

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局

(43) 国際公開日
2023年5月4日(04.05.2023)



(10) 国際公開番号

WO 2023/074438 A1

- (51) 国際特許分類:
C08J 11/10 (2006.01) C07D 201/12 (2006.01)
Aichi (JP). 加藤 公哉(KATO, Koya); 〒4558502
愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ
株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2022/038587
- (22) 国際出願日: 2022年10月17日(17.10.2022)
- (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 2021-178293 2021年10月29日(29.10.2021) JP
- (71) 出願人: 東レ株式会社 (TORAY INDUSTRIES, INC.) [JP/JP]; 〒1038666 東京都中央区日本橋室町2丁目1番1号 Tokyo (JP).
- (72) 発明者: 山下 浩平 (YAMASHITA, Kohei); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 高橋 昌佑 (TAKAHASHI, Akihiro); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内 Aichi (JP). 加藤 昌史 (KATO, Masashi); 〒4768567 愛知県東海市新宝町31番地 東レ株式会社 東海工場内 Aichi (JP). 西村 美帆子 (NISHIMURA, Mihoko); 〒4558502 愛知県名古屋市港区大江町9番地の1 東レ株式会社名古屋事業場内
- (74) 代理人: 弁理士法人酒井国際特許事務所 (SAKAI INTERNATIONAL PATENT OFFICE); 〒1000013 東京都千代田区霞が関3丁目8番1号 虎の門三井ビルディング 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, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ,

(54) Title: METHOD OF PRODUCING THERMOPLASTIC RESIN

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂の製造方法

(57) Abstract: Provided is a method for producing a thermoplastic resin by using ϵ -caprolactam obtained by performing depolymerization of a waste product of a polyamide 6 resin composition molded article by using only a small amount of water, etc., and using less energy. The present invention pertains to a method that is for producing a thermoplastic resin and that involves obtaining ϵ -caprolactam through steps (a) and (b) by using as a material a waste product (A) of a resin molded article at least containing polyamide 6, and polymerizing a material containing the obtained ϵ -caprolactam. (a) A step for adding the waste product (A) of the resin molded article to, so as to bring into contact with, water (B) heated to 290-350°C or a polyamide 6 oligomer aqueous solution (B1) heated to 290-350°C. (b) A step for separating the reaction mixture obtained in the step (a) into solid matter and an ϵ -caprolactam aqueous solution through solid-liquid separation (I).

(57) 要約: ポリアミド6樹脂組成物成形体の廃棄物を、水等を少量のみ用いて省エネルギーで解重合を行い得られる ϵ -カプロラクタムを用いて熱可塑性樹脂を製造する方法を提供すること。本発明は、少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物(A)を原料として、下記(a)、(b)工程により ϵ -カプロラクタムを得、得られた ϵ -カプロラクタムを含む原料を重合する熱可塑性樹脂の製造方法である。(a)樹脂成形体の廃棄物(A)を290°C以上350°C以下に加熱された水(B)または290°C以上350°C以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加して接触させる工程(b)前記(a)工程で得られた反応混合物を、固液分離(I)により固形物と ϵ -カプロラクタム水溶液とに分離する工程

WO 2023/074438 A1

TM), ヨーロッパ (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類：

- 一 国際調査報告（条約第21条(3)）

明 細 書

発明の名称：熱可塑性樹脂の製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、資源循環利用と地球温暖化ガス排出量低減を両立する、ポリアミド6樹脂組成物成形体廃棄物から ϵ -カプロラクタムを経て、熱可塑性樹脂を製造する方法であって、ポリアミド6樹脂組成物成形体廃棄物を、比熱容量および気化熱の高い水を少量のみ用いることにより解重合を行い、得られた高純度の ϵ -カプロラクタムを用いた熱可塑性樹脂を製造する方法に関するものである。

背景技術

[0002] 近年、海洋プラスチック問題をトリガーに地球環境問題に対する関心が高まり、持続可能な社会の構築が必要であるとの認識が広まってきている。地球環境問題には、地球温暖化をはじめ、資源枯渇、水不足などがあるが、その多くは産業革命以降の急速な人間活動により、資源消費量と地球温暖化ガス排出量の増大が原因にある。そのため、持続可能な社会構築のためには、プラスチックなどの化石資源循環利用、および地球温暖化ガス排出量低減に関する技術がますます重要となる。

[0003] プラスチック再資源化技術として、プラスチック廃材を熱分解し、ガス、オイルなどを回収する熱分解油化技術が注目され、数多くの方法が提案されている。例えば、特許文献1には、廃プラスチックの熱分解、スチームクラッキングを含むプロセスにより炭化水素を製造する方法が開示されている。これらの方法は混合廃プラスチックを熱分解油化できるといった利点はあるものの、熱分解油をプラスチックモノマーなどの二次原料に変換するためには800℃以上の高温でのクラッキングが必要であり、さらに廃プラスチック中に例えばポリ塩化ビニルのように塩素、ポリアリーレンスルフィドのように硫黄を含むプラスチックが混在した場合にはプラント腐食の課題、ポリアミドのように酸素や窒素を含むプラスチックが混在した場合には爆発の懸

念がある。

[0004] 繊維、フィルム、エンジニアリングプラスチックとして各分野で多量に使用されているポリアミド6の再資源化方法としては、リン酸触媒の存在下、過熱水蒸気を吹き込むことで ϵ -カプロラクタムを得る方法が開示されている（例えば特許文献2参照）。

また、酸や塩基などの触媒を用いずにポリアミド6の解重合を行う方法として、ポリアミド6と過熱水を280℃から320℃の温度で接触させてラクタムを回収する方法が開示されている（例えば特許文献3、4参照）。

先行技術文献

特許文献

[0005] 特許文献1：特表2019-533041号公報

特許文献2：特開平8-217746号公報

特許文献3：特表平10-510280号公報

特許文献4：特表平10-510282号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0006] 特許文献2に開示された ϵ -カプロラクタムの回収方法はポリアミド6の解重合収率が80%以上と高収率な反応ではあるものの、解重合反応に長時間を要する。さらにポリアミド6繊維に対して約10倍量と多量の過熱水蒸気が必要であるため、化石資源循環利用と地球温暖化ガス排出量低減を両立するには課題の残る技術である。また、本手法はリン酸を触媒として用いた反応であるため、プラスチック中に含まれる添加剤や廃プラスチックにおける付着不純物による触媒失活など、不純物の影響を受けやすい反応である。実際、本発明者らがカリウム塩を含むポリアミド6を原料に、特許文献2記載の方法と同条件、類似条件で回収実験を行った場合、収率が大幅に低下することが見出された。これはカリウム塩によるリン酸触媒作用の失活のためではないかと考えられる。

