



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101434112 B

(45) 授权公告日 2011.05.04

(21) 申请号 200810215716.8

(22) 申请日 2008.09.02

(30) 优先权数据

2007-294982 2007.11.14 JP

2008-127783 2008.05.15 JP

(73) 专利权人 松下电器产业株式会社

地址 日本大阪府

(72) 发明人 宫坂将稔 小岛环生 矶见晃

田端大助 中裕之 酒井弥彦

(74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公司

司 31100

代理人 冯雅

(51) Int. Cl.

B29B 17/02 (2006.01)

审查员 王晓燕

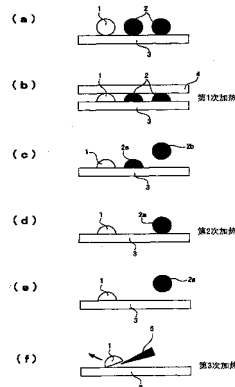
权利要求书 2 页 说明书 16 页 附图 13 页

(54) 发明名称

树脂分离方法

(57) 摘要

本发明涉及树脂材料的再利用,提供不发生排水、不受树脂材料比重及介质损耗特性影响的树脂材料的高纯度分离方法。该方法是将 2 种以上玻璃化温度不同的树脂(玻璃化温度:第 1 种树脂 1<第 2 种树脂 2)的分离对象物载置于分离部件 3 上,接着以第 1 种树脂 1 和第 2 种树脂 2 的玻璃化温度之间的温度进行第 1 次加热,再进行加压,藉此使第 1 种树脂 1 附着。接着通过以高于第 1 次加热温度的温度加以第 2 次加热的热过程,使第 2 种树脂 2 的形状复原,藉此脱离回收,另外用刀片 5 等将保持粘附在分离部件 3 上的第 1 种树脂 1 剥离并回收。



1. 树脂分离方法,其特征在于,将混有玻璃化温度及屈服应力不同的2种以上树脂的分离对象物载置于分离部件上进行第1次加热,同时加压,将此时的第1次加热的温度设定为低于所述树脂中1种以上的树脂的玻璃化温度、且高于1种以上的树脂的玻璃化温度的温度,将此时的加压力设定在玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂中、压缩屈服应力最高的树脂的压缩屈服应力以上,至少使玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂附着于所述分离部件上,将未附着于所述分离部件上的树脂或附着力小的树脂从所述分离部件上分离,进一步对附着了树脂的所述分离部件进行第2次加热,将此时的第2次加热的温度设定为高于第1次加热温度、且低于所述分离对象物中熔点最低的树脂的熔点的温度,只使玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂附着于所述分离部件,将附着于所述分离部件上的树脂从所述分离部件上分离,来进行分离;

上述的分离对象物包含聚丙烯、聚乙烯、聚乳酸、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈-苯乙烯、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯、聚碳酸酯中的至少任1种。

2. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将第1次加热的温度设定在所述玻璃化温度及屈服应力不同的2种以上树脂中,玻璃化温度最低的树脂的玻璃化温度、和玻璃化温度之低仅次于该树脂的树脂的玻璃化温度之间的温度。

3. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将第1次加热的温度设定在所述玻璃化温度及屈服应力不同的2种以上树脂中,玻璃化温度最高的树脂的玻璃化温度、和玻璃化温度之高仅次于该树脂的树脂的玻璃化温度之间的温度。

4. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,所述加压力是欲回收的树脂的压缩屈服应力的1.2倍以上的加压力。

5. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的最小厚度与最大厚度的差在5.5mm以内。

6. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在0.5mm以上6.0mm以下的范围内。

7. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在1.0mm以上6.0mm以下的范围内。

8. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在1.0mm以上3.0mm以下的范围内。

9. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,在第2次加热中,玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂的升温速度,小于玻璃化温度高于第1次加热温度的树脂的升温速度。

10. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,在第2次加热中,通过使玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂的升温速度小于玻璃化温度高于第1次加热温度的树脂的升温速度,使所述玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂在升温极限温度下的加热处理时间较所述玻璃化温度高于第1次加热温度的树脂短5秒以上,且所述玻璃化温度低于第1次加热温度的树脂的升温时间在60秒以下。

11. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,分离对象物由聚丙烯、及聚苯乙烯或丙烯腈-丁二烯-苯乙烯中的至少1种组成。

12. 如权利要求1所述的树脂分离方法,其特征在于,分离对象物由聚丙烯、及聚苯乙

烯或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯中的至少 1 种组成, 并将第 1 次加热的温度设定为 15°C 以上且低于除聚丙烯以外全部的分选对象物树脂种类的玻璃化温度的温度, 将第 2 次加热的温度设定为 70°C 以上 155°C 以下, 且高于第 1 次加热的温度。

13. 如权利要求 1 所述的树脂分离方法, 其特征在于, 分选对象物由聚丙烯、及聚苯乙烯或丙烯腈 - 丁二烯 - 苯乙烯中的至少 1 种组成, 并将第 1 次加热的温度设定为 15°C 以上且低于除聚丙烯以外全部的分选对象物树脂种类的玻璃化温度的温度, 将第 2 次加热的温度设定为 100°C 以上 155°C 以下, 且高于第 1 次加热的温度。

## 树脂分离方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及用于废旧家电制品的再资源化的,从混有树脂片的分离对象物中分离树脂的技术。

### 背景技术

[0002] 近年的大量生产、大量消费、大量废弃型的经济活动引起了温室效应和资源枯竭等全球性的环境问题。在这样的情况下,为构建循环型社会,自平成 13 年 4 月起实施了家电再利用法,废旧空调 (air conditioner)、电视机显像管、冰箱·冰柜、洗衣机的再利用被定为义务。

[0003] 以往,无用的家电制品在家电再利用工厂破碎后,利用磁力、风力、振动等将不同材料分离回收,进行再资源化。尤其是金属材料,通过使用比重分选装置或磁力分选装置,可高纯度回收铁、铜、铝等不同材料,实现高再资源化率。

[0004] 另一方面,树脂材料中,轻比重的聚丙烯(以下记作 PP)可通过湿法比重分选与高比重物分离,以较高纯度回收。然而,湿法比重分选中,发生大量的排水和比重相近的聚苯乙烯(以下记作 PS)和丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(以下记作 ABS)无法分离等均已成为大问题。此外近年,高比重的填充剂填充聚丙烯复合材料的需求也在扩大,这是用以往的比重分离难以应对的。

[0005] 在下述的专利文献 1、专利文献 2 中,提出了考虑了与树脂材料再资源化相关的上述问题的分离方法。

[0006] 专利文献 1 提出了利用了作为分离对象的 2 种树脂的熔融温度差的分离方法,该方法加热一对耐热钢制转动面使之达到分离对象的 2 种树脂的熔融温度的中间温度,将分离对象的 2 种树脂通过上述加热的转动面的间隙,只使熔融温度低的树脂附着于上述加热的转动面上,藉此分离 2 种树脂。

[0007] 此外,专利文献 2 提出了利用了树脂材料间介质损耗的不同的分离方法。该方法对混有 2 种以上树脂的分离对象物加以电磁波等来施以介质加热,利用不同树脂材料的发热特性不同所导致的熔融特性差异进行分离,利用这些方法,既不发生排水,也不受树脂材料比重的影响。

[0008] 专利文献 1:日本专利实开平 4-126822 号公报

[0009] 专利文献 2:日本专利特开 2002-234031 号公报

### 发明内容

[0010] 然而,在专利文献 1 中,对于 PP 和 PS 等与其它物质的粘附性低的低极性分子物质,熔融树脂的附着强度变得不稳定,无法作高纯度的分离。此外,如果低熔点树脂与高熔点树脂同时通过加热的滑动面的间隙,则会在熔融了的低熔点树脂上附着有未熔融的高熔点树脂,无法分离的问题。

[0011] 此外,在专利文献 2 中,由于无法进行介质损耗特性相近的树脂材料的分离,因此

高纯度的回收十分困难。

[0012] 本发明是解决上述已有问题的发明,其目的是提供不发生排水、不受树脂材料比重及介质损耗特性影响的树脂分离方法。

[0013] 本发明的权利要求 1 记载的树脂分离方法的特征在于,将混有玻璃化温度及屈服应力不同的 2 种以上树脂的分离对象物载置于分离部件上进行第 1 次加热,同时加压,将此时的第 1 次加热的温度设定为低于上述树脂中 1 种以上的树脂的玻璃化温度、且高于 1 种以上的树脂的玻璃化温度的温度,将此时的加压力设定在玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂中、压缩屈服应力最高的树脂的压缩屈服应力以上,至少使玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂附着于上述分离部件上,将未附着于上述分离部件上的树脂或附着力小的树脂从上述分离部件上分离,进一步对附着了树脂的上述分离部件进行第 2 次加热,将此时的第 2 次加热的温度设定为高于第 1 次加热温度、且低于上述分离对象物中熔点最低的树脂的熔点的温度,只使玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂附着于上述分离部件,将附着于上述分离部件上的树脂从上述分离部件上分离,来进行分离。

[0014] 本发明的权利要求 2 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将第 1 次加热的温度设定在上述玻璃化温度及屈服应力不同的 2 种以上树脂中,玻璃化温度最低的树脂的玻璃化温度、和玻璃化温度之低仅次于该树脂的树脂的玻璃化温度之间的温度。

[0015] 本发明的权利要求 3 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将第 1 次加热的温度设定在上述玻璃化温度及屈服应力不同的 2 种以上树脂中,玻璃化温度最高的树脂的玻璃化温度、和玻璃化温度之高仅次于该树脂的树脂的玻璃化温度之间的温度。

[0016] 本发明的权利要求 4 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,上述加压力是欲回收的树脂的压缩屈服应力的 1.2 倍以上的加压力。

[0017] 本发明的权利要求 5 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的最小厚度与最大厚度的差在 5.5mm 以内。

[0018] 本发明的权利要求 6 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在 0.5mm 以上 6.0mm 以下的范围内。

[0019] 本发明的权利要求 7 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在 1.0mm 以上 6.0mm 以下的范围内。

[0020] 本发明的权利要求 8 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,将分离对象物载置于分离部件上的树脂的加压方向上的厚度在 1.0mm 以上 3.0mm 以下的范围内。

[0021] 本发明的权利要求 9 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,在第 2 次加热中,玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂的升温速度,小于玻璃化温度高于第 1 次加热温度的树脂的升温速度。

[0022] 本发明的权利要求 10 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,在第 2 次加热中,通过使玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂的升温速度小于玻璃化温度高于第 1 次加热温度的树脂的升温速度,使上述玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂在升温极限温度下的加热处理时间较上述玻璃化温度高于第 1 次加热温度的树脂短 5 秒以上,且上述玻璃化温度低于第 1 次加热温度的树脂的升温时间在 60 秒以下。

[0023] 本发明的权利要求 11 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,分离对象物包含聚丙烯、聚乙烯、聚乳酸、聚氯乙烯、聚苯乙烯、丙烯腈—苯乙烯、丙烯腈—丁二

烯—苯乙烯、聚碳酸酯中的至少任 1 种。

[0024] 本发明的权利要求 12 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,分离对象物由聚丙烯、及聚苯乙烯或丙烯腈—丁二烯—苯乙烯中的至少 1 种组成。

[0025] 本发明的权利要求 13 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,分离对象物由聚丙烯、及聚苯乙烯或丙烯腈—丁二烯—苯乙烯中的至少 1 种组成,并将第 1 次加热的温度设定为 15°C 以上且低于除聚丙烯以外全部分离对象物树脂种类的玻璃化温度的温度,将第 2 次加热的温度设定为 70°C 以上 155°C 以下,且高于第 1 次加热的温度。

[0026] 本发明的权利要求 14 记载的树脂分离方法如权利要求 1 所述,其特征在于,分离对象物由聚丙烯、及聚苯乙烯或丙烯腈—丁二烯—苯乙烯中的至少 1 种组成,并将第 1 次加热的温度设定为 15°C 以上且低于聚丙烯以外全部分离对象物的树脂种类的玻璃化温度的温度,将第 2 次加热的温度设定为 100°C 以上 155°C 以下,且高于第 1 次加热的温度。

