置のための流通式反応器とを高圧配管で連結させて用いた。ここで、分解反応装置のための流通式反応器は、内径6.2mm、全長13.4mの Hastelloy C-276 製管型反応器であり、これには、吐出量最大6L/h、最大吐出圧15MPaのスラリーポンプが接続されている。また、重合反応装置のための流通式反応器は、内径6.2mm、全長6.7mの Hastelloy C-276 製管型反応器であり、これには、吐出量最大1L/h、最大吐出圧15MPaのプランジャーポンプが接続されている。

[0190] まず、分解反応装置において、反応器内の温度を300°C、空間時間を20分間、反応器内の圧力を10MPaとなるよう設定し、前記スラリーを管型反応器に供給し、連続操作にて分解処理した。次いで、得られた生成物の混合物を、高圧配管を通して重合反応装置の反応器に導入して、前記プランジャーポンプで、37%ホルマリン水溶液:135g(ホルムアルデヒド:50g)を注入して、反応器内の温度を250°C、空間時間を10分間、内圧を10MPaとなるよう設定して、連続操作で重合反応を行った。得られた混合物を減圧濾過により、ろ液と固形分残渣とに分離した。ろ液から常圧蒸留にて水を留去して、減圧蒸留によりフェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂を取り出した。再生樹脂の分析は、実施例1と同様な手順で行った。結果は表3に示した。

[0191] [表3]

反応器	実施例15		実施例16		実施例17		実施例18		実施例19		実施例20		実施例21		実施例22		実施例23	
	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	P	流通式	E	流通式	P
熱硬化性樹脂を含むプラスチック種1)	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	750	1000	750	750	750	750
熱硬化性樹脂を含むプラスチック粒径2)	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250
熱硬化性樹脂を含むプラスチック量(g)	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650
フェニール化合物総量(g)	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650	650
その他の溶媒(水)(g)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
触媒種	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	なし	なし	なし	Ca(OH) ₂	
触媒量(g)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0	0	0	12.5	
スラリー粘度(Pa·s)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015	0.8	0.8	0.01	
温度(°C)	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	300	320	300	300	300	
圧力(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
反応(空間)時間(分)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	
重合反応器の位置	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	分解後	
アルデヒド類化合物種	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	
アルデヒド量(g) 3)	50	50	50	50	50	50	75	75	75	25	25	50	50	50	50	50	50	
水の量(g) 4)	85	85	85	85	85	85	128	128	128	43	43	100	100	85	85	85	85	
重合温度(°C)	250	200	200	300	300	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	250	
重合圧力(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
重合反応(空間)時間(分)	10	20	20	5	5	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	
樹脂成分収量(g)	428	401	440	440	440	471	471	471	392	392	419	419	420	420	142	142	484 ^{b)}	
低沸点成分(g)	516	544	504	504	504	469	469	469	555	555	528	528	517	517	408	408	516	
回収残渣(g)	56	55	56	56	56	60	60	60	53	53	53	53	63	63	180	180	-	
樹脂成分重量平均分子量	5200	3600	2400	2400	2400	8000	8000	8000	3100	3100	5100	5100	5500	5500	2800	2800	5210	
樹脂成分水酸基当量	125	121	122	122	122	122	122	122	123	123	121	121	142	142	121	121	125	

1) P...住友ベークライト社製 PM-8200
 2) E...住友ベークライト社製 EME-6300H
 3) アルデヒド量

ホルマリンの場合：ホルマリン中のホルムアルデヒドの量
 パラホルムの場合：パラホルムの量
 4) 重合工程における水の量
 ホルマリンの場合：ホルマリン中の水の量
 パラホルムの場合：パラホルムをスラリー化するために加えた水の量
 5) 樹脂成分と残渣の混合物...少量をサンプリングし内訳を調べた結果樹脂成分100重量部に対し、残渣12重量部の比率であった。

[0192] <実施例16~22>

表3の配合、条件により、実施例15と同様な装置・操作で、フェノール樹脂成形材料硬化物、エポキシ樹脂成形材料硬化物の処理を行った。結果は表3にまとめて示した。

[0193] <実施例23>

・固形分残渣を分離しないフェノール樹脂成形材料の処理

実施例15と同様な装置・操作で、熱硬化性樹脂を含むプラスチックを分解処理し、次いで重合反応させた後、固液分離操作を行わずに、常圧蒸留にて水を留去して、減圧蒸留により、フェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂と固形分残渣の混合物を取り出した。

この操作により、再生樹脂と固形分残渣の混合物484g、低沸点成分516gを得た。なお、この再生樹脂と固形分残渣の混合物から少量をサンプリングし、再生樹脂と固形分残渣との比率を調べると、再生樹脂100重量部に対し、固形分残渣12重量部の比率であった。さらに、再生樹脂の重量平均分子量は5210、水酸基当量は125であった。結果は表3にまとめて示した。

[0194] 表3に示すように、分解処理のための反応器の直後に重合反応装置を具備した場合に、実施例15から実施例23では、重量平均分子量で2400から8000の再生樹脂を回収することができた。表1に示した実施例1から実施例9のように重合反応部がない場合は、回収できる再生樹脂の重量平均分子量が880から4640であり、より高分子量の再生樹脂を回収することができた。

[0195] 続いて、熱硬化性樹脂を含むプラスチックを連続的に分解処理する反応器の直後に固液分離装置を設置して、固液分離装置の後に、アルデヒド類と連続的に反応させる重合反応装置を具備した場合の実施例を記す。