[0007] 一方、特許文献3、4に開示された ϵ -カプロラクタムの回収方法は解重合反応に用いているのは水のみで、上記リン酸のような触媒を用いていないため、添加剤や付着不純物などによる反応失活は起こらない利点がある。しかしながら、開示されている ϵ -カプロラクタムの回収方法は、比熱容量が $4.2 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$ 、気化熱が $2,250 \text{ kJ/kg}$ と非常に高い水をポリアミド6に対して約10倍量と多量に用いて長時間反応を行っているため、解重合反応および低濃度の ϵ -カプロラクタム水溶液からの ϵ -カプロラクタムの回収において多量のエネルギーを要する。また、同一条件または類似の条件で単純に水の使用量を下げても ϵ -カプロラクタムの回収率は低下するのみであった。これは単純に水の使用量を下げただけでは、解重合により生成した ϵ -カプロラクタムと ϵ -カプロラクタムの加水開環により生成する線状オリゴマーの熱力学的平衡点が線状オリゴマー側に移動したためであると考えられる。

課題を解決するための手段

[0008] 上記課題を解決するために、本発明は以下の構成を有する。

1. 少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物(A)を原料として下記(a)、(b)工程により ϵ -カプロラクタムを得て、その ϵ -カプロラクタムを含む原料を重合する熱可塑性樹脂の製造方法。

(a) 樹脂成形体の廃棄物(A)を、 290°C 以上 350°C 以下に加熱された水(B)または 290°C 以上 350°C 以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加して接触させる工程

(b) 前記(a)工程で得られた反応混合物を、固液分離(1)により固形物と ϵ -カプロラクタムを含む水溶液とに分離する工程

2. 前記(a)工程が、樹脂成形体の廃棄物(A)を 290°C 以上 350°C 以下に加熱された水(B)、または 290°C 以上 350°C 以下に加熱された水(B)に加え、 290°C 以上 350°C 以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)をさらに添加して接触させる工程であることを特徴とする、1項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

3. 前記固液分離（1）は、前記反応混合物を、非溶融物と少なくともε-カプロラクタムとポリアミド6オリゴマーを含む水溶液とに固液分離により分離する（b1）工程と、前記（b1）工程で得られたろ液を、固液分離によりポリアミド6オリゴマーとε-カプロラクタム水溶液とに分離する（b2）工程と、を含むことを特徴とする1または2項に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

4. 前記（b）工程または（b2）工程において分離したポリアミド6オリゴマーを水と混合し、290℃以上350℃以下に加熱することにより得られるポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）を工程（a）にて用いることを特徴とする、1から3項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

5. 前記ポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）が、ポリアミド6製造時の生成物であるポリアミド6からポリアミド6オリゴマーを熱水抽出する工程で得られた抽出液であることを特徴とする、1から4項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

6. 前記（a）工程において、水と樹脂成形体の廃棄物（A）中のポリアミド6との質量比、または水と樹脂成形体の廃棄物（A）中のポリアミド6とポリアミドオリゴマーの合計の質量比をX：1、反応温度をY℃とした場合、XとYの積が2,000以下の条件として接触させることを特徴とする1から5項のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

発明の効果

[0009] 本発明は、ポリアミド6樹脂組成物成形体の廃棄物を比熱容量および気化熱の高い水または水を溶媒として含むポリアミド6オリゴマー水溶液を少量のみ用いて、省エネルギーで解重合を行い得られる高純度のε-カプロラクタムを用いて熱可塑性樹脂を製造する方法を提供できる。

発明を実施するための形態

[0010] 以下、本発明をさらに詳細に説明する。

（1）樹脂成形体の廃棄物（A）

本発明は少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物（A）を

原料として ϵ -カプロラクタムを得て、その ϵ -カプロラクタムを含有する原料を重合する熱可塑性樹脂の製造方法である。

本発明で用いられるポリアミド6とは、6-アミノカプロン酸および／または ϵ -カプロラクタムを主たる原料とするポリアミド樹脂である。本発明の目的を損なわない範囲で、他の単量体が共重合されたものでもよい。ここで、「主たる原料とする」とは、ポリアミド樹脂を構成する単量体単位の合計100モル%中、6-アミノカプロン酸由来の単位または ϵ -カプロラクタム由来の単位を合計50モル%以上含むことを意味する。6-アミノカプロン酸由来の単位または ϵ -カプロラクタム由来の単位を70モル%以上含むことがより好ましく、90モル%以上含むことがさらに好ましい。

[0011] 共重合される他の単量体としては、例えば、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ω -ライロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- / 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジンなどの脂環族ジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、

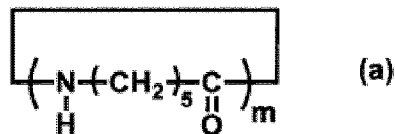
1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。これらを2種以上共重合してもよい。

[0012] また、これらポリアミド6は重合度調節剤、末端基調整剤などが付加されていても良い。重合度調節剤、末端基調整剤としては、例えば酢酸や安息香酸などを挙げるができる。

[0013] 本発明のポリアミド6の重合度には特に制限はないが、樹脂濃度0.01 g/mLの98%濃硫酸溶液中、25°Cで測定した相対粘度が1.5~5.0の範囲であることが好ましい。相対粘度がこのような好ましい範囲にあることにより少量の水との反応効率が高くなる傾向となるため好ましく例示できる。

[0014] 本発明のポリアミド6は、下記式(a)に示す環状オリゴマーを含みうる。ポリアミド6に含まれる下記式(a)に示す環状オリゴマー量に特に制限はないが、2.0質量%以下であることが好ましく、1.8質量%以下であることがより好ましく、1.5質量%以下であることがさらに好ましく例示できる。下記式(a)に示す環状オリゴマーにおいて、mは2~4の整数である。下記式(a)に示す環状オリゴマーは溶融揮発し、ライン閉塞等の原因となるため、環状オリゴマー量が好ましい範囲にあることにより溶融揮発に因るライン閉塞を抑制できる傾向にある。なお、下記式(a)に示すmが5以上の環状オリゴマーはその揮発の程度を考慮して本発明では着目していない。

[化1]



[0015] 本発明は原料に少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物を用いる。ここでの樹脂成形体の廃棄物としては、少なくともポリアミド6を

含有する樹脂成形体の廃棄物であれば何れであっても良い。ポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物としては、ポリアミド6製品、ポリアミド6製品製造過程で発生する産業廃棄物、あるいはポリアミド6製品使用済み廃棄物などを含む。ポリアミド6製品としては、例えば古着、ユニホーム、スポーツウエアおよびインナーウエアなどの衣料用繊維構造体、カーテン、カーペット、ロープ、網、ベルトおよびシートなどの産業用繊維構造物、住宅建材用成形部品、電気電子成形部品、航空機部品、産業用機械部品、フィルム製品、押出成形品、現場重合成形品、RIM成形品などが挙げられる。さらに、これらの生産工程で発生する製品屑、ペレット屑、塊状屑、切削加工時の切り屑なども廃棄物の対象となる。