[0027] 根据该构成,通过将厚度在设定范围内的树脂的分离对象物载置于分离部件上,并以上述分离对象物树脂的玻璃化温度之间的温度进行加热加压,可介以分离部件,将玻璃化温度高于加热温度的树脂,和低于加热温度的树脂分离开。由此,能够从用已有技术无法分离的上述分离对象物中高纯度地分离所要的树脂。

#### 附图说明

[0028] 图 1 是表示本发明的实施方式 1 的树脂分离方法的工序截面图。

[0029] 图 2 是同一实施方式中各树脂的压缩屈服应力随温度变化的测定结果的说明图。

[0030] 图 3 是同一实施方式中 PP 的加压力和回收率的关系图。

[0031] 图 4 是同一实施方式中对分离对象物的第 1 次加热与 PP 回收率的关系图。

[0032] 图 5 是对于 PP、PS 分离对象物,第 1 次加热与 PP 纯度的关系图。

[0033] 图 6 是对于 PP、ABS 分离对象物,第 1 次加热与 PP 回收率的关系图。

[0034] 图 7 是对于 PP、ABS 分离对象物,第 1 次加热与 PP 纯度的关系图。

[0035] 图 8 是对于 PP、PS 分离对象物,第 2 次加热与 PP 及 PS 纯度的关系图。

[0036] 图 9 是对于 PP、PS 分离对象物,第 2 次加热与 PP 回收率的关系图。

[0037] 图 10 是含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 2 次加热时间,与 PP 及 PS 和分离部件的粘附强度的关系图。

[0038] 图 11 是 PP 的红外线吸收特性图。

[0039] 图 12 是 PS 的红外线吸收特性图。

[0040] 图 13 是第 2 次加热方法的特性图。

[0041] 图 14 是 PS 和 PP 在升温极限温度下的加热时间的差与 PP 及 PS 的纯度的关系图。

[0042] 图 15 是表示本发明的实施方式 2 的树脂分离方法的工序截面图。

[0043] 图 16 是对于 PP、PS、ABS 分离对象物,第 1 次加热与 PP 回收率的关系图。

[0044] 图 17 是对于 PP、PS、ABS 分离对象物,第 1 次加热与 PP 纯度的关系图。

[0045] 图 18 是表示本发明的实施方式 3 的树脂分离方法的工序截面图。

#### 具体实施方式

[0046] 实施方式 1

[0047] 图 1 ~ 图 14 表示本发明的实施方式 1。

[0048] 图 1(a) ~ 图 1(f) 表示从混有玻璃化温度及屈服应力不同的第 1 种树脂 1 及第 2 种树脂 2 两种树脂的分离对象物中, 分离树脂的工序。

[0049] 图 1(a) 中, 在分离部件 3 上载置了上述分离对象物。这里, 第 1 种树脂 1 的玻璃化温度低于第 2 种树脂 2 的玻璃化温度。

[0050] 图 1(b) 中, 进行第 1 次加热。此时的加热温度是第 1 种树脂 1 和第 2 种树脂 2 的玻璃化温度之间的温度。

[0051] 此时, 通过平板 4 将第 1 种树脂 1 和第 2 种树脂 2 紧压在分离部件 3 上。该加压力的大小与第 1 种树脂 1 的压缩屈服应力相同或在其之上, 通过在此状态下对第 1 种树脂 1 及第 2 种树脂 2 加热加压, 至少使第 1 种树脂 1 附着于分离部件 3 上。换言之, 此时的第 1 种树脂 1, 由于以在玻璃化温度以上且在压缩屈服应力以上的条件加热加压, 因此发生塑性变形, 附着于分离部件 3 上。此外, 虽然当上述加热加压的加压力在第 2 种树脂 2 的压缩屈服应力以上时, 第 2 种树脂 2 也会发生形状变形, 附着于分离部件 3 上, 但是由于加工变形在低于玻璃化温度的温度下进行, 因此如果在压力释放后加以高于第 1 次加热温度的热过程, 则形状恢复到加压前的状态, 从分离部件 3 上脱离。此外, 当上述加热加压的加压力小于第 2 种树脂 2 的压缩屈服应力时, 第 2 种树脂 2 不附着于分离部件 3 上。另外, 如果分离部件 3 使用金属网或冲孔金属等表面有凹凸形状的板材, 则可获得良好的粘附强度。

[0052] 接着如图 1(c) 所示, 通过释放上述加压压力, 使分离部件 3 倾斜、或是使分离部件 3 微振动等的方法, 可分离附着于分离部件 3 上的树脂和未附着于分离部件 3 上的树脂。这里, 未附着于分离部件 3 上的第 2 种树脂 2b 从分离部件 3 上脱离。附着于分离部件 3 上的第 2 种树脂 2 用 2a 表示。

[0053] 另外, 当分离对象物中含有在图 1(b) 的加热加压条件下不附着于分离部件 3 上的材质 (金属、纸、木片、热固性树脂等) 时, 可和第 2 种树脂 2b 一样作为未粘附物, 与附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 1、第 2 种树脂 2a 分离除去。

[0054] 接着在图 1(d) 中, 以高于第 1 次加热温度、且低于第 1 种树脂 1 及第 2 种树脂 2 中熔点较低的树脂的熔点的温度进行第 2 次加热。由此, 一直附着于分离部件 3 上的第 2 种树脂 2a 的形状复原至加压前的状态, 变为从分离部件 3 上脱离的状态或与分离部件 3 的附着强度显著降低的状态, 因此, 通过使分离部件 3 倾斜、或是使分离部件 3 微振动等的方法, 可如图 1(e) 所示, 与附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 1 分离。

[0055] 另外, 上述第 1 次加热及第 2 次加热, 既可通过使分离部件 3 和热板接触来实施, 也可无特别限定地采用辐射方式或热风方式等。

[0056] 接着在图 1(f) 中, 可通过用刀片 5 等刮落的方式回收附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 1。此时, 如果通过对第 1 种树脂 1 进行第 3 次加热使第 1 种树脂 1 的弹性模量下降, 则第 1 种树脂 1 和分离部件 3 的分离会变得容易。

[0057] 一般的, 在加热树脂材料时, 存在着从低温下的坚硬、无流动性的状态, 在某个狭窄的温度范围内刚性迅速降低、流动性迅速增加的温度。引起这样的物理性质变化的温度称为玻璃化温度。

[0058] 下面的表 1 是使用精工电子株式会社制的示差扫描热量计 (differential Scanning Calorimeter) (型号: DSC220) 测定 PP、PE、PLA、PVC、PS、AS、ABS

及 PC 的玻璃化温度的结果。确认了由各树脂的不同导致的玻璃化温度的明显差异。

[0059] 表 1

[0060]

树脂品种	PE	PP	PLA	PVC	PS	AS	ABS	PC
商品号	CAT#041	J-380A	LACEAH-100J	VU50	MW2C	CAT#195	EX18Z	GSH2030SRGSH
制造商	SP2	湘南石油	三井化学	日本塑料工业	东洋苯乙烯	SP2	UMG	三菱工程 (Mitsubishi engineering)
玻璃化温度	-140℃	-20℃	60℃	84℃	98℃	106℃	118℃	147℃

[0061] 另外,表中的SP2是Scientific Polymer Products. Inc. (美国),UMG是UMG •ABS股份有限公司 (UMG ABS. Ltd.)。

[0062] 对树脂材料施加压力,在使该加压力上升时,如果达到树脂材料的弹性极限以上的范围,则到达对应加压力的些许增加、位移(应变)即开始急剧增加的点(屈服点)。到达该点时的加压力定义为压缩屈服应力。

[0063] 图2是使用东京冲机制造所(TOKYO SEIZOSHO Ltd.)制的压缩应力测定器(型号:TCM10000(压缩负载速度1mm/分))测定表1中各树脂材料的压缩屈服应力随温度变化的结果。

[0064] 各树脂材料均随温度的升高而压缩屈服应力减小,当达到玻璃化温度以上时,达到测定极限以下。这是因为在玻璃化温度以上时树脂的流动性急剧增加,可知在玻璃化温度以上时,各树脂均容易在低加压力下发生压缩变形。

[0065] 实施例1

[0066] 对从含PP及PS的分离对象物中分离所要的树脂的方法进行说明。

[0067] 这里的第1种树脂1是PP,第2种树脂2是PS。

[0068] 将分离部件3和分离对象物装载于平板压机的加压板上,为达到规定厚度而夹有3.0mm的垫板(spacer),加压60秒,进一步去除1.0mm以下的树脂,藉此使加压方向上的厚度均一化至1.0mm以上3.0mm以下的范围内。

[0069] 另外,以辊压机代替平板压机的压缩方式也能将树脂均一化至所要的厚度。使用辊压机时,不论立式、卧式都可使树脂的厚度连续地均一化,此时通过优化、最优化压辊间隙(roll gap)、压辊径、压辊旋转数、压辊数,可有效地实施树脂厚度的均一化。

[0070] 分离部件3使用网孔0.28mm、线径0.23mm、大小150mm×150mm的不锈钢金属网。

[0071] 接着按相当于分离部件3总面积的45~55%的比例、在树脂之间互不重叠的条件下将上述分离对象物载置于分离部件3上,将该分离部件3装载于热压机的热板上,于70℃进行第1次加热,以加压力20000kgf进行30秒的加热加压。

[0072] 接着将载置有施加了加热加压的分离对象物的上述分离部件3装载于电热板上,在以150℃进行20秒的第2次加热的同时,倾斜分离部件3并分离回收第2种树脂2。

[0073] 接着将分离除去了第2种树脂2的分离部件3装载于上述电热板上,以150℃进行30秒的第3次加热,且在上述电热板上利用厚度1mm的不锈钢制刀片,将粘附在上述分离部件3上的第1种树脂1刮落,剥离回收。

[0074] 利用红外吸光分析装置对第2次加热及第3次加热中分离的树脂实施定性分析,确认树脂分离的质量。结果,通过第2次加热脱离的树脂为纯度100%的PS,通过第3次加热用刀片刮落的树脂为纯度100%的PP。

[0075] 另外,优选在均一化至规定厚度之前,用筛子将分离对象物的颗粒径均一化。首先用网孔8.5mm的筛子除去分离对象物中的粗大物,接着用网孔1.0mm的筛子去除分离对象物中的小混杂片和粉末,藉此能将分离对象物的颗粒径均一化至一定范围内。

[0076] 另外,可见第1次加热温度越高,树脂的粘附强度越大,此外第2、第3次加热温度越高,树脂的剥离越容易的倾向。然而,如果以分离对象物中的树脂熔点以上的温度进行加热,则会引起树脂的熔融,因此粘附及剥离无法完全地进行,无法进行高效的分离。因此,加热温度不能超过上述分离对象物中熔点最低的树脂的熔点。

[0077] 下面,就对上述树脂分离的质量造成影响的加热加压时的加压力、第1、第2次加热的温度、树脂的厚度以及杂质的影响依次进行说明。

[0078] 一加热加压时的加压力的影响一

[0079] 图 3 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的加热加压时的加压力与 PP 回收率的关系。横轴为相对于第 1 次加热的温度下 PP 的压缩屈服应力,第 1 次加热的温度下对分离对象物的加压力的比率。纵轴的 PP 回收率(%)为相对于分离对象物中所含的 PP 总量,通过第 3 次加热回收的 PP 量的百分率(%)。

[0080] 如图 3 所示,发现如果增大加压力,则 PP 的回收率提高。通过将加压力提高到 PP 的压缩屈服应力以上,可使 PP 保持粘附在分离部件上,能够从分离对象物中回收 PP。此外还发现了相对于 PP 的压缩屈服应力,PP 的加压力优选 PP 的回收率达到 100% 时的 1.2 倍以上。

[0081] 也用表 1 中例举的 PP 以外的树脂进行了同样的验证,结果对任一种树脂都能够以屈服压缩应力以上的条件回收,此外以屈服压缩应力的 1.2 倍以上的条件可得到高回收率。