[0196] <実施例24>

・フェノール樹脂成形材料の処理

粒子径を750 μ m以下に篩分し調製した汎用フェノール樹脂成形材料(住友ベークライト製 PM-8200)の硬化物:250gに、溶媒として、フェノール:650g、水:100g、塩基性触媒として、水酸化カルシウム12.5gを加え、30分間混合することによりス

ラリーを調製した。この混合物スラリーの粘度を、東京計器製E型粘度計を用いて、23°Cで測定すると、0.01Pa・sであった。

[0197] 次に、吐出量最大6L/h、最大吐出圧15MPaのスラリーポンプが接続され、内径6.2mm、全長13.4mの Hastelloy C-276 製管型反応器を備えた分解反応装置を使用して、反応器内(分解反応部内)の温度を300°C、空間時間を20分間、反応器内の圧力を10MPaとなるよう設定し、前記スラリーを管型反応器に供給し、連続操作にて分解処理した。続いて、固液分離操作として、減圧ろ過により、得られた生成物の混合物を、ろ液と固形分残渣とに分離した。次いで、吐出量最大1L/h、最大吐出圧15MPaのプランジヤーポンプが接続され、内径6.2mm、全長6.7mの Hastelloy C-276 製管型反応器を用いて、前記プランジヤーポンプで、37%ホルマリン水溶液:135g(ホルムアルデヒド:50g)とろ液をこの重合反応のための反応器に注入して、反応器内の温度を250°C、空間時間を10分間、反応器内の圧力を10MPaとなるよう設定して、連続操作で重合反応を行った。

[0198] 次いで、重合反応により高分子量化した後の生成物の混合物から、常圧蒸留にて水を留去して、減圧蒸留によりフェノールを含む低沸点成分を分留、最後に再生樹脂を取り出した。再生樹脂の分析は、実施例1と同様な手順で行った。結果は表4に示した。

[0199] [表4]

	実施例24	実施例25	実施例26	実施例27	実施例28	実施例29	実施例30	実施例31
	流通式 P	流通式 P	流通式 P	流通式 P	流通式 P	流通式 P	流通式 P	流通式 E
反応器								
熱硬化性樹脂を含むプラスチック種1)	750	750	750	750	750	750	1000	750
熱硬化性樹脂を含むプラスチック粒後2)	250	250	250	250	250	250	250	250
熱硬化性樹脂を含むプラスチック量(g)	650	650	650	650	650	650	650	380
フェノール(g)	650	650	650	650	650	650	650	380
その他の溶媒(水)(g)	100	100	100	100	100	100	100	100
触媒種	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	Ca(OH) ₂	なし	なし
触媒量(g)	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	12.5	0	0
スラリー粘度(Pa·s)	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.01	0.015	0.8
温度(°C)	300	300	300	300	300	300	320	300
圧力(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10
反応(空間)時間(分)	20	20	20	20	20	20	20	20
重合反応器の位置	固液分離後	固液分離後	固液分離後	固液分離後	固液分離後	固液分離後	固液分離後	固液分離後
アルデヒド類化合物種	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン	ホルマリン
アルデヒド量(g) 3)	50	50	50	75	25	50	50	50
水の量(g) 4)	85	85	85	128	43	100	85	85
重合温度(°C)	250	200	300	250	250	250	250	250
重合圧力(MPa)	10	10	10	10	10	10	10	10
重合反応(空間)時間(分)	10	20	5	10	10	10	10	10
樹脂成分収量(g)	422	405	432	460	392	422	419	151
低沸点成分(g)	522	537	513	478	554	521	516	398
回収残渣(g)	56	58	55	62	54	57	65	181
樹脂成分重量平均分子量	5100	3400	2800	9000	3100	4900	5600	2800
樹脂成分水酸基当量	125	121	122	122	123	121	142	121

1) P...住友ベークライト社製 PM-8200
 2) E...住友ベークライト社製 EME-6300H
 3) アルデヒド量

ホルマリンの場合: ホルマリン中のホルムアルデヒドの量

パラホルムの場合: パラホルムの量

4) 重合工程における水の量

ホルマリンの場合: ホルマリン中の水の量

パラホルムの場合: パラホルムをスラリー化するために加えた水の量

[0200] <実施例25~31>

表4の配合、条件により、実施例24と同様の装置・操作でフェノール樹脂成形材料硬化物、エポキシ樹脂成形材料硬化物の処理を行った。結果は表4に示す。

[0201] 表4に示すように、固液分離の後に重合反応装置を具備したことにより、実施例24から実施例31では、重量平均分子量で2800から9000の再生樹脂を回収することができた。表1に示した実施例1から実施例9のように重合反応装置がない場合は、回収できる再生樹脂の重量平均分子量が880から4640であり、より高分子量の再生樹脂を回収することができた。

[0202] <実施例32>

・フェノール樹脂成形材料としてのリサイクル

実施例15で得られた再生樹脂100重量部に対し、ヘキサメチレンテトラミン15重量部を配合し、150℃の熱盤でゲルタイムを測定した。さらに、実施例15で回収した再生樹脂:43重量部に対して、ヘキサメチレンテトラミン:7重量部、木粉:40重量部、実施例15で得られた固形分残渣:10重量部を配合して、クッキングミル(松下電器製、ファイバーミキサー)で乾式混合したのち、ニーダーで110℃、2分熔融混練し、材料を調製した。この材料を金型温度:175℃、成形圧力:10MPa、成形時間:3分間の条件で、曲げ試験片を作製した。曲げ強度・曲げ弾性率は、JIS-K6911「熱硬化性プラスチック一般試験方法」に準拠して測定を行った。表5に測定結果を示す。