[0016] 本発明の樹脂成形体の廃棄物(A)には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらにアルカリ金属ハロゲン化物を含むことができる。アルカリ金属ハロゲン化物としては、例えばヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、臭化リチウム、臭化ナトリウム、臭化カリウム、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カリウムなどのアルカリ金属ハロゲン化物などが挙げられ、これらを2種以上併用することができる。これらの中でも、入手が容易で、ポリアミド6への分散性に優れ、ラジカルとの反応性がより高く、かつ高温での滞留安定性をより向上させるという観点からヨウ化カリウムが好ましい。さらに、これらアルカリ金属ハロゲン化物はヨウ化銅(Ⅰ)、臭化銅(Ⅰ)、塩化銅(Ⅰ)などの第11族金属ハロゲン化物と併用されることがさらに高温での滞留安定性が向上するためより好ましく用いられる。

[0017] これらアルカリ金属ハロゲン化物は樹脂成形体の廃棄物(A)におけるポリアミド6が100質量部に対して0.01~1質量部配合してなることが好ましい。アルカリ金属ハロゲン化物をこれら好ましい範囲配合することで、本プロセスにおける加水分解以外の副反応を抑制することができ、ラクタム収率が高くなる傾向にある。アルカリ金属ハロゲン化物の配合量は0.02~0.5質量部がより好ましく、0.03~0.4質量部であることがさらに好ましい。

[0018] 本発明の樹脂成形体の廃棄物（A）には繊維状充填材を含んでいても良い。ここでの繊維状充填材は、繊維状の形状を有するいずれの充填材でもよい。具体的には、ガラス繊維、ポリアクリロニトリル（PAN）系やピッチ系の炭素繊維、ステンレス繊維、アルミニウム繊維や黄銅繊維などの金属繊維、ポリエステル繊維、芳香族ポリアミド繊維などの有機繊維、石膏繊維、セラミック繊維、アスベスト繊維、ジルコニア繊維、アルミナ繊維、シリカ繊維、酸化チタン繊維、炭化ケイ素繊維、ロックウール、チタン酸カリウムウイスキー、窒化ケイ素ウイスキー、ワラステナイト、アルミナシリケートなどの繊維状、ウイスキー状充填材、ニッケル、銅、コバルト、銀、アルミニウム、鉄およびこれらの合金からなる群より選ばれる1種以上の金属で被覆されたガラス繊維、炭素繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリエステル繊維などが挙げられる。これらを2種以上含有してもよい。繊維状充填材の含有量は、樹脂成形体の廃棄物（A）100質量部に対して、1～200質量部であることが好ましい。

[0019] 本発明の樹脂成形体の廃棄物（A）には、本発明の目的を損なわない範囲で、さらに繊維状充填材以外の充填剤、ポリアミド6以外の熱可塑性樹脂、各種添加剤などを配合することができる。繊維状充填材以外の充填剤としては、有機充填剤、無機充填剤のいずれでもよいし、例えば非繊維状充填材が挙げられ、これらを2種以上配合しても良い。非繊維状充填材としては、例えば、タルク、ワラステナイト、ゼオライト、セリサイト、マイカ、カオリン、クレー、パイロフィライト、ベントナイト、アスベスト、アルミナシリケート、珪酸カルシウムなどの非膨潤性珪酸塩、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四珪素フッ素雲母、Li型四珪素フッ素雲母の膨潤性雲母などの膨潤性層状珪酸塩、酸化珪素、酸化マグネシウム、アルミナ、シリカ、珪藻土、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化鉄、酸化亜鉛、酸化カルシウム、酸化スズ、酸化アンチモンなどの金属酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸バリウム、ドロマイト、ハイドロタルサイトなどの金属炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなど

の金属硫酸塩、水酸化マグネシウム、水酸化カルシウム、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸マグネシウムなどの金属水酸化物、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイトなどのスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト、ハロイサイト、カネマイト、ケニヤイト、燐酸ジルコニウム、燐酸チタニウムなどの各種粘土鉱物、ガラスビーズ、ガラスフレーク、セラミックビーズ、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、炭化珪素、燐酸カルシウム、カーボンブラック、黒鉛などが挙げられる。上記の膨潤性層状珪酸塩は、層間に存在する交換性陽イオンが有機オニウムイオンで交換されていてもよい。有機オニウムイオンとしては、例えば、アンモニウムイオンやホスホニウムイオン、スルホニウムイオンなどが挙げられる。

[0020] 各種添加剤の具体例としては、N, N' -ヘキサメチレンビス (3, 5 -ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシ-ヒドロシナミド)、テトラキス [メチレン-3-(3', 5'-ジ-*t*-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル) プロピオネート] メタンなどのフェノール系化合物、リン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物、ジチオカルバミン酸系化合物、有機チオ酸系化合物などの硫黄系化合物、N, N' -ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、4, 4' -ビス (α , α -ジメチルベンジル) ジフェニルアミンなどのアミン系化合物などの熱安定剤、イソシアネート系化合物、有機シラン系化合物、有機チタネート系化合物、有機ボラン系化合物、エポキシ化合物などのカップリング剤、ポリアルキレンオキサイドオリゴマ系化合物、チオエーテル系化合物、エステル系化合物、有機リン系化合物などの可塑剤、有機リン化合物、ポリエーテルエーテルケトンなどの結晶核剤、モンタン酸ワックス類、ステアリン酸リチウム、ステアリン酸アルミなどの金属石鹼、エチレンジアミン・ステアリン酸・セバシン酸重縮合物、シリコーン系化合物などの離型剤、次亜リン酸塩などの着色防止剤、滑剤、紫外線防止剤、着色剤、難燃剤、発泡剤などを挙げることができる。これら添加剤を含有する場合、その含有量は、ポリアミド6を100質量部とした場合、10質量

部以下が好ましく、1質量部以下がより好ましい。

[0021] 樹脂成形体の廃棄物（A）に含まれるポリアミド6以外の熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリアミド6以外のポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、変性ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリサルフォン樹脂、ポリケトン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリエーテルサルフォン樹脂、ポリエーテルケトン樹脂、ポリチオエーテルケトン樹脂、ポリエーテルエーテルケトン樹脂、ポリイミド樹脂、ポリアミドイミド樹脂、四フッ化ポリエチレン樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂などが挙げられる。これらを2種以上配合しても良い。また、ここでのポリアミド6以外の熱可塑性樹脂の配合量は、本発明の樹脂成形体の廃棄物（A）におけるポリアミド6を100質量部に対し30質量部以下とすることが好ましく例示できる。