[0082] 另外,由于加压力过大会产生分离部件的破损、对设备的负荷增大、树脂的破坏等问题,因此需根据分离部件和设备规格设定上限值。

[0083] 一第 1 次加热温度的影响一

[0084] 图 4 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 1 次加热温度与 PP 回收率的关系。图 5 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 1 次加热温度与 PP 纯度的关系。图 5 的纵轴的 PP 纯度(%)为相对于通过第 3 次加热回收的树脂总量,通过第 3 次加热回收的 PP 量的百分率(%)。

[0085] 图 4 的实线为在加压力 20000kgf 下加热加压 30 秒所得曲线。当第 1 次加热温度在 40℃ 以下时,由于 PP 不附着于分离部件 3 上,因此无法使 PP 保持在分离部件 3 上,无法进行分离回收。当第 1 次加热温度在从 60℃ 以上至 90℃ 的区间内时,PP 的附着强度增大,通过第 2 次加热及第 3 次加热的操作,能够使 PP 的纯度及回收率达到 100%。

[0086] 另外,图 4 的虚线为在加压力 40000kgf 下加热加压 30 秒所得曲线,由于在 15℃ 以上 PP 的附着强度增大,因此能够使 PP 的纯度及回收率达到 100%。在加压力如此高的条件下,能够于低温域分离 PP。但是,如果将压力提高至高于 40000kgf 则会发生分离部件的破坏。

[0087] 此外如图 5 所示,如果将第 1 次加热的温度提高至 100℃ 以上,则由于该温度不仅比 PP 的玻璃化温度、也比 PS 的玻璃化温度高,因此无法通过第 2 次加热使 PS 的形状复原,PP 的纯度下降。

[0088] 通过以上结果发现,对于含 PP 及 PS 的分离对象物,必须以 15℃ 以上 90℃ 以下的温度进行第 1 次加热,更优选在加压力 20000kgf 下以 60℃ 以上 90℃ 以下的温度进行第 1 次加热。

[0089] 图 6 是表示在含 PP 及 ABS 的分离对象物的分离中的第 1 次加热温度与 PP 回收率的关系。图 7 是表示在含 PP 及 ABS 的分离对象物的分离中的第 1 次加热温度与 PP 纯度的关系。

[0090] 如图 6 和图 7 所示,可确认与含 PP 及 PS 的分离对象物的分离相同的倾向。如图 6 所示,当第 1 次加热的温度在 40℃ 以下时,无法使 PP 附着保持在分离部件 3 上,无法进行分离回收。当第 1 次加热的温度在从 60℃ 至 110℃ 的范围内时,PP 的附着强度增大,通过第

2 次加热及第 3 次加热的操作,能够使 PP 的纯度及回收率达到 100%。另外,图 6 的虚线为在加压力 40000kgf 条件下加热加压 30 秒所得曲线,由于在 15°C 以上 PP 的附着强度增大,因此能够使 PP 的纯度及回收率达到 100%。

[0091] 此外如图 7 所示,如果将第 1 次加热的温度提高至 120°C 以上,则由于该温度不仅比 PP、也比 ABS 的玻璃化温度高,因此无法通过第 2 次加热使 ABS 的形状复原,PP 的纯度下降。

[0092] 通过以上结果发现,对于含 PP 及 ABS 的分离对象物,必须以 15°C 以上 110°C 以下的温度进行第 1 次加热,更优选在加压力 20000kgf 下以 60°C 以上 110°C 以下的温度进行第 1 次加热。

[0093] 一第 2 次加热温度的影响一

[0094] 图 8 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 2 次加热温度与 PP 及 PS 纯度的关系。图 9 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 2 次加热温度与 PP 回收率的关系。

[0095] 图 8 的纵轴的 PS 纯度 (%) 为相对于通过第 2 次加热脱离回收的树脂总量,通过第 2 次加热脱离回收的 PS 量的百分率 (%)。另一方面,图 8 的纵轴的 PP 纯度 (%) 为以设定的温度进行第 2 次加热后,相对于通过第 3 次加热分离回收的树脂总量,通过第 3 次加热回收的 PP 量的百分率。

[0096] 如图 8 所示,在第 2 次加热的温度低于 70°C 时,由于第 2 次加热的温度较第 1 次加热低,PS 的形状不会复原至加压前的形状,因此 PS 未从分离部件 3 上脱离,无法有效地分离 PP 和 PS。如果将第 2 次加热的温度提高至 70°C 以上,则由于 PS 的形状开始复原,因此 PS 从分离部件上脱离,能够进行 PP 和 PS 的分离。

[0097] 在第 2 次加热的温度在从 100°C 至 155°C 范围内加热 20 秒的情况下,能使 PP 的纯度达到 100%。此外如图 9 所示,如果将第 2 次加热的温度提高至 155°C 以上,则由于 PP 熔融并熔接于分离部件 3 上,PP 的回收率下降。

[0098] 也用表 1 中例举的 PP 以外的树脂进行了同样的验证,结果第 2 次加热(日语:2 次加热,根据上下文应该是指第 2 次加热)必须在低于分离对象物中融点最低的树脂的融点、且高于第 1 次加热温度的温度下进行。

[0099] 通过以上结果发现,对于含 PP 及 PS 的分离对象物、含 PP 及 ABS 的分离对象物、以及含 PP、PS 及 ABS 的分离对象物,必须将温度设定为 70°C 以上 155°C 以下、且高于第 1 次加热温度的温度进行第 2 次加热,优选将温度设定为 100°C 以上 155°C 以下、且高于第 1 次加热温度的温度进行第 2 次加热。

[0100] 一树脂厚度的影响一

[0101] 由于在分离对象物的形状偏差较大的情况下,加压时会发生压力的偏差、无法获得良好的附着现象,因此优选对分离对象物的厚度作预先地均一化。发现如果加压方向上的厚度中树脂最大厚度相对于最小厚度的差在 5.5mm 以内,则压力施加得基本均一,可获得良好的附着现象。

[0102] 为研究厚度的影响,使用垫板通过平板压机实施厚度的调整。下面的表二是相对于分离对象物在加压方向上的厚度范围,PP 及 PS 的纯度及回收率的测定结果。

[0103] 表 2

[0104]

加压方向上的厚度范围 (mm)	PP 的回收率 (%)	PS 的回收率 (%)	PP 的纯度 (%)	PS 的纯度 (%)
0.5~6.0	76	79	100	91.2
1.0~6.0	89	94	100	98.4
1.0~3.0	100	100	100	100

[0105] 将分离部件 3 和分离对象物装载于平板压机的加压板上,为达到规定厚度而夹有

6.0mm 的垫板, 加压 60 秒, 进一步去除不足 0.5mm 的树脂, 藉此使加压方向上的厚度均一化至 0.5mm 以上 6.0mm 以下的范围内, 并使最大厚度相对于最小厚度的差调整至 5.5mm 以内。此时, PS 的纯度达到 90% 以上, 能够通过与其它树脂分离方法组合, 由大多数树脂材料制造商进行树脂的再生, 因此该方法较佳。

[0106] 同样的, 如果通过用垫板等进行的厚度调整, 使上述树脂的厚度均一化至 1.0mm 以上 6.0mm 以下的范围内, 则 PS 纯度达到 98% 以上, 达到可直接作为再利用材料, 由树脂材料制造商进行再生的纯度, 因此该方法更佳。

[0107] 进一步, 如果将上述树脂的厚度均一化至 1.0mm 以上 3.0mm 以下的范围内, 则 PP 及 PS 的纯度及回收率达到 100%, 因此该方法更佳。

[0108] 用表 1 中例举的其它树脂进行了同样的验证, 结果确认了在其它树脂上也有与 PP 及 PS 树脂相同的现象。

[0109] 一第 2 次加热的升温速度的影响—

[0110] 图 10 是表示含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 2 次加热时间, 与 PP 及 PS 和分离部件的粘附强度的关系。分离对象物在将加压方向上的厚度均一化至 0.5mm 以上 6.0mm 以下的范围内后使用。PP 及 PS 的粘附强度为使用日本电产神步公司 (NIDEC-SHIMPO CORPORATION) 制的 force gauge FGP—20 测定与分离部件间的水平方向的剪切应力的值。另外, 为了用倾斜和微振动等将分离对象物简单地从分离部件上脱附, 粘附强度以零为佳。此外, 为将分离对象物稳定地维持附着于分离部件上, 粘附强度以 2N 以上为佳。也就是说, 在含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中, 第 2 次加热后 PS 的粘附强度为零、且 PP 的粘附强度为 2N 以上, 则可得到良好的分离结果。

[0111] 如图 10 所示, 可知随着第 2 次加热时间的增大, PS 的粘附强度下降, 第 2 次加热的时间在 20 秒以上时 PS 的粘附强度为零。关于 PP 的粘附强度, 确认厚度在 1mm 以上的 PP 的粘附强度没有下降。然而, 对于厚度小于 1mm 的 PP, 可知随着第 2 次加热时间的增大, 粘附强度下降, 如果第 2 次加热的时间在 20 秒以上, 则存在粘附强度小于 2N 的 PP, 成为 PS 的纯度低下和 PP 的回收率低下的原因。

[0112] 因此, 对厚度小于 1mm 的 PP 的粘附强度低下的抑制方法进行研究, 结果发现, 通过使第 2 次加热中的 PP 的升温速度小于 PS 的升温速度, 将 PP 的第 2 次加热时间实质性地缩短, 是第 2 次加热中 PP 的粘附强度低下的抑制方法。

[0113] PP 和 PS 的升温速度的控制, 可利用树脂的红外线吸收特性的差异来简便地实施。图 11 及图 12 为 PP 及 PS 的红外线吸收曲线, 如果照射 PP 不吸收、只有 PS 吸收的  $500 \sim 1200\text{cm}^{-1}$  波数带的红外线, 则 PS 优先被加热。此外, 实际上, 利用有着图 13 所示特性的锗系红外线滤色片和近红外线平板加热器同时加热 PP 和 PS, 结果以良好的再现性确认了相对于 PS 的升温速度, PP 的升温速度较小。

[0114] 表 3 是利用上述锗系红外线滤色片和近红外线平板加热器实施含 PP 及 PS 的分离对象物的分离中的第 2 次加热, 藉此使 PP 的升温速度减小、在升温极限温度 ( $150^{\circ}\text{C}$ ) 下的实际加热时间相对于 PS 短 5 秒之时的 PP 及 PS 的纯度及回收率的测定结果, 并为比较一并记载了利用电热板进行第 2 次加热的结果。根据表 3 可以确认, 通过缩短 PP 的加热时间, 可改善 PP 及 PS 的纯度及回收率。

[0115] 表 3

[0116]

第 2 次加热方法	PP 的回收率 (%)	PS 的回收率 (%)	PP 的纯度 (%)	PS 的纯度 (%)
近红外线加热器 + 红外线滤色片	96	90	100	98
电热板	76	79	100	91

[0117] 图 14 是表示 PS 和 PP 在升温极限温度下的加热时间的差与 PP 及 PS 纯度的关系。

发现通过将 PP 的加热时间缩短 5 秒以上, PS 树脂的纯度达到 98% 以上, 达到可直接作为再利用材料, 由树脂材料制造商进行再生的纯度。然而, 如果 PP 达到升温极限温度的时间, 即升温时间超过 60 秒, 则开始出现第 2 次加热后的粘附强度在 2N 以下的 PP, 因此优选 PP 的加热时间相对于 PS 短 5 秒以上、且升温时间在 60 秒以下。

[0118] 实施方式 2

[0119] 图 15 ~ 图 17 表示本发明的实施方式 2。

[0120] 图 15(a) ~ 图 15(f) 表示从混有玻璃化温度及屈服应力不同的第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 以及第 3 种树脂 8 三种树脂的分离对象物中, 分离树脂的工序。

[0121] 图 15(a) 中, 在分离部件 3 上载置了分离对象物。这里, 第 1 种树脂 6 的玻璃化温度低于第 2 种树脂 7 的玻璃化温度。第 2 种树脂 7 的玻璃化温度低于第 3 种树脂 8 的玻璃化温度。