[0203] [表5]

	実施例32	実施例33	実施例34	実施例35	実施例36	実施例37
150°Cゲルタイム(秒)	101	99	126	97	—	—
実施例15の樹脂(重量部)	43	43				
実施例16の樹脂(重量部)			43			
実施例24の樹脂(重量部)				43		
実施例23の樹脂/残渣混合物(重量部)					53	
比較例1の樹脂(重量部)						
フェノールボック(重量部)						43
ヘキサメチルトランシ(重量部)	7	7	7	7	7	7
木粉(重量部)	40	40	40	40	40	40
実施例15の回収残渣 ¹⁾ (重量部)	10					10
炭酸カルシウム(重量部)		10	10	10		
曲げ強度(MPa)	90	91	85	95	87	86
曲げ弾性率(MPa)	7900	7900	7500	7800	7900	7000

1)残渣は使用前に120°C、8時間乾燥し、クッキングミキサーを使用して凝集物の解砕を行ったものである。

[0204] <実施例33>

実施例32において、実施例15で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム1

0重量部配合した以外は、実施例32と同様の操作でゲルタイムと材料の評価を行った。配合と結果は表5に示す。

[0205] <実施例34>

実施例32において、実施例15で得られた再生樹脂に代えて、実施例16で得られた再生樹脂43重量部と、実施例15で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム10重量部配合した以外は、実施例32と同様の操作でゲルタイムと材料の評価を行った。配合と結果は表5に示す。

[0206] <実施例35>

実施例32において、実施例15で得られた再生樹脂に代えて、実施例24で得られた再生樹脂43重量部と、実施例15で得られた固形分残渣に代えて、炭酸カルシウム10重量部配合した以外は、すべて実施例32と同様の操作でゲルタイムと材料の評価を行った。配合と結果は表5に示す。

[0207] <実施例36>

実施例32において、実施例15で得られた再生樹脂と固形分残渣に代えて、実施例23で得られた再生樹脂と固形分残渣の混合物を使用して、表5のように配合し、材料化評価を行った。結果を表4に示す。なお、本実施例では固形分残渣が再生樹脂に含まれているためゲルタイムの測定は行わなかった。材料の曲げ試験片の成形では硬化性の問題はなかった。

[0208] <実施例37>

実施例32において、実施例15で得られた再生樹脂に代えて、フェノールノボラック(住友ベークライト製 PR-51714)43重量部を使用した以外は、実施例32と同様の操作を行った。その結果を表5に示す。

[0209] 表5において、実施例32～37の結果では、処理回収物を用いない通常のフェノール樹脂成形材料である比較例3と比べて、同等もしくは同等以上の特性が得られた。これは、アルデヒド類との重合部を具備することで高分子量の再生樹脂を回収できたことによるものである。

[0210] 以上述べたように、本発明によれば、熱硬化性樹脂を含む産業廃棄物や一般廃棄物などから再生樹脂組成物原料を連続的に製造することができる再生樹脂組成物

原料製造システムを提供すること、また、この再生樹脂組成物原料製造システムを用いた再生樹脂組成物原料製造方法、さらに、この再生樹脂組成物原料製造方法を用いて製造された再生樹脂組成物原料、また、この再生樹脂組成物原料を樹脂組成物として成形された成形体を提供することが可能である。

産業上の利用可能性

[0211] 本発明の分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法は、熱硬化性樹脂を含む産業廃棄物や一般廃棄物などから再生樹脂組成物の原料を連続的に製造することができる。また、本発明の再生樹脂組成物原料、成形体は、本発明の分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法を利用して得られるものである。従って、本発明の分解反応装置、再生樹脂組成物原料製造システム、再生樹脂組成物原料製造方法、再生樹脂組成物原料、および、成形体は、産業上の利用可能性を有する。

請求の範囲

- [1] 熱硬化性樹脂を分解処理する分解反応装置であって、
熱硬化性樹脂を含む樹脂組成物と、前記熱硬化性樹脂のモノマー成分またはこのモノマー成分の誘導体を含む溶媒とを導入する導入部と、前記樹脂組成物および前記溶媒を加熱・加圧して、前記溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、前記熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含有する第1の処理回収物を得る分解反応部と、前記第1の処理回収物を排出する排出部とを有し、
前記導入部への前記樹脂組成物および前記溶媒の導入と、前記分解反応部での前記熱硬化性樹脂の分解処理と、前記排出部からの前記第1の処理回収物の排出とが、いずれも連続的に行われることを特徴とする分解反応装置。
- [2] 前記分解反応部は、管型反応器で構成され、その内部に前記樹脂組成物および前記溶媒を流通させつつ分解処理する請求の範囲第1項に記載の分解反応装置。
- [3] 前記管型反応器の長さを L [m]とし、前記管型反応器の内径を D [m]としたときに、 L/D は、10～5000である請求の範囲第2項に記載の分解反応装置。
- [4] 前記管型反応器の内部には、静止型混合器が設けられている請求の範囲第2項または3に記載の分解反応装置。
- [5] 前記分解反応部での処理温度は、200～500℃である請求の範囲第1項ないし第4項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [6] 前記分解反応部内の圧力は、1～60MPaである請求の範囲第1項ないし第5項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [7] 前記分解反応部での空間時間は、1～60分間である請求の範囲第1項ないし第6項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [8] 前記導入部には、前記樹脂組成物と前記溶媒との混合物を導入し、前記導入部における前記混合物の粘度は、0.001～1000Pa・sである請求の範囲第1ないし第7項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [9] 前記導入部へ前記樹脂組成物および前記溶媒を連続的に供給する供給部を有する請求の範囲第1項ないし第8項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [10] 前記供給部は、前記樹脂組成物と前記溶媒とを混合して混合物を得る混合装置を