[0022] （2）熱可塑性樹脂

本発明は、少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物（A）を原料として ϵ -カプロラクタムを得て、その ϵ -カプロラクタムを含む原料を重合する熱可塑性樹脂の製造方法である。

[0023] ここでの熱可塑性樹脂とは、 ϵ -カプロラクタムを含む原料を重合することによって得られる熱可塑性樹脂であれば何れでもよく、例えば ϵ -カプロラクタムを主たる原料とするポリアミド6、また ϵ -カプロラクタムを主たる原料とし、 ϵ -カプロラクタム以外の単量体が共重合されたものや、ポリエチレングリコールなどのポリアルキレングリコールとのブロック共重合体であってもよい。 ϵ -カプロラクタム以外の単量体としては、例えば、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、 ω -ライロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- / 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミ

ンなどの脂肪族ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、1, 4-ビス(3-アミノプロピル)ピペラジン、1-(2-アミノエチル)ピペラジンなどの脂環族ジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸などの芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 2-シクロヘキサンジカルボン酸、1, 3-シクロペタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。これらを2種以上共重合してもよい。

[0024] 熱可塑性樹脂を構成する単量体単位の合計100モル%中、 ϵ -カプロラクタム由来の単位を合計50モル%以上含むことが好ましく、70モル%以上含むことがより好ましく、90モル%以上含むことがさらに好ましい。

[0025] 本発明は少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物の解重合方法に関するものであることから、繰り返し化石資源を循環利用するとの観点から熱可塑性樹脂としてはポリアミド6であることが好ましい。

[0026] また、本発明の熱可塑性樹脂の重合度には特に制限はないが、樹脂濃度0.01g/mLの98%濃硫酸溶液中、25°Cで測定した相対粘度が1.5~5.0の範囲であることが好ましい。熱可塑性樹脂の相対粘度がこのような好ましい範囲にあることにより、 ϵ -カプロラクタムを主たる原料として得られる熱可塑性樹脂の特徴である、強度、剛性、靱性を両立できる傾向にあるため好ましい範囲として挙げるができる。

[0027] (3) ポリアミド6オリゴマー

本発明に用いるポリアミド6オリゴマーとは、6-アミノカプロン酸および/またはε-カプロラクタムを主たる構成成分とするポリアミド6オリゴマーである。本発明の目的を損なわない範囲で、他の単量体を含んでも良い。ここでの「主たる構成成分とする」とは、ポリアミド6オリゴマーを構成する単量体単位の合計100モル%中、6-アミノカプロン酸由来の単位またはε-カプロラクタム由来の単位を合計50モル%以上含むことを意味する。6-アミノカプロン酸由来の単位またはε-カプロラクタム由来の単位を70モル%以上含むことがより好ましく、90モル%以上含むことがさらに好ましい。

[0028] ポリアミド6オリゴマーに含まれる他の単量体としては、例えば、11-アミノウンデカン酸、12-アミノドデカン酸、パラアミノメチル安息香酸などのアミノ酸、ω-ラウロラクタムなどのラクタム、テトラメチレンジアミン、ペンタメチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、2-メチルペンタメチレンジアミン、ノナメチレンジアミン、デカメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4- / 2, 4, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチルノナメチレンジアミンなどの脂肪族ジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミンなどの芳香族ジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(4-アミノシクロヘキシル)メタン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、ビス(アミノプロピル)ピペラジン、アミノエチルピペラジンなどの脂環族ジアミン、アジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸などの脂肪族ジカルボン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロロテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸、1, 4-シクロヘキサ

ンジカルボン酸、1,3-シクロヘキサンジカルボン酸、1,2-シクロヘキサンジカルボン酸、1,3-シクロペンタンジカルボン酸などの脂環族ジカルボン酸などが挙げられる。これらを2種以上含んでもよい。

[0029] 本発明のポリアミド6オリゴマーの数平均分子量に特に制限はないが、数平均分子量が100~5000の範囲であることが好ましく、200~3000の範囲にあることがより好ましく、200~2000の範囲にあることが特に好ましく例示できる。ポリアミド6オリゴマーの分子量がこのような好ましい範囲にあることにより、水への溶解性が高くなり、本発明に用いるポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)が調製しやすくなる傾向にある。なお、ここでの数平均分子量は1,1,1,3,3,3-ヘキサフルオロ-2-プロパノールを溶媒としたGPC分析により算出した。カラムには昭和電工社製GPC-HFIP805を用い、標準物質はPMMAを用いた。

[0030] また、本発明に用いるポリアミド6オリゴマーの組成に特に制限はないが、ポリアミド6オリゴマーに含まれる、2~12量体の線状ポリアミド6オリゴマーの含有量が90%質量%以上であることが好ましく例示できる。線状2~12量体オリゴマー量が93質量%以上であることがより好ましく、95質量%以上であることが特に好ましく例示できる。ポリアミド6オリゴマーに含まれる2~12量体の線状ポリアミド6オリゴマーの含有量がこのような好ましい範囲にあることにより、水への溶解性が高くなり、さらにポリアミド6オリゴマーの末端カルボン酸濃度が高くなるため、ポリアミド6と水との反応が促進され ϵ -カプロラクタムの生成効率が高くなる傾向にある。なお、ここでのポリアミド6オリゴマー中の線状2~12量体オリゴマー量は、ギ酸水溶液およびギ酸アセトニトリル溶液を溶離液に用いた高速液体クロマトグラフィーにより定量分析を行った。

[0031] 本発明に用いるポリアミド6オリゴマーの調製方法に特に制限はなく、例えば、通常の脂肪酸系ポリアミド6樹脂製造時、ポリアミド6樹脂を熱水抽出した際に抽出液に含まれるポリアミド6オリゴマーや、通常の脂肪酸系ポリアミド6樹脂の合成法と同じ方法で調製したポリアミド6オリゴマーを用