[0122] 图 15(b) 中, 进行第 1 次加热。此时的加热温度是第 1 种树脂 6 的玻璃化温度以上、且低于第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 的玻璃化温度的温度。

[0123] 此时, 通过平板 4 将第 1 种树脂 6 和第 2 种树脂 7 以及第 3 种树脂 8 紧压在分离部件 3 上。该加压力的大小与第 1 种树脂 6 的压缩屈服应力相同或在其之上, 通过在此状态下对第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 加热加压, 至少使第 1 种树脂 6 附着于分离部件 3 上。

[0124] 此外, 对于第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8, 虽然当上述加热加压的加压力在第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 各自的压缩屈服应力以上时, 各自会发生形状变形, 附着于分离部件 3 上, 但是由于加工变形在低于玻璃化温度的温度下进行, 因此如果在压力释放后加以高于第 1 次加热温度的热过程, 则形状恢复到加压前的状态, 从分离部件 3 上脱离。

[0125] 当上述加热加压的加压力小于压缩屈服应力时, 第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 不附着于分离部件 3 上。

[0126] 接着如图 15(c) 所示, 如果释放上述加压压力, 则当第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 未附着于分离部件 3 上时, 根据和实施方式 1 同样的理由, 通过使分离部件 3 倾斜、或是使分离部件 3 微振动等的方法, 可与附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 6 分离。

[0127] 在图 15(d) 中, 通过以高于第 1 次加热温度、且低于第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 中熔点较低的树脂的熔点的温度进行第 2 次加热, 第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 的形状复原至加压前的状态, 变为不附着于分离部件 3 上的状态或附着强度显著降低的状态, 因此, 通过使分离部件 3 倾斜或微振动等方法, 可如图 15(e) 所示, 与第 1 种树脂 6 分离。

[0128] 保持附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 6 可如图 15(f) 所示, 以用刀片 5 等刮落的方式回收。此时, 如果通过对第 1 种树脂 6 进行第 3 次加热使第 1 种树脂 6 的弹性模量下降, 则第 1 种树脂 6 和分离部件 3 的分离将变得容易。

[0129] 发现在这种玻璃化温度及屈服应力各不相同的 3 种树脂混在一起的情况下, 优选从玻璃化温度较低的树脂开始依次使之保持粘附于分离部件 3 上, 使之高纯度化的方法。另外, 从分离部件 3 上分离的第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8, 可以通过反复进行同样的操作来分离。

[0130] 图 16 是表示在含 PP、PS、ABS 的树脂混合物的分离中, 第 1 次加热温度与 PP 回收

率的关系。图 17 是表示在含 PP、PS、ABS 的树脂混合物的分离中,第 1 次加热温度与 PP 的纯度的关系。

[0131] 如图 16 所示,当第 1 次加热的温度在 40℃ 以下时,由于 PP 未附着于分离部件 3 上,因此无法使 PP 保持粘附于分离部件 3 上,无法进行分离回收。当第 1 次加热的温度在 60℃ 以上 90℃ 以下的区间内进行加热时,通过进行随后的第 2 次加热及第 3 次加热的操作,可使 PP 的纯度及回收率达到 100%。另外,图 16 的虚线为在加压力 40000kgf 下加热加压 30 秒所得曲线,由于在 15℃ 以上 PP 的附着强度增大,因此能够使 PP 的纯度及回收率达到 100%。

[0132] 此外如图 17 所示,如果将第 1 次加热的温度提高至 100℃ 以上,则由于该温度不仅比 PP 的玻璃化温度、也比 PS 的玻璃化温度高,因此无法通过第 2 次加热使 PS 的形状复原,无法剥离。

[0133] 通过以上结果发现,对于含 PP、PS 及 ABS 的分离对象物,必须以 15℃ 以上 90℃ 以下的温度进行第 1 次加热,更优选在加压力 20000kgf 下以 60℃ 以上 90℃ 以下的温度进行第 1 次加热。

[0134] 实施方式 3

[0135] 图 18 表示本发明的实施方式 3。

[0136] 图 18(a) ~ 图 18(f) 与实施方式 2 相同,表示从混有玻璃化温度及屈服应力不同的第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 以及第 3 种树脂 8 三种树脂的分离对象物中,分离树脂的工序。

[0137] 图 18(a) 中,在分离部件 3 上载置了分离对象物。这里,第 1 种树脂 6 的玻璃化温度低于第 2 种树脂 7 的玻璃化温度。第 2 种树脂 7 的玻璃化温度低于第 3 种树脂 8 的玻璃化温度。

[0138] 图 18(b) 中,进行第 1 次加热。此时的加热温度是第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 的玻璃化温度以上、且低于第 3 种树脂 8 的玻璃化温度的温度。

[0139] 此时,通过平板 4 将第 1 种树脂 6 和第 2 种树脂 7 以及第 3 种树脂 8 紧压在分离部件 3 上。该加压力的大小,与第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 中压缩屈服应力较高的树脂的压缩屈服应力相同或在其之上,通过在此状态下对第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 加热加压,至少使第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 附着于分离部件 3 上。换言之,此时的第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7,由于以在第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 的玻璃化温度以上且在第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 各自的压缩屈服应力以上的条件加热加压,因此发生塑性变形,附着于分离部件 3 上。

[0140] 虽然当上述加热加压的加压力在第 3 种树脂 8 的压缩屈服应力以上时,第 3 种树脂 8 也会发生形状变形,附着于上述分离部件 3 上,但是由于加工变形在低于玻璃化温度的温度下进行,因此如果在压力释放后加以高于第 1 次加热温度的热过程,则形状恢复到加压前的状态,从分离部件 3 上脱离。

[0141] 当上述加热加压的加压力小于第 3 种树脂 8 的压缩屈服应力时,第 3 种树脂 8 不附着于分离部件 3 上。

[0142] 接着如图 18(c) 所示,如果释放上述加压压力,则当第 3 种树脂 8 未附着于分离部件 3 上时,根据和实施方式 1 同样的理由,通过倾斜或微振动等方法,可与附着于分离部件

3 上的树脂分离。

[0143] 接着在图 18(d) 中,进行第 2 次加热。此时的温度,是高于第 1 次加热温度、且低于第 1 种树脂 6、第 2 种树脂 7 及第 3 种树脂 8 中熔点最低的树脂的熔点的温度。由此,第 3 种树脂 8 的形状复原至加压前的状态,变为不附着于分离部件 3 上的状态或附着强度显著降低的状态,因此,通过使分离部件 3 倾斜或微振动等方法,可如图 18(e) 所示,与第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 分离。

[0144] 保持附着于分离部件 3 上的第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 可如图 18(f) 所示,以用刀片 5 等刮落的方式回收。此时,如果通过对第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 进行第 3 次加热使第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 的弹性模量下降,则第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7 和分离部件 3 的分离将变得容易。

[0145] 发现在这种玻璃化温度及屈服应力各不相同的 3 种树脂混在一起的情况下,优选从玻璃化温度较高的树脂开始依次脱离分离部件 3,使其高纯度化的方法。另外,从分离部件 3 上分离的第 1 种树脂 6 及第 2 种树脂 7,可以通过反复进行同样的操作来分离。

[0146] 一杂质的存在一

[0147] 即使是在分离对象物中含有所要的树脂以外的杂质的情况下,也同样可以利用玻璃化温度及屈服应力的差异从分离对象物中分离所要的树脂。

[0148] 在杂质的成分中含有橡胶、胶带、低熔点树脂时,在通过加热加压附着的上述杂质中存在第 2 次加热中不脱离的杂质,上述杂质的一部分混入用刀片刮落并剥离回收的所要树脂中,所要树脂的纯度下降。此外,在杂质的成分中含有有着第 1 次加热温度以上的玻璃化温度的杂质时,由于通过第 2 次加热,上述杂质的一部分的形状复原至加压前的状态,因此通过第 2 次加热脱离回收的树脂的纯度下降。此外,在杂质的成分中含有金属、木材、纸等时,由于上述杂质不粘附在分离部件上,因此能分离所要的树脂。

[0149] 在这种分离对象物中含有杂质的情况下,虽然根据杂质的种类和含量的不同,会引起所要树脂的纯度变化,但是也可分离所要的树脂。因此,即使在本发明的工序中混入一些杂质,也可分离所要的树脂。

[0150] 将含 PP、PS、ABS 及杂质的废家电的破碎塑料分离对象物作为样品,进行本发明的 PP 的高纯度分离的验证实验。上述的样品是对废旧家电制品的冰箱,首先通过手工分选去除压缩机及含高纯度树脂部件的箱内部件,之后,用粉碎机进行粉碎,进一步通过风力分选、磁力分选、静电分离等工序去除金属等所得的最大颗粒径在 10.0mm 左右的破碎屑。

[0151] 事先取出上述样品的一部分,利用众所周知的红外吸光分析、比重分析、目测及触诊等分析上述样品中的 PP 及杂质含量,之后实施 PP 的分离。下面的表 4 表示上述样品中的 PP 的含有率(%)、上述样品中的杂质的含有率(%)、以及剥离回收的 PP 的纯度(%)的测定结果。

[0152] 表 4

[0153]

PP 的含有率 (%)	杂质 (%)	PP 的纯度 (%)
38.6	2.3	99.1
38.6	1.1	99.6
38.6	0.5	99.9

[0154] 通过表 4, 验证了即使是在混入了杂质的情况下, 仍然能够维持可作为再利用材料进行再生的纯度。

[0155] 由此可见, 本发明对废弃家电中含量特别多的 PP、PS、ABS 的分离特别有效。对于以往用比重分选等无法分离的填充剂填充树脂, 和将来需求增大的 PLA 等也很有效。

[0156] 本发明的利用玻璃化温度差异的分离对象物的分离方法, 可作为从废家电或一般废弃物中所含的树脂混杂片中、将特定的树脂材料再资源化的分离方法, 用于树脂的资源循环。