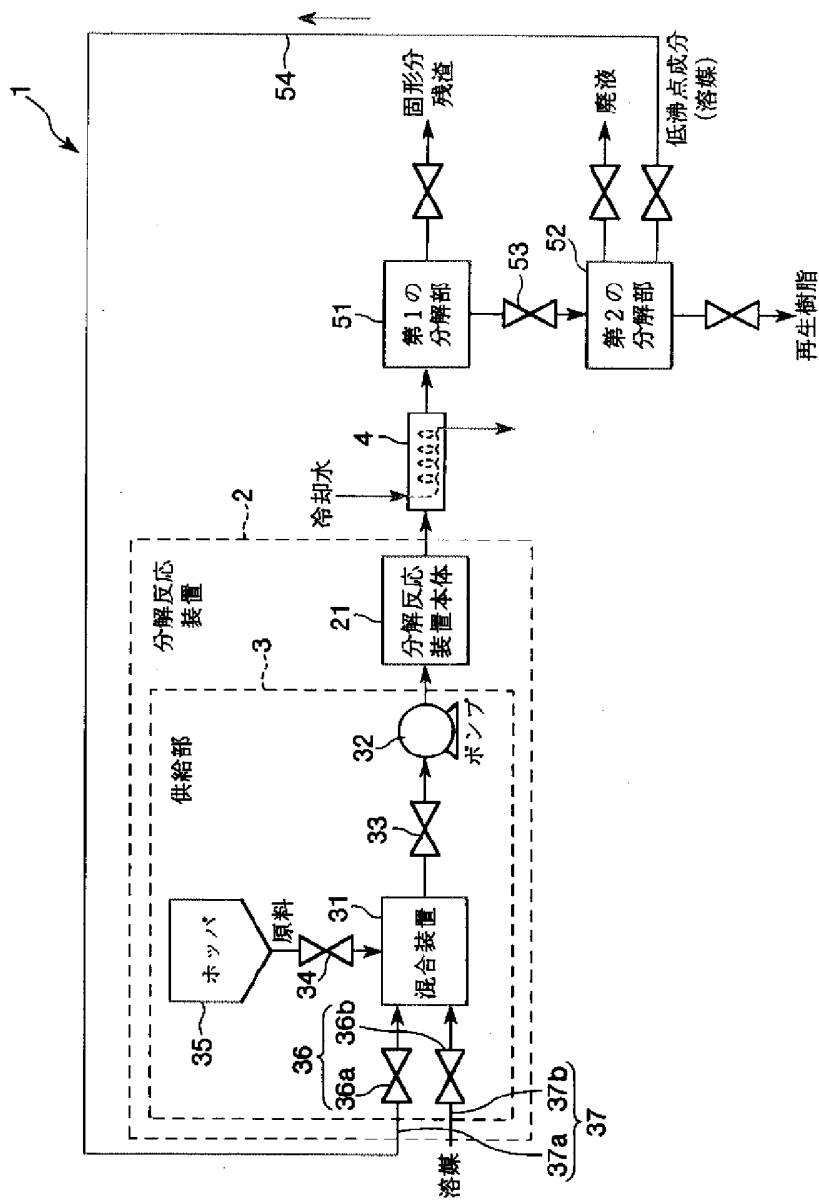
- 有する請求の範囲第9項に記載の分解反応装置。
- [11] 前記供給部は、前記樹脂組成物および前記溶媒を加圧して前記導入部へ供給する加圧装置を有する請求の範囲第9項または第10項に記載の分解反応装置。
- [12] 前記供給部は、前記樹脂組成物および前記溶媒とともに、塩基性触媒を前記導入部に供給する請求の範囲第9項ないし第11項のいずれかに記載の分解反応装置。
- [13] 請求の範囲第1項ないし第12項のいずれかに記載の分解反応装置を有し、
前記分解反応装置の前記排出部から排出された前記第1の処理回収物および/
またはこれを処理した第2の処理回収物の少なくとも一部を再生樹脂組成物の原料とすることを特徴とする再生樹脂組成物原料製造システム。
- [14] 前記第1の処理回収物と多官能化合物とを導入し前記再生樹脂と前記多官能化合物とを重合反応させて、高分子量化した再生樹脂を含む前記第2の処理回収物を得る重合反応装置を有する請求の範囲第13項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [15] 前記第1の処理回収物から、固形分残渣を分離して除去する第1の分離部と、前記第2の処理回収物から、高分子量化した前記再生樹脂と、前記溶媒を含む低沸点成分とを分離して抽出する第2の分離部とを有し、前記第1の分離部と前記第2の分離部との間に、前記重合反応装置が設置されている請求の範囲第14項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [16] 前記重合反応装置は、前記再生樹脂と多官能化合物とを重合反応させて、前記第2の処理回収物を得る重合反応部を有し、前記重合反応部への前記再生樹脂および前記多官能化合物の導入と、前記重合反応部での前記重合反応と、前記重合反応部からの前記第2の処理回収物の排出とがいずれも連続的に行われる請求の範囲第14項または第15項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [17] 前記重合反応部は、反応管型反応器で構成され、その内部には、静止型混合器が設けられている請求の範囲第16項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [18] 前記重合反応部での処理温度は、100～400℃である請求の範囲第16項または第17項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [19] 前記重合反応部内の圧力は、60MPa以下である請求の範囲第16項ないし第18項

のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。

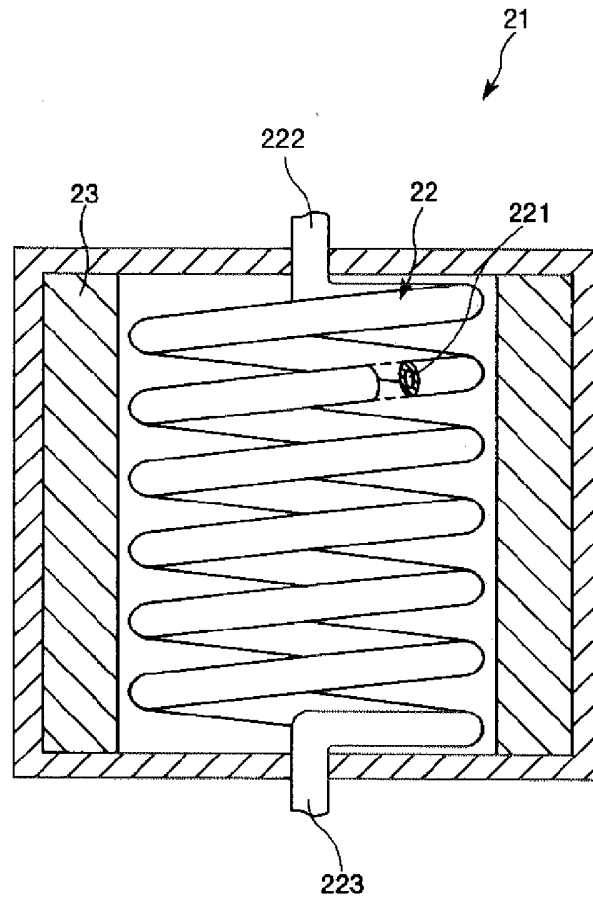
- [20] 前記重合反応部での空間時間は、1～60分間である請求の範囲第16項ないし第19項のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [21] 前記第1の処理回収物および／または前記第2の処理回収物から、固形分残渣を分離して除去する第1の分離部を有する請求の範囲第13項ないし第20項のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [22] 前記固形分残渣を除去された後の前記第1の処理回収物および／または前記第2の処理回収物から、前記再生樹脂および／または前記高分子量化した再生樹脂と、前記溶媒を含む低沸点成分とを分離して抽出する第2の分離部を有する請求の範囲第21項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [23] 前記第2の分離部には、前記第2の分離部で抽出された前記低沸点成分を前記分解反応装置の前記導入部側に帰還させる帰還路が接続されている請求の範囲第22項に記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [24] 前記分解反応装置と前記第1の分離部とは、前記分解反応装置から排出された前記第1の処理回収物を冷却する冷却装置を介して接続されている請求の範囲第21項ないし第23項のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システム。
- [25] 請求の範囲第13項ないし第24項のいずれかに記載の再生樹脂組成物原料製造システムを用いて、再生樹脂組成物の原料を得る再生樹脂組成物原料製造方法であって、
前記分解反応装置の前記導入部へ前記樹脂組成物および前記溶媒を連続的に導入し、
前記分解反応装置の前記分解反応部にて、前記樹脂組成物および前記溶媒を加熱・加圧して、前記溶媒を超臨界状態または亜臨界状態とすることにより、前記熱硬化性樹脂を低分子量化した再生樹脂を含む第1の処理回収物を得、
前記分解反応装置の前記排出部から前記第1の処理回収物を連続的に排出し、前記第1の処理回収物および／またはこれを処理した第2の処理回収物の少なくとも一部を再生樹脂組成物の原料とすることを特徴とする再生樹脂組成物原料製造方法。

- [26] 請求の範囲第25項に記載の再生樹脂組成物原料製造方法によって得られたことを特徴とする再生樹脂組成物原料。
- [27] 請求の範囲第26項に記載の再生樹脂組成物原料を用いて成形されたことを特徴とする成形体。