いても良い。また、少なくともポリアミド6を含む樹脂組成物と、290℃以上350℃以下に加熱された水またはポリアミド6オリゴマー水溶液の少なくともいずれか一方を添加してε-カプロラクタムを製造する際に、副生物として得られるポリアミド6オリゴマーを用いても良い。さらに、ポリアミド6を含む樹脂組成物としてポリアミド6を含む樹脂成形体の廃棄物(A)を使用し、290℃以上350℃以下に加熱された水(B)または290℃以上350℃以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加し接触させてε-カプロラクタムを製造する際に、副生物として得られるポリアミド6オリゴマーであってもよい。ε-カプロラクタムを製造する際の産業廃棄物を低減するとの観点から、ポリアミド6を含む樹脂成形体の廃棄物(A)と、290℃以上350℃以下に加熱された水(B)を接触させてε-カプロラクタムを製造する際に副生物として得られるポリアミド6オリゴマー、または少なくともポリアミド6を含む樹脂成形体の廃棄物(A)と、290℃以上350℃以下に加熱された水またはポリアミド6オリゴマー水溶液の少なくともいずれか一方を添加してε-カプロラクタムを製造する際に副生物として回収されるポリアミド6オリゴマーを用いることが好ましい。

[0032] (4) ポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)

本発明で用いるポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)は、前記ポリアミド6オリゴマーと水を加熱混合することにより調製する。

ポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)を調製する際に用いる水に特に制限はなく、水道水、イオン交換水、蒸留水、井戸水などを用いることができるが、共存する塩の影響による副反応を抑制するとの観点からはイオン交換水や蒸留水が好ましく用いられる。

また、本発明に用いられるポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)中のポリアミド6オリゴマーの濃度は、290℃以上350℃以下に加熱した際にポリアミド6オリゴマーが水に溶解していればいずれの濃度でも問題ないが、好ましくは20質量%以下であることが例示でき、15質量%以下である

ことがより好ましく、10質量%以下であることがさらに好ましく例示できる。ポリアミド6オリゴマーの濃度がこれら好ましい範囲にあることにより、ポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)を調製する際の水への溶解性が高くなり、より低温でポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)を調製することが可能となる。

また、ポリアミド6製造時の生成物であるポリアミド6からポリアミド6オリゴマーを熱水抽出する工程で得られるポリアミド6オリゴマーを含む抽出液を、ポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)として用いることもできる。通常、 ϵ -カプロラクタムを重合して得られるポリアミド6樹脂中には、不純物として、重合平衡反応で生じる未反応モノマーや、ポリアミド6オリゴマーが含有されている。そのため、これらを除去するために重合後のペレットを熱水抽出塔に供給し、熱水抽出により未反応モノマーやポリアミド6オリゴマーの抽出除去を行っている。このポリアミド6製造時のポリアミド6からポリアミド6オリゴマーを熱水抽出する工程で得られる抽出液を本発明のポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)として用いることも、産業廃棄物低減の観点から好ましい形態として例示できる。

[0033] (5) 非溶融物

本発明における非溶融物とは、少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物(A)に含まれる非溶融物であれば如何なるものであっても良い。具体的には、樹脂成形体の廃棄物(A)を、290℃以上350℃以下に加熱された水(B)またはポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加して解重合を行った際に、反応混合物中に固形状態として存在しているものである。より具体的にはポリアミド6を含む樹脂成形体を製造する際に用いられる繊維状充填材や非繊維状充填材、エラストマーなどの充填剤、さらにはポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物(A)に含まれる金属製部品やゴム製部品などが挙げられる。これら非溶融物は、290℃以上350℃以下に加熱された水(B)またはポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加してポリアミド6

の解重合を行った際、固形状態として反応混合物中に残存するため、固液分離により ϵ -カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーと分離することができる。

[0034] (6) (a) 工程

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法では、樹脂成形体の廃棄物 (A) を、290℃以上350℃以下に加熱された水 (B) または290℃以上350℃以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液 (B1) の少なくともいずれか一方を添加して接触させる (a) 工程を含む。

ここで用いられる水 (B) またはポリアミド6オリゴマー水溶液 (B1) 中の水に特に制限はなく、水道水、イオン交換水、蒸留水、井戸水などを用いることができるが、共存する塩の影響による副反応を抑制するとの観点からはイオン交換水や蒸留水が好ましく用いられる。

[0035] 工程 (a) では290℃以上350℃以下に加熱された水 (B) または290℃以上350℃以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液 (B1) 中の水が反応基質となる。水は圧力22.1MPa、温度374.2℃まであげると液体でも気体でもない状態となる。この点を水の臨界点といい、臨界点よりも低い温度および圧力の熱水を亜臨界水と言う。本発明に用いる水は亜臨界水であり、ポリアミド6オリゴマー水溶液はポリアミド6オリゴマーが溶解した亜臨界水となる。この亜臨界水は水であるにも関わらず、(i) 誘電率が低い、(ii) イオン積が高いといった特徴があり、亜臨界水の誘電率、イオン積は温度や水の分圧に依存し、制御することが可能である。誘電率が低くなることにより、水でありながらも有機化合物の優れた溶媒となり、イオン積が高くなることにより水素イオンおよび水酸化物イオン濃度が高くなることから優れた加水分解作用を有する。本発明の水 (B)、およびポリアミド6オリゴマー水溶液 (B1) の温度としては300℃以上340℃以下であることが好ましく、320℃以上340℃以下であることがさらに好ましい。このような好ましい範囲にあることで反応時の装置腐食を抑制できる傾向にある。また、水 (B) またはポリアミド6オリゴマー水溶

液（B1）の少なくともいずれか一方を添加した場合の水の圧力としては飽和蒸気圧よりも高いことが好ましく例示できる。水としては、液体状態でも水蒸気のような気体状態でもその両者を用いても良いが、反応場としては気体状態よりも液体状態の方が反応が進みやすいため、水の圧力としては飽和蒸気圧よりも高いことが好ましい。また、水の圧力の上限としては特に制限はないが、20MPa以下であることが例示できる。このような圧力範囲にあることにより、上記した水のイオン積が高くなる傾向にあるため好ましい。水をこのような圧力範囲とするために圧力容器内部を加圧して密閉する方法が挙げられる。圧力容器内部を加圧するには、水（B）やポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）に加えて気体を封入すれば良く、このような気体としては空気、アルゴン、窒素などを挙げることができるが、酸化反応などの副反応を抑制するとの観点から、窒素、アルゴンを用いることが好ましい。気体加圧の程度としては、目的の圧力となるように設定するため特に限定はされないが、0.3MPa以上を挙げることができる。

[0036] また、用いる水（B）およびポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）における水の使用量に特に制限はないが、水（B）と樹脂成形体の廃棄物（A）におけるポリアミド6の質量比、水（B）とポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）中の水の合計と、ポリアミド6およびポリアミド6オリゴマーの合計の質量比、またはポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）中の水とポリアミド6とポリアミド6オリゴマーの合計の質量比をX：1、反応温度をY℃とした場合にXとYの積が2,000以下の条件となるように水の使用量を調整することが好ましく例示できる。XとYの積は1,600以下の条件とすることが好ましく、1,300以下の条件とすることがさらに好ましく、1,200以下の条件とすることが特に好ましく例示できる。また、XとYの積の下限に特に制限はないが、このましくは300以上の条件とすることであり、より好ましくは320以上、特に好ましくは340以上を例示できる。本発明は化石資源の循環利用と地球温暖化ガス排出量低減の両立を目的としたポリアミド6を含む樹脂成形体の廃棄物からの省エネルギーでε-