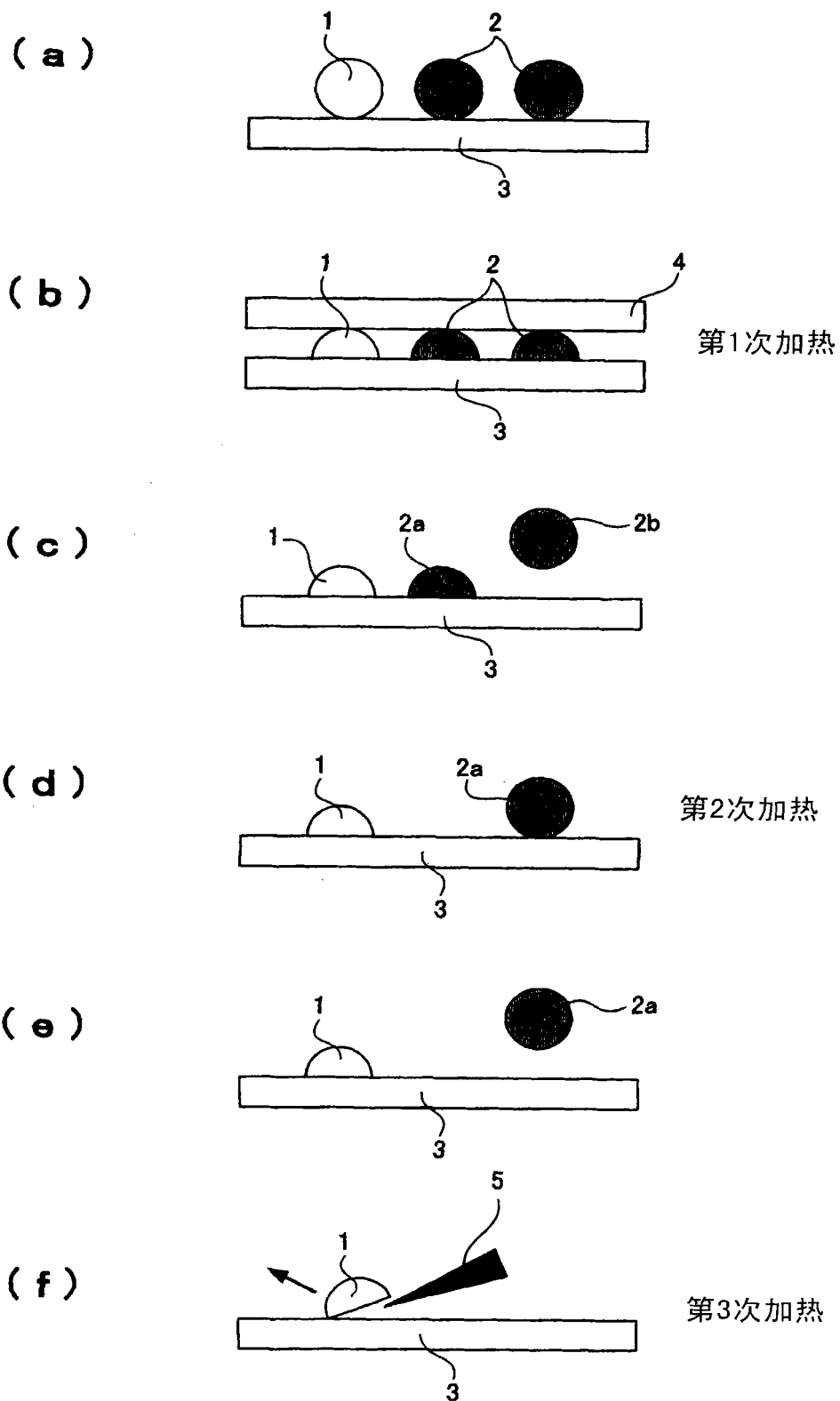


图 1

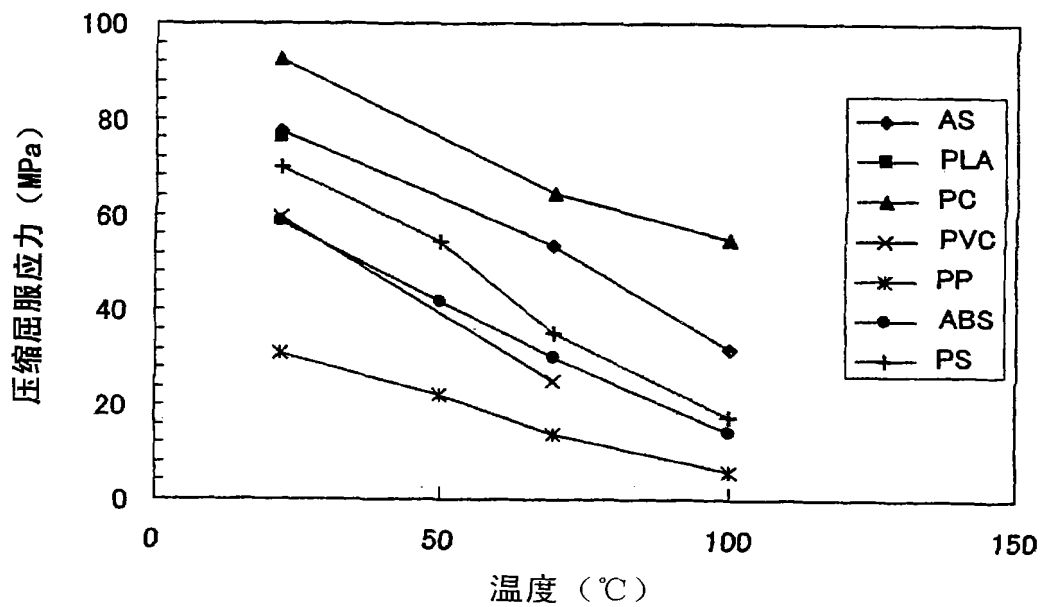


图 2

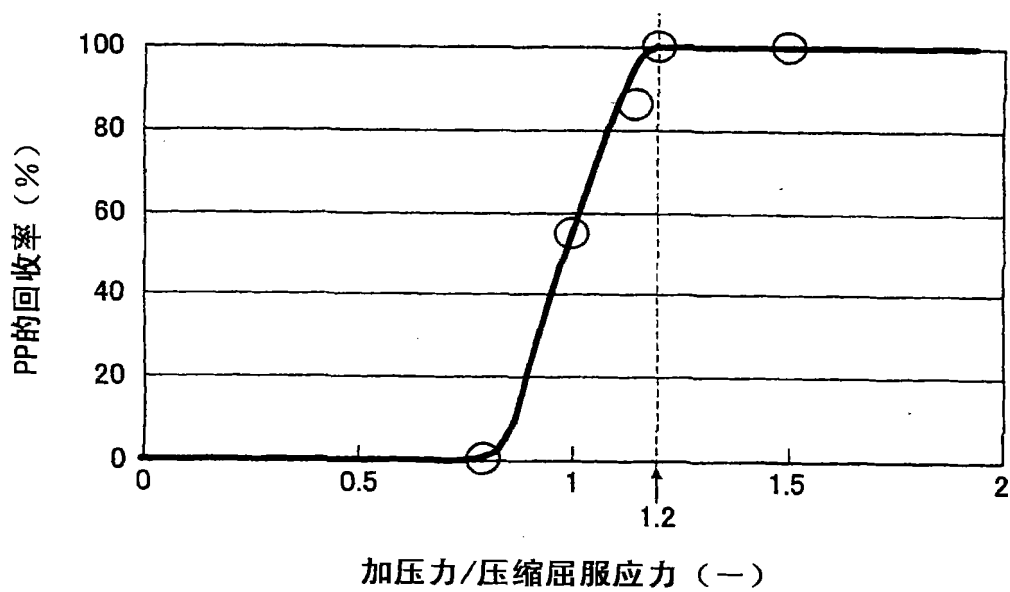


图 3

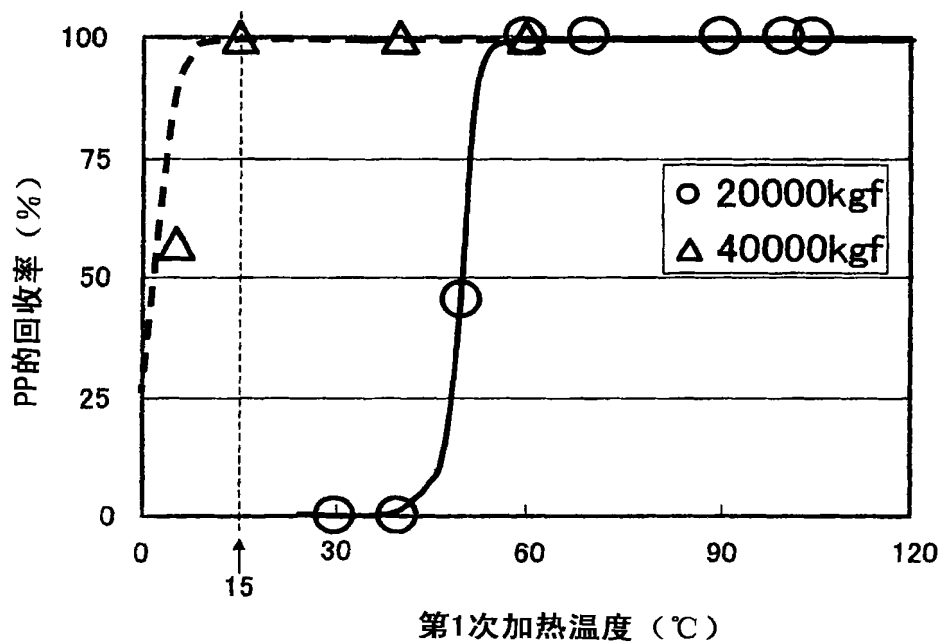


图 4

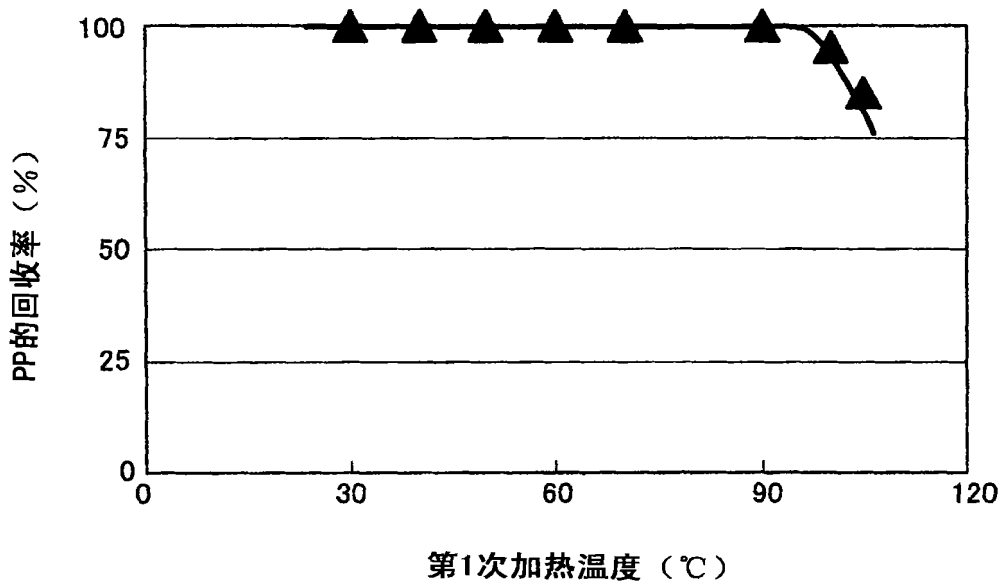