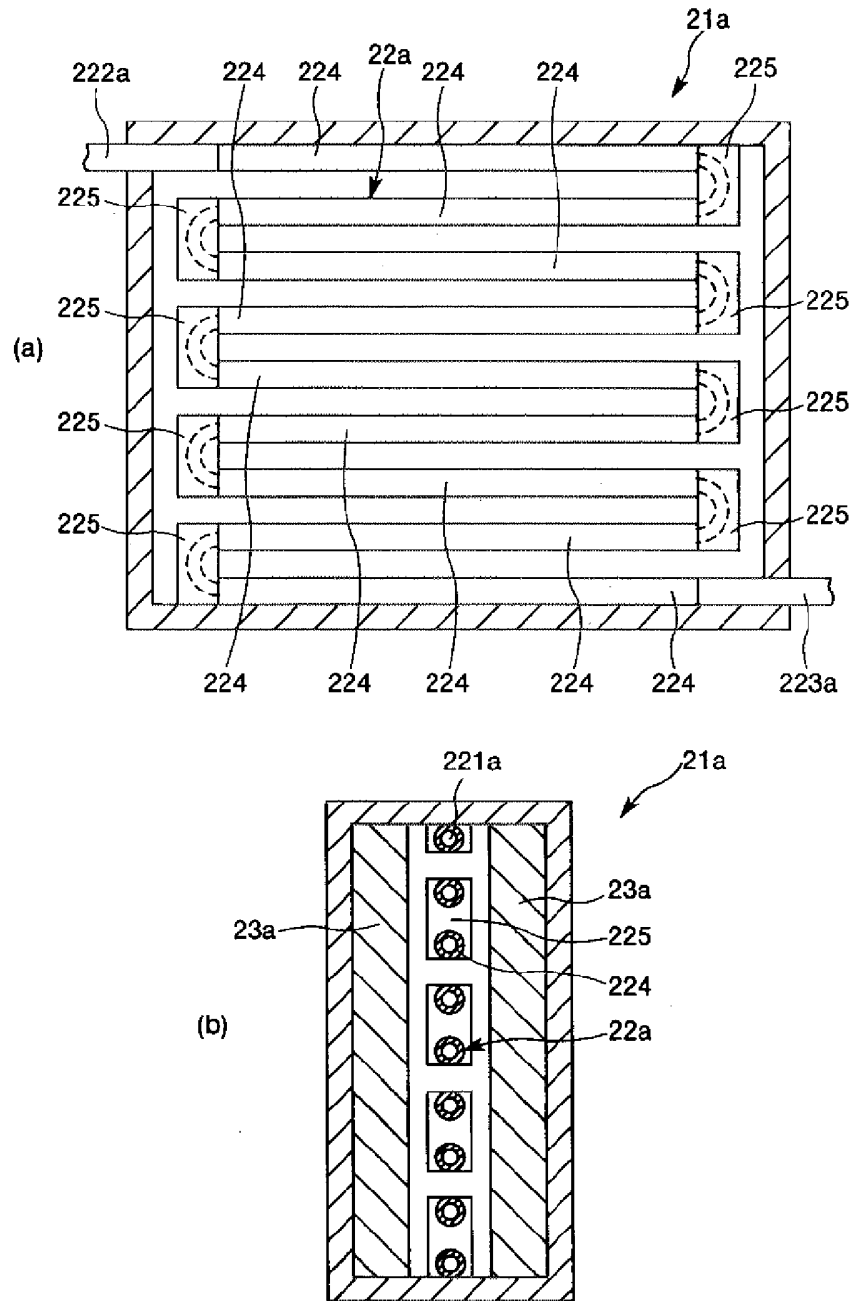
[図1]



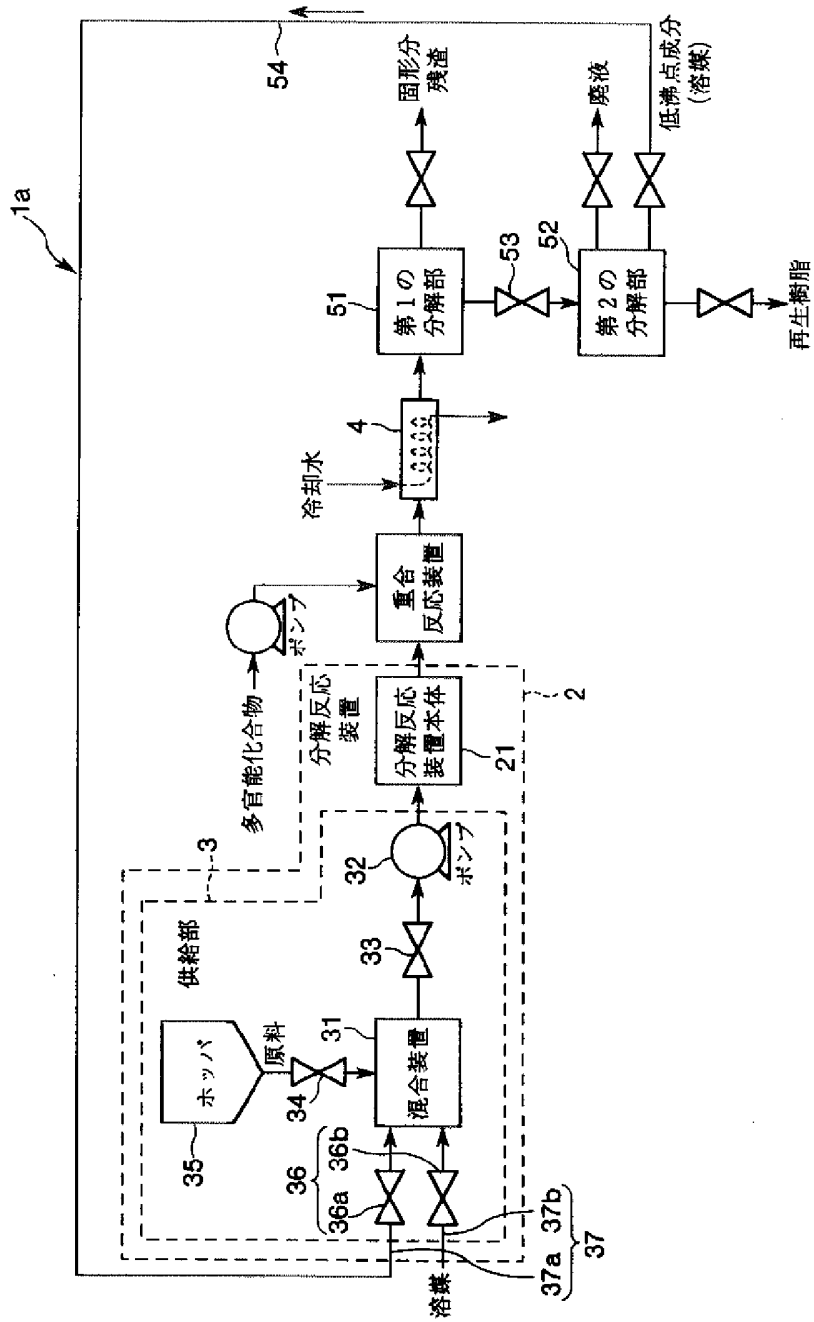
[図2]