カプロラクタムを回収し、そこから熱可塑性樹脂を製造する方法に関するものである。水の比熱容量は $4.3 \text{ kJ} / \text{kg} \cdot \text{K}$ 、気化熱が $2,250 \text{ kJ} / \text{kg}$ と他の有機溶剤と比べると非常に高いため、水の使用量を減らすことが重要であり、 X と Y の積がこれら好ましい範囲にあることにより、 ϵ -カプロラクタムの生成効率と省エネルギーを両立することができる。

[0037] また、反応温度 $Y^{\circ}\text{C}$ における滞留時間を Z 分とした場合、 X と Y と Z の積が $60,000$ 以下の条件とすることが好ましい。より好ましくは $40,000$ 以下、さらに好ましくは $30,000$ 以下、特に好ましくは $20,000$ 以下の条件とすることを挙げることができる。また、 X と Y と Z の積の下限に特に制限はないが、 $5,000$ 以上の条件とすることが好ましく、 $8,000$ 以上がより好ましく、 $9,000$ 以上が特に好ましく例示できる。 X と Y と Z の積がこのような好ましい条件範囲とすることにより省エネルギーでの ϵ -カプロラクタムおよび熱可塑性樹脂の製造効率が高くなる傾向にあるため好ましい。ポリアミド6と水との反応では ϵ -カプロラクタムの生成に加え、副反応として ϵ -カプロラクタムと水との反応による線状オリゴマー生成の副反応が進行し、単純に水の使用量を減らした場合は線状オリゴマーが多量に生成するため、 ϵ -カプロラクタムの生成効率は大幅に低下する。本発明者らは、ポリアミド6と水との反応による ϵ -カプロラクタムの生成反応、および線状オリゴマー生成の副反応の熱力学的平衡点を解明した結果、 X と Y の積、ならびに X 、 Y および Z の積を上記範囲とすることで線状オリゴマーの副生を抑制し、 ϵ -カプロラクタムの生成効率を大幅に向上させることを見出し本発明に至った。

[0038] また、上記樹脂成形体の廃棄物(A)と、水(B)またはポリアミド6オリゴマー水溶液(B1)の少なくともいずれか一方を添加して接触させる反応の方法は、バッチ式および連続式などの公知の各種反応方式を採用することができる。例えばバッチ式であれば、いずれも攪拌機と加熱機能を備えたオートクレーブ、縦型・横型反応器、攪拌機と加熱機能に加えてシリンダー等の圧縮機構を備えた縦型・横型反応器などが挙げられる。連続式であれば

、いずれも加熱機能を備えた押出機、管型反応器、バッフルなどの混合機構を備えた管型反応器、ラインミキサー、縦型・横型反応器、攪拌機を備えた縦型・横型反応器、塔などが挙げられる。また、製造における雰囲気は非酸化性雰囲気下が望ましく、窒素、ヘリウム、およびアルゴンなどの不活性雰囲気下で行うことが好ましく、経済性および取り扱いの容易さの面からは窒素雰囲気下が好ましい。

[0039] (7) (b) 工程

本発明では、(a) 工程で得られたポリアミド6オリゴマーと ϵ -カプロラクタム水溶液を含む反応混合物を、固液分離(1)により固形物と ϵ -カプロラクタム水溶液とに分離する(b)工程を含む。ここで、固形物は、前記した非溶融物および析出したポリアミド6オリゴマーを含む。

[0040] 固液分離(1)を行う温度は固形物と ϵ -カプロラクタム水溶液を分離できれば如何なる温度領域でもよいが、操作圧力における水の沸点以下の温度領域で行うことを例示でき、常圧における水の沸点以下の温度であることが好ましい。樹脂成形体の廃棄物(A)が非溶融物を含む場合、固液分離(1)を行う温度は、95℃以下で行うことがより好ましく、90℃以下で行うことがさらに好ましく例示できる。樹脂成形体の廃棄物(A)が非溶融物を含まない場合、固液分離(1)を行う温度は、80℃以下であることがより好ましく、60℃以下であることがさらに好ましく、50℃以下であることが特に好ましく例示できる。また、固液分離(1)を行う下限温度に特に制限はないが、10℃以上であることが好ましく、15℃以上であることがより好ましく、20℃以上であることがさらに好ましく挙げられる。樹脂成形体の廃棄物(A)が非溶融物を含む場合、非溶融物が固体として存在し、ポリアミド6オリゴマーが水に溶解する温度で固液分離(1)を行うことにより、固形成分として大部分の非溶融物を分離できる。樹脂成形体の廃棄物(A)が非溶融物を含まない場合、上記の温度範囲では ϵ -カプロラクタムは水に溶解しているが、ポリアミド6オリゴマーは水に溶けにくくなる傾向にある。そのため、上記好ましい温度範囲で固液分離(1)を行うことにより

、固形成分として大部分のポリアミド6オリゴマーを分離でき、高純度の ϵ -カプロラクタムを回収することが可能となる。

[0041] 固液分離(1)を行う方法は特に制限されず公知の方法を採用可能であり、フィルターを用いるろ過である加圧ろ過や減圧濾過、固形分と溶液の比重差による分離である遠心分離や沈殿分離、さらにこれらを組み合わせた方法などを採用可能である。ろ過操作の前に沈殿分離を行うデカンタ分離方式も好ましい方法である。ろ過操作に用いるフィルターは、固液分離(1)を行う条件において安定であるものであれば良く、例えばフィルターふるいや焼結版を好適に用いることができる。また、このフィルターのメッシュ径または細孔径はろ過操作に供する反応混合物の粘度や圧力、温度、非溶融物のサイズや得られるろ液の純度(固形分の含有量)などに依存し広範囲に調整し得る。特に固液分離(1)により固相成分として回収する非溶融物の反応混合物中でのサイズに応じてメッシュ径または細孔径を選定することは有効である。