图 5

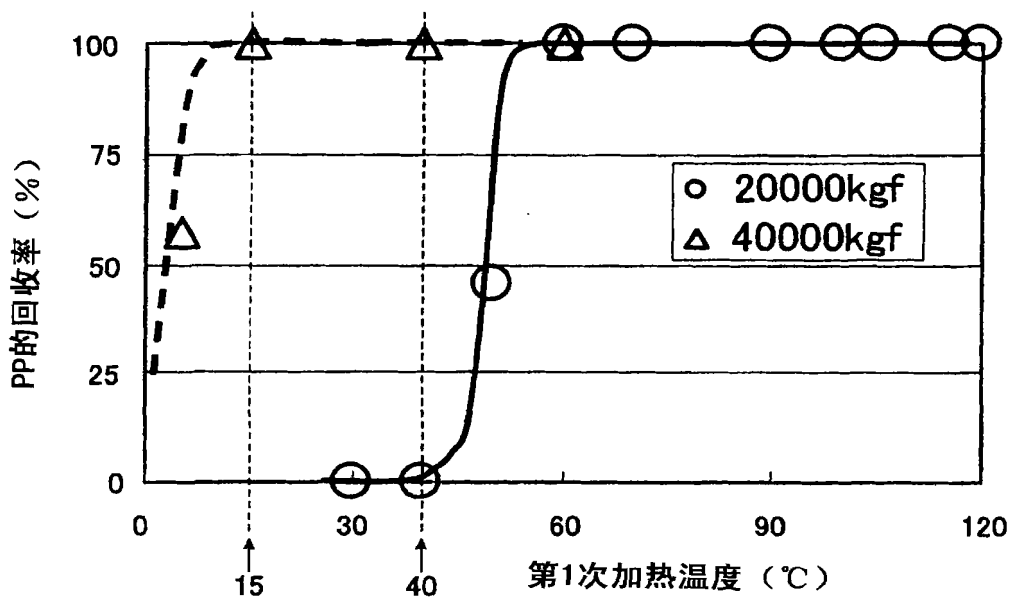


图 6

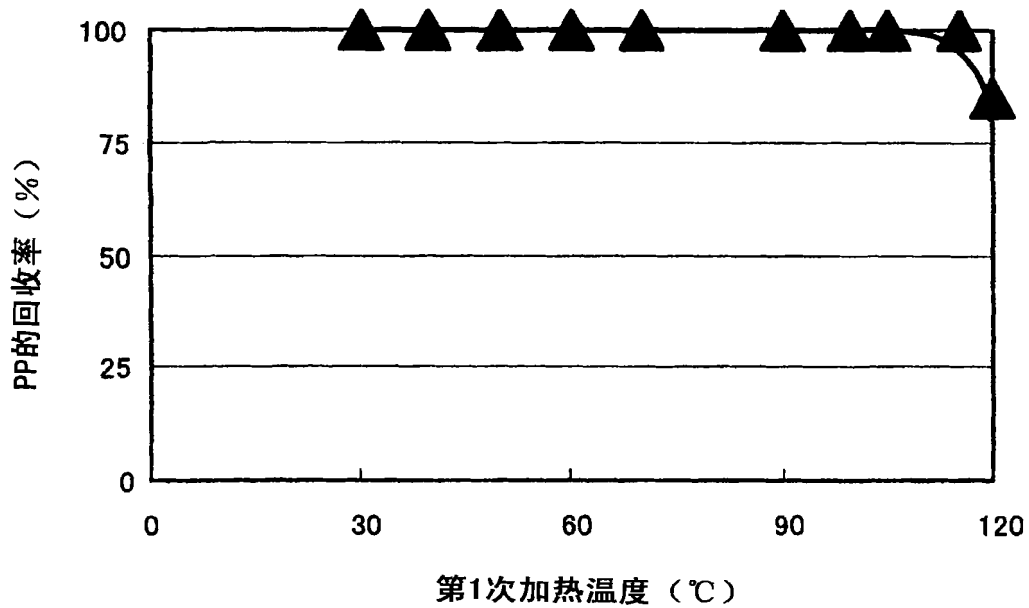


图 7

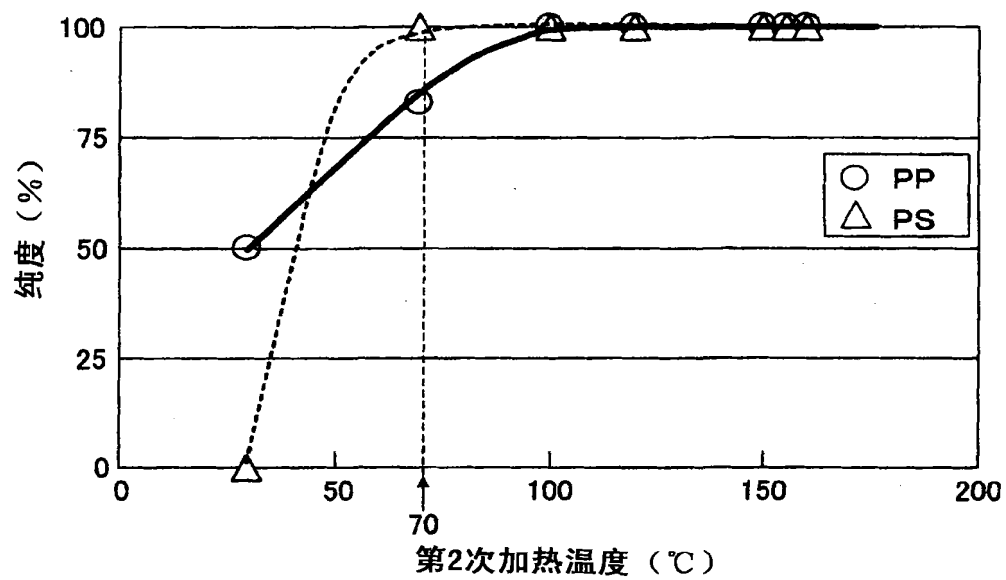


图 8

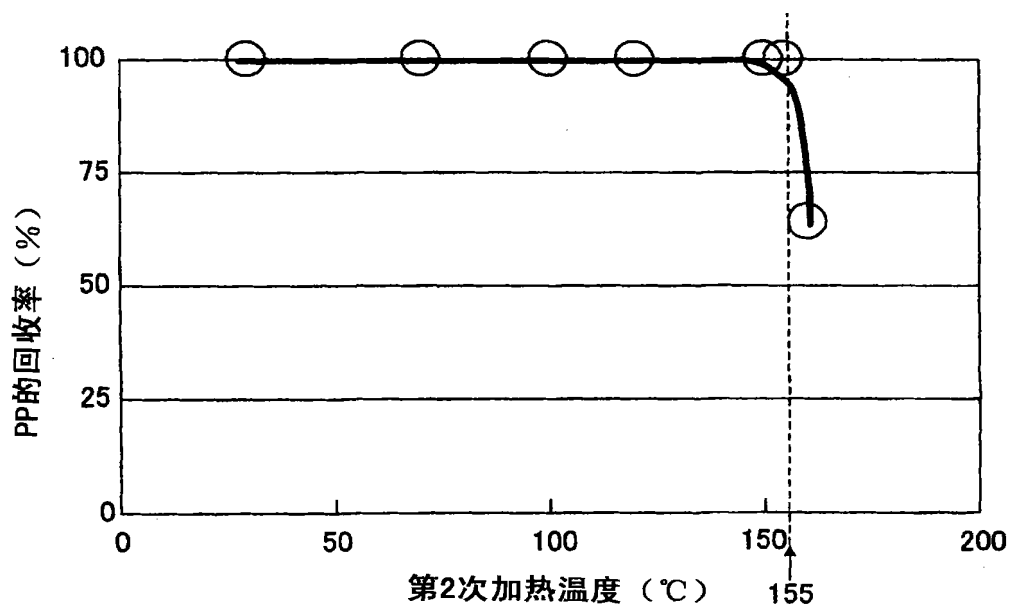


图 9