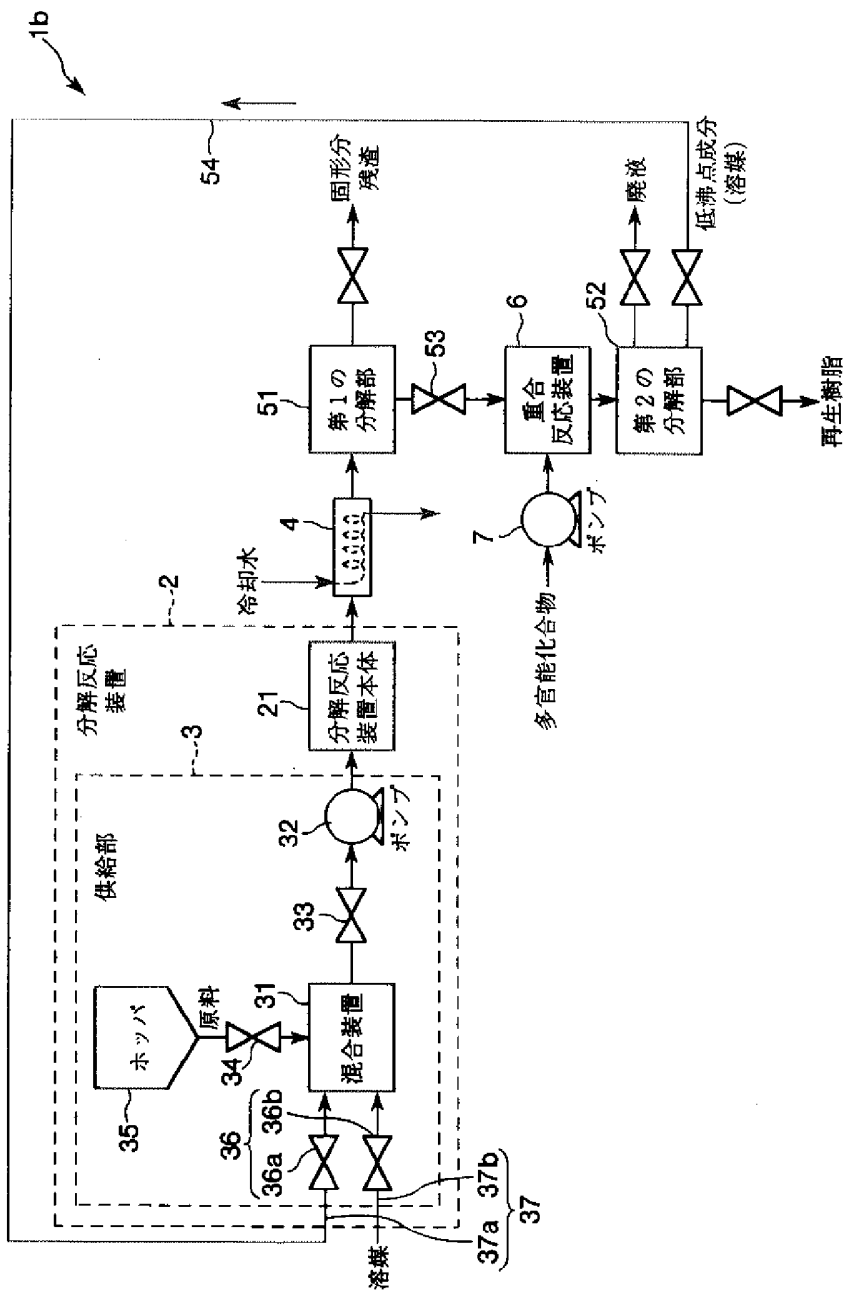
[図3]



[図4]