[0042] また、ポリアミド6オリゴマーを濾上物として固液分離(1)を行う際に用いる濾材は、ポリアミド6オリゴマーを分離でき、少なくとも ϵ -カプロラクタム、水を含む溶液は通過できるものを選ぶ必要がある。通常は、200メッシュ(目開き0.074mm)よりも小さい孔径を有するふるい、または細孔直径が70 μ m~0.01 μ mの範囲、好ましくは40 μ m~0.05 μ mの範囲、さらに好ましくは20 μ m~0.1 μ mの範囲、より好ましくは5 μ m~0.1 μ mの範囲、よりいっそう好ましくは1 μ m~0.1 μ mの濾材が例示できる。上記範囲の細孔直径を有する濾材を用いることで、濾材を透過するポリアミド6オリゴマーが減少する傾向にあり、濾液から水を除去し、 ϵ -カプロラクタムを回収した際の ϵ -カプロラクタムの純度が高くなる傾向にある。また、固液分離(1)により回収されるポリアミド6オリゴマーの回収率も高くなる傾向にあるため好ましい。一方で、上記好ましい範囲以下になると、濾過効率が悪くなる傾向にある。濾過器としては、ふるい等の濾過器を用いる方法、遠心分離機を用いる方法、遠心濾過器を

用いる方法、振動スクリーンを用いる方法、加圧濾過器を用いる方法、吸引濾過器を用いる方法などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

[0043] 本発明の固液分離（1）により固液に分離された固形分に付着する母液は、固液分離（1）を行った温度にまで加温された水により洗浄され、実質的に母液の付着がないようにすることが好ましい。

[0044] また、固液分離（1）を行う際の雰囲気特に制限はないが、接触させる際の時間や温度などの条件によって固形分として分離したポリアミド6オリゴマーが酸化劣化するような場合は、非酸化性雰囲気下で行うことが好ましい。なお、非酸化性雰囲気とは気相の酸素濃度が5体積%以下、好ましくは2体積%以下、さらに好ましくは酸素を実質的に含有しない雰囲気、即ち窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気であることを指し、この中でも特に経済性および取り扱いの容易さの観点から窒素雰囲気下で行うことが好ましい。

[0045] 本発明の固液分離（1）は、別途（a）工程にて得られた反応混合物を固液分離（1）を行う温度にまで再加熱して固液分離を行う方法、また（a）工程の後に固液分離（1）を行う温度にまで冷却して固液分離（1）を行う方法を挙げることができる。好ましくは（a）工程の後に固液分離（1）を行う温度にまで冷却して固液分離（1）を行う方法を挙げることができる。

[0046] また、固液分離（1）を行う際、ポリアミド6オリゴマーが析出しやすくするために種晶を添加してもよい。種晶は冷却開始時や冷却中に添加することができる。ここで用いる種晶は、ポリアミド6オリゴマーと同じ物質の結晶であることが好ましいことから、種晶としてポリアミド6やポリアミド6オリゴマーを用いることが好ましい。これら種晶を用いることによりポリアミド6オリゴマーの析出が促進され、固液分離（1）により回収したε-カプロラクタムの純度が高くなる傾向となる。

さらに、固液分離（1）により固相成分として回収されるウェットケーキ状のポリアミド6オリゴマーは水分を含むが、乾燥処理を行わずにウェット

ケーキ状の状態ではポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）の原料として用いることができる。このように固液分離（1）により回収したポリアミド6オリゴマーを乾燥工程を経ずに原料利活用することにより、産業廃棄物量が削減され、さらに乾燥工程に必要となるエネルギーを省略できることから好ましい。

[0047] 本発明に用いるポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物（A）に非溶融物が含まれる場合には、（a）工程にて得られた反応混合物を、非溶融物と少なくとも ϵ -カプロラクタムとポリアミド6オリゴマーを含む水溶液とに固液分離により分離する（b1）工程と、（b1）工程で得られたろ液を、固液分離によりポリアミド6オリゴマーと ϵ -カプロラクタム水溶液とに分離する（b2）工程と、を行うことが好ましく挙げられる。非溶融物を（b1）工程で固液分離することにより、非溶融物とともに産廃処理されるポリアミド6オリゴマー量が減少し、さらにポリアミド6オリゴマーの原料利活用が容易となるため好ましい。

[0048] （b1）工程を行う温度は、非溶融物を固相、ポリアミド6オリゴマーおよび ϵ -カプロラクタムを液相で分離可能であれば如何なる温度領域でもよい。（a）工程にて樹脂成形体の廃棄物（A）の解重合反応を290℃以上350℃以下で実施することから、これらの温度以下であることが好ましい。また、本発明者らは本発明におけるポリアミド6オリゴマーの水への溶解挙動及び析出挙動につき検討を行った結果、ポリアミド6オリゴマーが水に溶解する温度が100℃以上であるのに対し、水に一度溶融解したポリアミド6オリゴマーが析出する温度は100℃未満であることを見出した。このように、ポリアミド6オリゴマーが水に溶解する温度と析出する温度に差が生じるのは、100℃未満且つポリアミド6オリゴマーが析出する温度以上の温度領域において、ポリアミド6オリゴマーが過冷却状態にあるためである。一般に、溶解したポリアミド6オリゴマーが析出するためには、まずポリアミド6オリゴマーの結晶核が生成し、生成した結晶核が析出するために十分な大きさにまで成長してポリアミド6オリゴマーが析出するという段階

を経る。従って、水に溶解したポリアミド6オリゴマー水溶液を冷却した場合、ポリアミド6オリゴマーが水に溶解する温度である100℃未満にまで冷却した段階で、ポリアミド6オリゴマーの結晶核が生成し、その後冷却過程において生成した結晶核が成長し、ポリアミド6オリゴマーが析出すると考えている。以上の結果より、(b1)工程は常圧における沸点以下の温度領域で行うことがより好ましく例示でき、95℃以下で行うことがより好ましく、90℃以下で行うことがさらに好ましく例示できる。また、(b1)工程を行う下限温度はポリアミド6オリゴマーが過冷却状態にある温度を挙げることができ、具体的には50℃以上であることが好ましく、60℃以上であることがより好ましく、70℃以上であることがさらに好ましく例示できる。このような好ましい温度範囲で(b1)工程を行うことにより97%以上、好ましくは98%以上、より好ましくは99%以上のε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーを液相成分として回収し得る状態となり、(b1)工程による回収損失が低減できる傾向となる。また、本発明の(b1)工程は、工程(a)にて調製した反応混合物をポリアミド6オリゴマーが溶解する温度にまで再加熱して(b1)工程を行う温度にまで冷却し固液分離を行う方法、工程(a)にて反応混合物を調製した後、(b1)工程を行う温度にまで冷却し固液分離を行う方法を挙げることができ、好ましくは工程(a)にて反応混合物を調製した後、(b1)工程を行う温度にまで冷却し固液分離を行う方法が挙げられる。