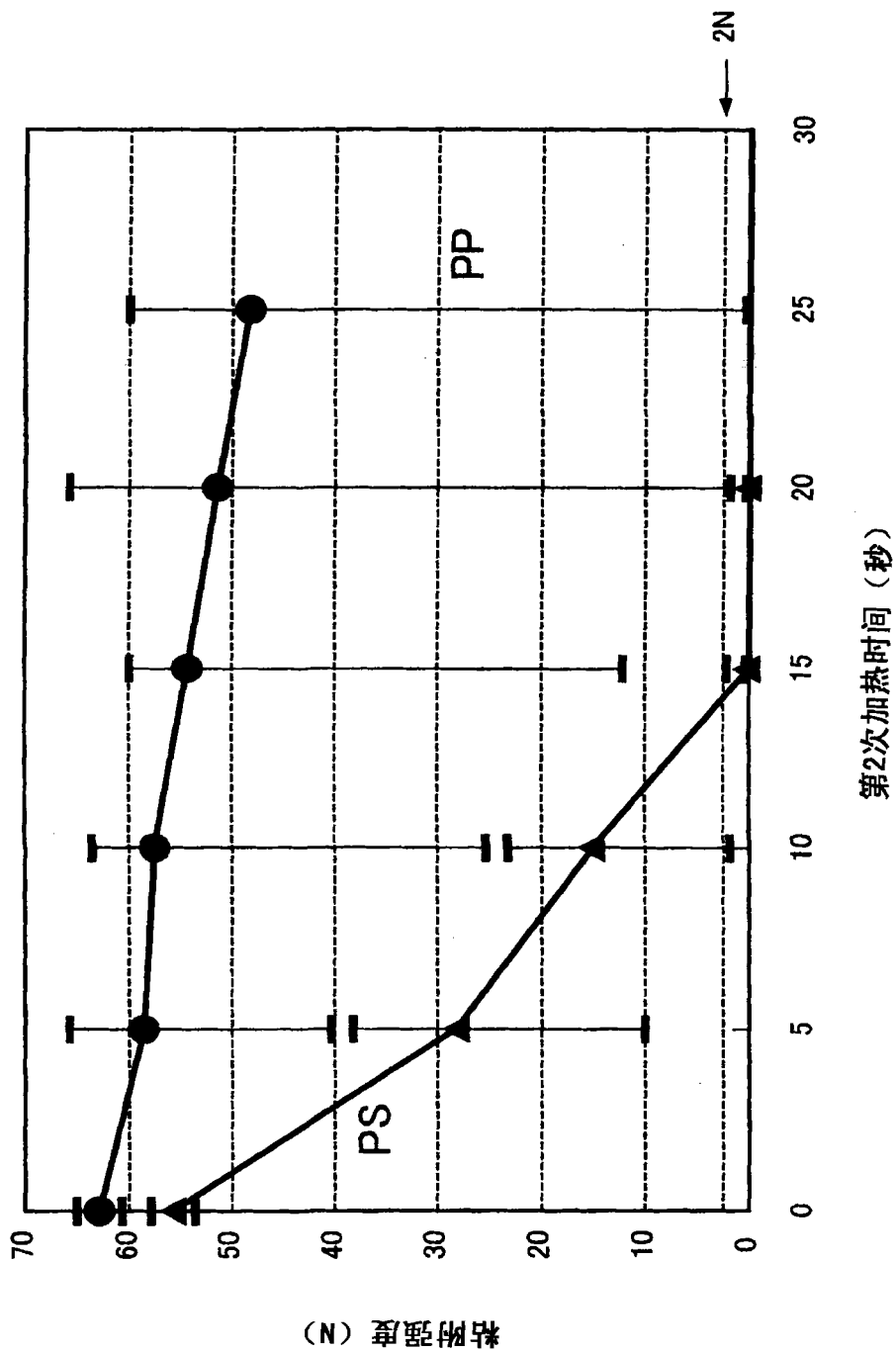


图 10

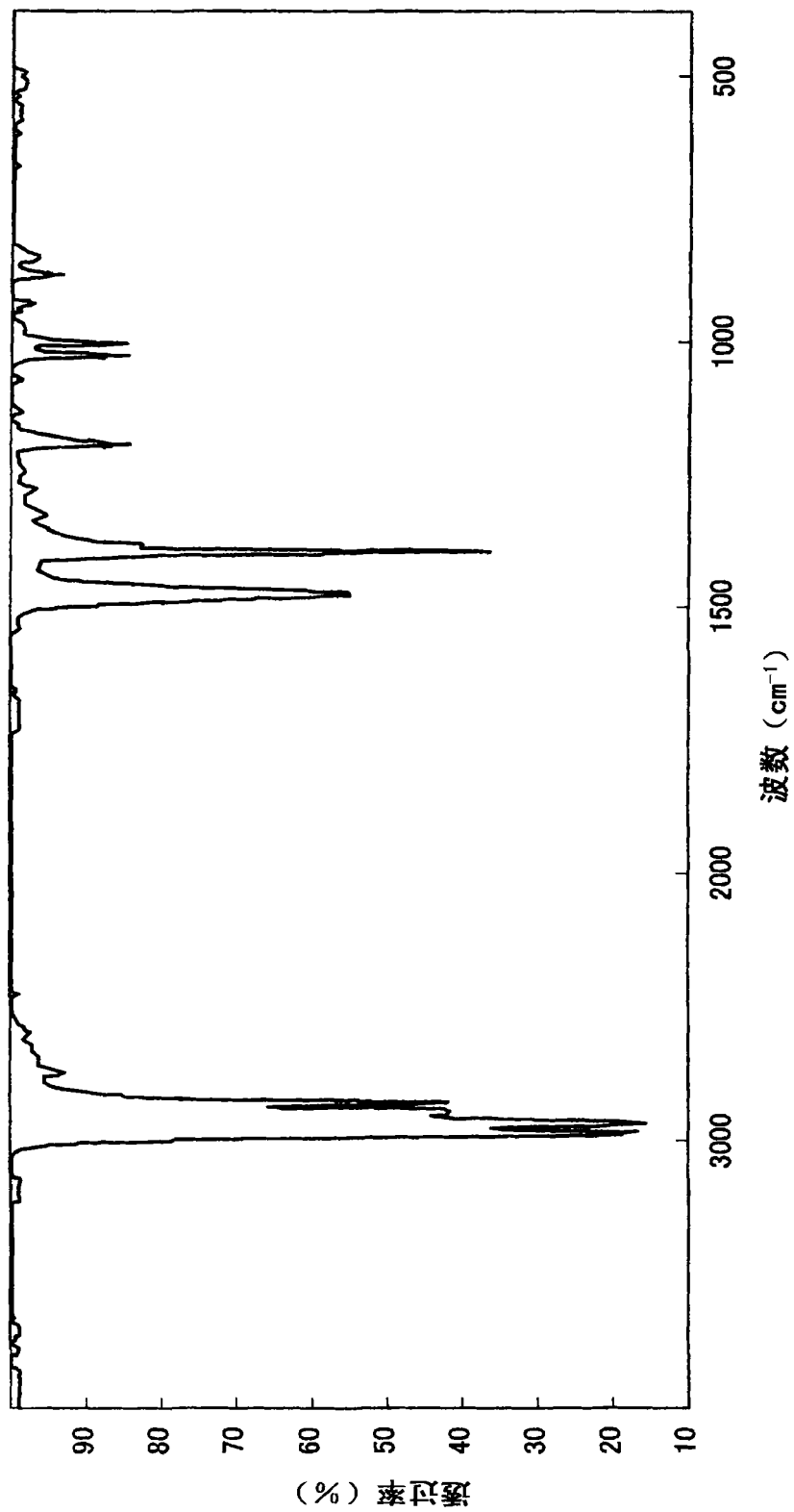


图 11

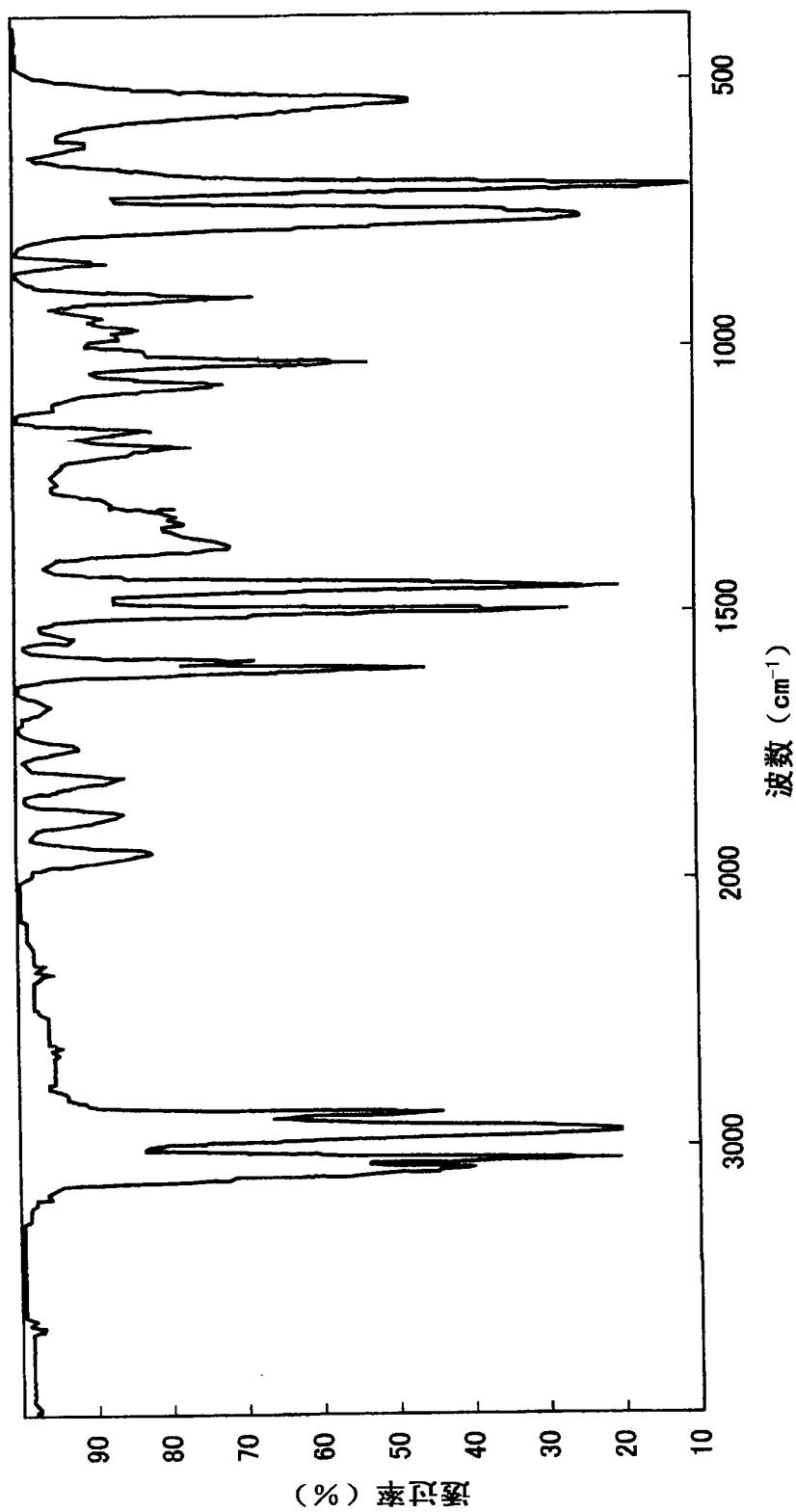


图 12

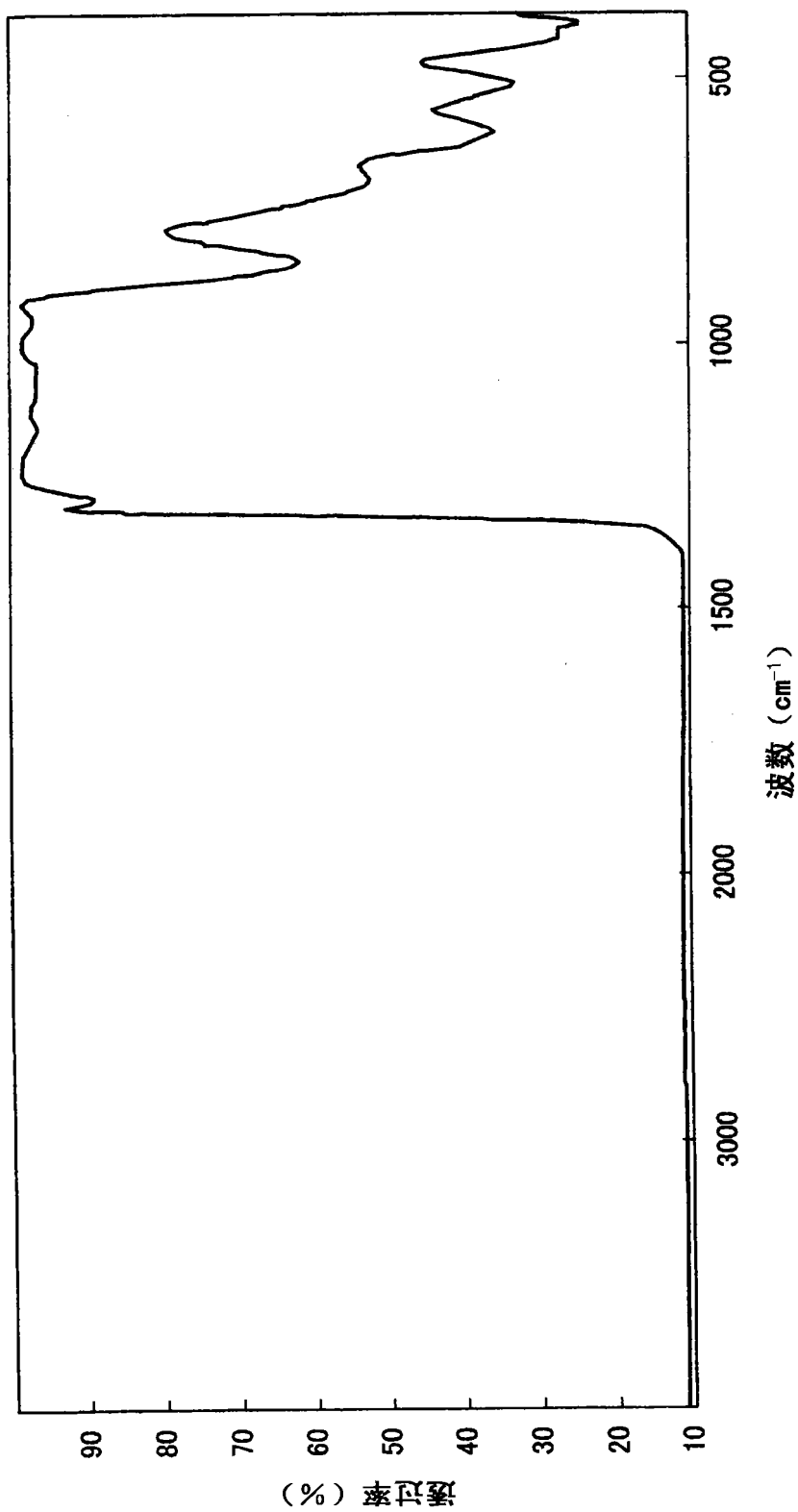


图 13

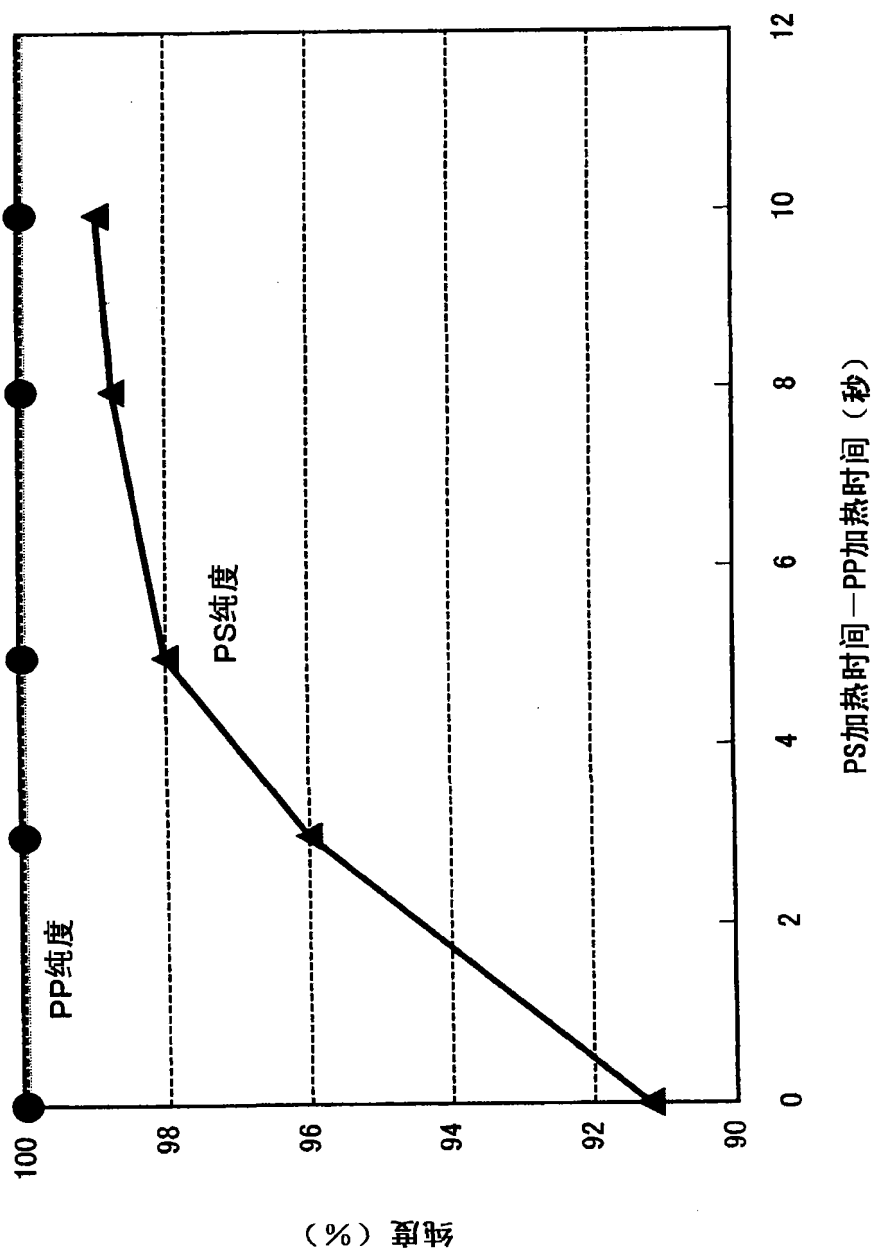