[図5]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018643

<p>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER C08J11/18(2006.01)</p> <p>According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC</p>														
<p>B. FIELDS SEARCHED</p> <p>Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J11/00-11/28</p> <p>Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2005 Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2005 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2005</p> <p>Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)</p>														
<p>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2003-253041 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0004], [0017], [0019]; Fig. 1 (Family: none)</td> <td>1-11, 13, 14, 26, 27 12, 15-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-98107 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; particularly, Claims (Family: none)</td> <td>12, 15-25</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2001-151933 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)</td> <td>15-25</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	JP 2003-253041 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0004], [0017], [0019]; Fig. 1 (Family: none)	1-11, 13, 14, 26, 27 12, 15-25	Y	JP 2001-98107 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; particularly, Claims (Family: none)	12, 15-25	Y	JP 2001-151933 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	15-25
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.												
X	JP 2003-253041 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0004], [0017], [0019]; Fig. 1 (Family: none)	1-11, 13, 14, 26, 27 12, 15-25												
Y	JP 2001-98107 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 April, 2001 (10.04.01), Full text; particularly, Claims (Family: none)	12, 15-25												
Y	JP 2001-151933 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text; particularly, Claims; Par. Nos. [0022], [0023] (Family: none)	15-25												
<p><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input type="checkbox"/> See patent family annex.</p>														
<p>* Special categories of cited documents:</p> <table border="0"> <tr> <td>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</td> <td>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</td> </tr> <tr> <td>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</td> <td>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</td> </tr> <tr> <td>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</td> <td>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</td> </tr> <tr> <td>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</td> <td>“&” document member of the same patent family</td> </tr> <tr> <td>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</td> <td></td> </tr> </table>			“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention	“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone	“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art	“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family	“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed			
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention													
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone													
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art													
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	“&” document member of the same patent family													
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed														
<p>Date of the actual completion of the international search 15 December, 2005 (15.12.05)</p>		<p>Date of mailing of the international search report 27 December, 2005 (27.12.05)</p>												
<p>Name and mailing address of the ISA/ Japanese Patent Office</p>		<p>Authorized officer</p>												
<p>Facsimile No.</p>		<p>Telephone No.</p>												

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018643

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-286572 A (Tohoku Electric Power Co., Inc.), 19 October, 1999 (19.10.99), Full text (Family: none)	1-27

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2005/018643

Box No. II Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 2 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:

3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

The invention according to claim 1 is not novel from JP 2003-253041 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 10 September, 2003 (10.09.03), full text of application, especially, the scope of claims, [0004], [0017] and Fig. 1.

No common matter, which is considered to be a special technical feature in the meaning of PCT Rule 13.2, the second sentence, can be found among the inventions according to claims 1 to 27.

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

the

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, payment of a protest fee.
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
- No protest accompanied the payment of additional search fees.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. **C08J11/18** (2006.01)

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl. C08J11/00-11/28

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2005年
日本国実用新案登録公報	1996-2005年
日本国登録実用新案公報	1994-2005年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2003-253041 A (住友ベークライト株式会社) 2003.09.10, 全文, 特に特許請求の範囲, 【0004】, 【0017】, 【0019】, 図1 (パテントファミリーなし)	1-11, 13, 14, 26, 27
Y		12, 15-25
Y	JP 2001-98107 A (住友ベークライト株式会社) 2001.04.10, 全文, 特に特許請求の範囲 (パテントファミリーなし)	12, 15-25

C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー	の日の後に公表された文献
「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの	「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの	「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)	「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献	「&」 同一パテントファミリー文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願	

国際調査を完了した日
15.12.2005

国際調査報告の発送日
27.12.2005

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員) 4D 9831
小久保 勝伊
電話番号 03-3581-1101 内線 3421

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2001-151933 A (住友ベークライト株式会社) 2001.06.05, 全文, 特に特許請求の範囲, 【0022】, 【0023】 (パテントファミリーなし)	15-25
A	JP 11-286572 A (東北電力株式会社) 1999.10.19, 全文 (パテントファミリーなし)	1-27

第II欄 請求の範囲の一部の調査ができないときの意見 (第1ページの2の続き)

法第8条第3項 (PCT17条(2)(a))の規定により、この国際調査報告は次の理由により請求の範囲の一部について作成しなかった。

1. 請求の範囲 _____ は、この国際調査機関が調査をすることを要しない対象に係るものである。つまり、

2. 請求の範囲 _____ は、有意義な国際調査をすることができる程度まで所定の要件を満たしていない国際出願の部分に係るものである。つまり、

3. 請求の範囲 _____ は、従属請求の範囲であってPCT規則6.4(a)の第2文及び第3文の規定に従って記載されていない。

第III欄 発明の単一性が欠如しているときの意見 (第1ページの3の続き)

次に述べるようにこの国際出願に二以上の発明があるとこの国際調査機関は認めた。

請求の範囲1に記載される発明は、JP 2003-253041 A (住友ベークライト株式会社) 2003.09.10, 全文, 特に特許請求の範囲, 【0004】, 【0017】, 図1から新規性が認められない。

請求項1-27に記載される発明に、PCT規則13.2の第2文の意味において特別な技術的特徴と考えられる共通事項を見いだせない。

1. 出願人が必要な追加調査手数料をすべて期間内に納付したので、この国際調査報告は、すべての調査可能な請求の範囲について作成した。
2. 追加調査手数料を要求するまでもなく、すべての調査可能な請求の範囲について調査することができたので、追加調査手数料の納付を求めなかった。
3. 出願人が必要な追加調査手数料を一部のみしか期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、手数料の納付のあった次の請求の範囲のみについて作成した。
4. 出願人が必要な追加調査手数料を期間内に納付しなかったため、この国際調査報告は、請求の範囲の最初に記載されている発明に係る次の請求の範囲について作成した。

追加調査手数料の異議の申立てに関する注意

- 追加調査手数料及び、該当する場合には、異議申立手数料の納付と共に、出願人から異議申立てがあった。
- 追加調査手数料の納付と共に出願人から異議申立てがあったが、異議申立手数料が納付命令書に示した期間内に支払われなかった。
- 追加調査手数料の納付を伴う異議申立てがなかった。