图 14

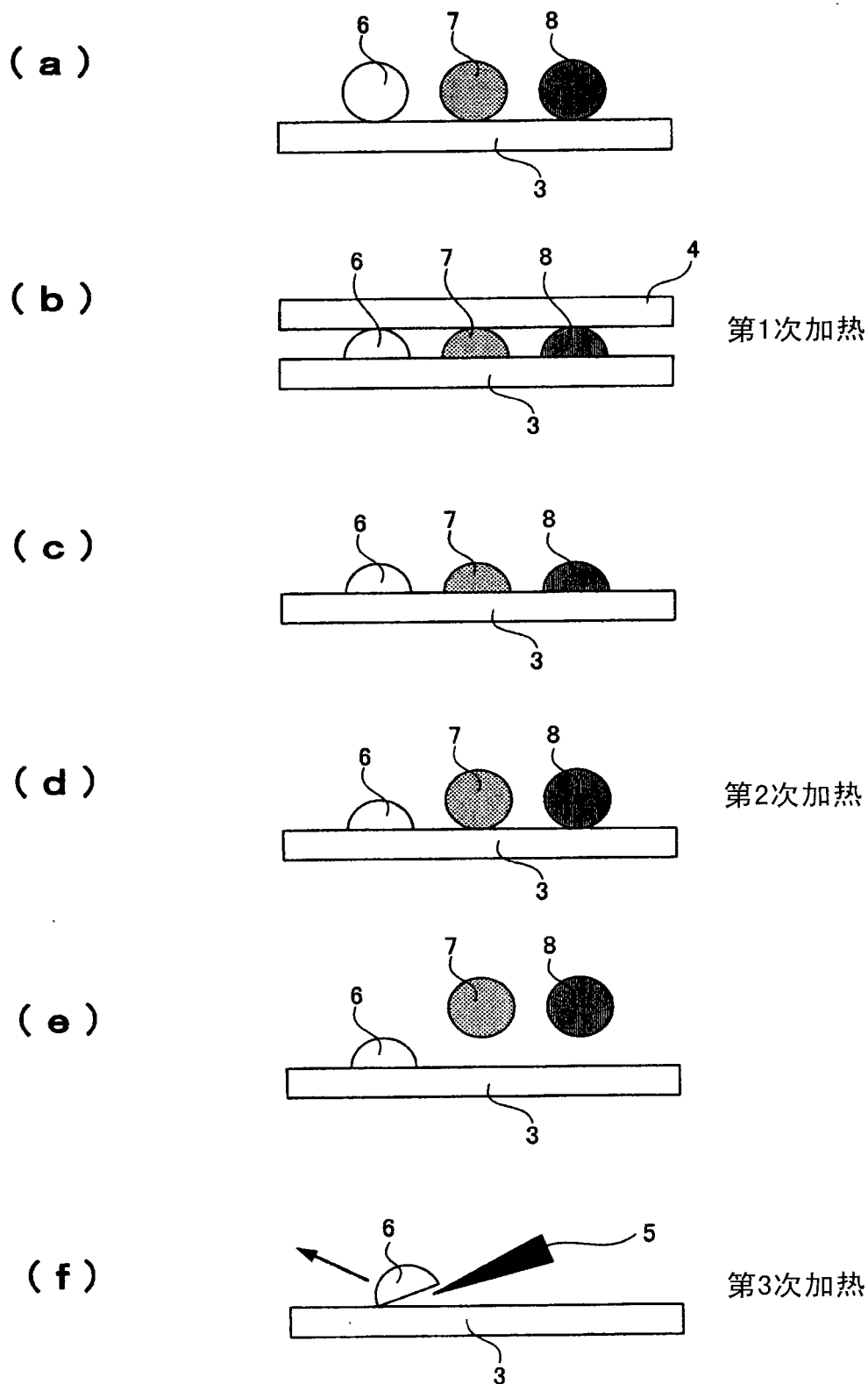


图 15

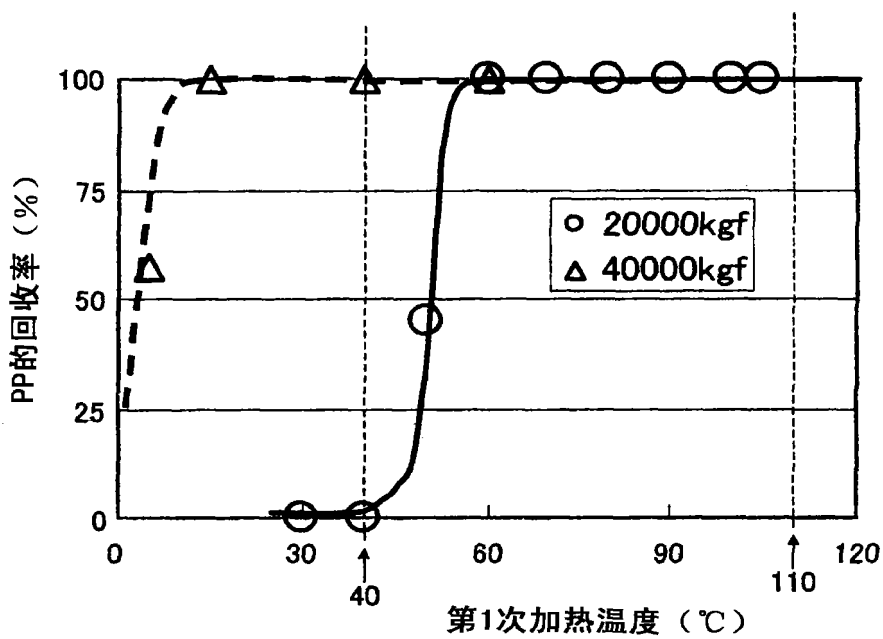


图 16

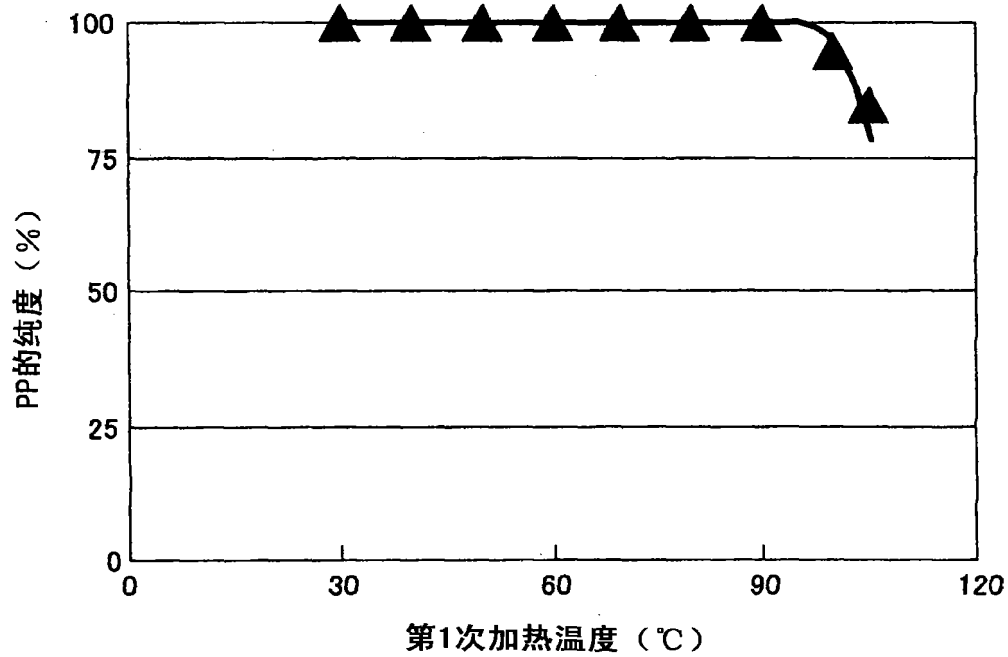


图 17

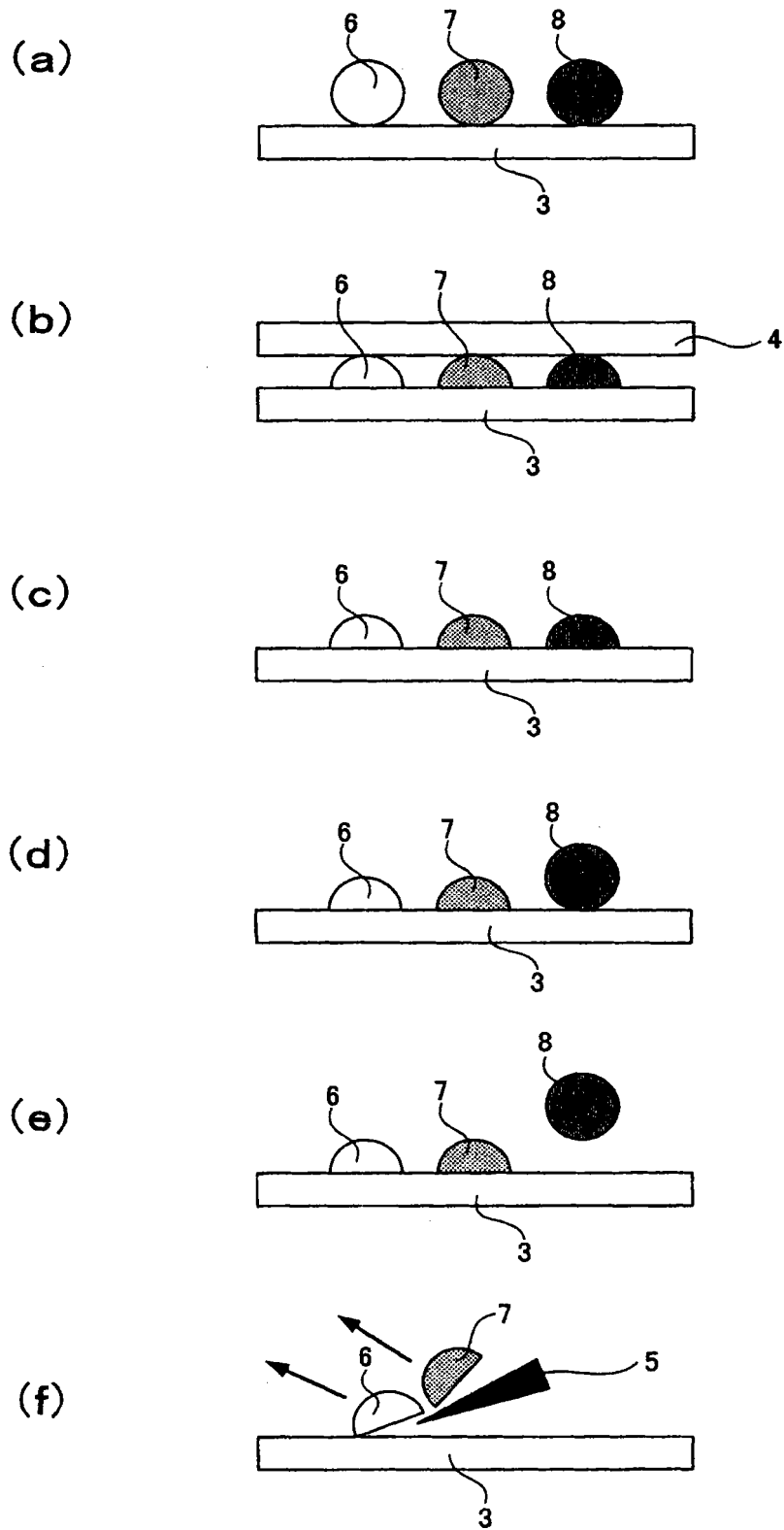


图 18