[0049] (b1)工程での固液分離によれば、(a)工程より得られる反応混合物中の非溶融物を濾上物として分離可能であり、好ましくは混合物に含まれる非溶融物の95%以上、より好ましくは97%以上、さらに好ましくは99%以上を固形分として回収し得る。また、(b1)工程により分離した濾上物である非溶融物にε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーを含む水溶液が付着する場合には、このような濾上物をフレッシュな水を用いて洗浄することでε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの濾上物への残留量を低減することができる。ここでの濾上物のフレッシュな水での

洗浄は、常圧における沸点以下の温度領域で実施され、好ましくは95℃以下、より好ましくは90℃以下の温度領域を挙げることができる。このように(b1)工程での固液分離および水での洗浄により非溶融物をε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーから分離することにより、煩雑なプロセスが必要となくなるため、プロセスコストまたは環境負荷の観点からも好ましい方法であると言える。

[0050] (8) ε-カプロラクタムの回収方法

本発明の固液分離(1)により得られたろ液からのε-カプロラクタムの回収方法に特に制限はなく、何れの方法も採用できる。例えば、固液分離(1)により得られたε-カプロラクタム水溶液の蒸留操作を行うことにより、水およびポリアミド6オリゴマーと分離することで純度の高いε-カプロラクタムを回収することができる。また、固液分離(1)により回収したε-カプロラクタム水溶液を冷却することにより水不溶成分が析出するのであれば事前に固液分離などの公知の方法により分離し、蒸留分離に供することもできる。

さらに高純度のε-カプロラクタムを得る方法としては、回収したε-カプロラクタムを精密蒸留する方法、微量の水酸化ナトリウムを添加して減圧蒸留する方法、活性炭処理する方法、イオン交換処理する方法、再結晶する方法等の精製方法と組み合わせることができる。これらの方法により、蒸留分離では分離困難な不純物も効率的に除去することができる。

[0051] (9) 熱可塑性樹脂の製造方法

本発明は、ポリアミド6を含む樹脂成形体の廃棄物(A)から純度の高いε-カプロラクタムを得て、このε-カプロラクタムを含む原料を重合することによる熱可塑性樹脂の製造方法に関するものである。熱可塑性樹脂は通常公知の方法によって製造することができ、例えば、ε-カプロラクタムを少量の水の存在下に加熱溶融重合する方法、ε-カプロラクタムと共重合成分を少量の水の存在下に加熱溶融重合する方法、ε-カプロラクタムをポリエチレングリコールなどのブロック共重合体成分を少量の水の存在下に加熱

溶融重合する方法などが挙げられる。

また、このようにして得られた熱可塑性樹脂は、必要に応じて繊維状充填材や各種添加剤と溶融混練することにより熱可塑性樹脂組成物を製造し、射出成形や押出成形などの通常公知の方法でシートやフィルムなどの各種成形品を得ることができる。

[0052] 本発明の熱可塑性樹脂およびその成形品は、その優れた特性を活かし、電気・電子部品、建築部材、各種容器、日用品、生活雑貨および衛生用品など各種用途に利用することができる。とりわけ、靱性および剛性が要求される航空機用部品、電気・電子部品用途に特に好ましく用いられる。具体的には、ランディングギアポッド、ウイングレット、スポイラー、エッジ、ラダー、エレベーター、フェイリング、リブなどの航空機関連部品、電気・電子部品としては、例えば、発電機、電動機、変圧器、変流器、電圧調整器、整流器、抵抗器、インバーター、継電器、電力用接点、開閉器、遮断機、スイッチ、ナイフスイッチ、多極ロッド、モーターケース、テレビハウジング、ノートパソコンハウジングおよび内部部品、CRTディスプレイハウジングおよび内部部品、プリンターハウジングおよび内部部品、携帯電話、モバイルパソコン、ハンドヘルド型モバイルなどの携帯端末ハウジングおよび内部部品、ICやLED対応ハウジング、コンデンサー座板、ヒューズホルダー、各種ギヤー、各種ケース、キャビネットなどの電気部品、コネクタ、SMT対応のコネクタ、カードコネクタ、ジャック、コイル、コイルボビン、センサー、LEDランプ、ソケット、抵抗器、リレー、リレーケース、リフレクター、小型スイッチ、電源部品、コイルボビン、コンデンサー、バリコンケース、光ピックアップシャーシ、発振子、各種端子板、変成器、プラグ、プリント基板、チューナー、スピーカー、マイクロフォン、ヘッドフォン、小型モーター、磁気ヘッドベース、パワーモジュール、SiパワーモジュールやSiCパワーモジュール、半導体、液晶、FDDキャリッジ、FDDシャーシ、モーターブラッシュホルダー、トランス部材、パラボナアンテナ、コンピュータ関連部品などの電子部品などが挙げられる。

実施例

[0053] 以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、本発明はこれらの例によって限定されるものではない。

各実施例には以下の原料を用いた。

- ・使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品（樹脂成分中のポリアミド6含有割合99質量%以上）
- ・使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維割合は45質量%）

[0054] 《評価方法》

[ϵ -カプロラクタムの収率（HPLC）]

本発明の ϵ -カプロラクタム収率（HPLC）の算出は高速液体クロマトグラフィー測定により実施した。測定条件を下記する。

装置 : 島津株式会社製 LC-10Avpシリーズ

カラム : Mightysil RP-18GP150-4.6

検出器 : フォトダイオードアレイ検出器 (UV=205nm)

流速 : 1mL/min

カラム温度 : 40℃

移動相 : 0.1%酢酸水溶液/アセトニトリル

サンプル : 反応混合物を約0.1g量取り、約10gの脱イオン水で希釈、濾過により脱イオン水に不溶な成分を分離除去することにより高速液体クロマトグラフィー分析サンプルを調製した。

ϵ -カプロラクタムの定量 : 絶対検量線法によりポリアミド6に対する ϵ -カプロラクタム量を定量した。

[0055] [ポリアミド6オリゴマーの分析（HPLC）]

本発明のポリアミド6オリゴマーの分析は高速液体クロマトグラフィー測定により実施した。測定条件を下記する。

装置 : 島津株式会社製 LC-10Avpシリーズ

カラム : Mightysil RP-18GP150-4, 6

検出器 : フォトダイオードアレイ検出器 (UV=205nm)

流速 : 1 mL/min

カラム温度 : 40°C

移動相 : 0.1%ギ酸水溶液/0.1%ギ酸アセトニトリル溶液

ポリアミド6オリゴマー組成 : 各ポリアミド6オリゴマーのピーク面積比率よりポリアミド6オリゴマーにおける線状2~12量体オリゴマー量を算出

[0056] [ポリアミド6の熱特性分析]

ここでのポリアミド6の融点は示差走査型熱量計分析を用いて、窒素ガス雰囲気下、ポリアミドを溶融状態から20°C/分の降温速度で30°Cまで降温した後、20°C/分の昇温速度で融点+40°Cまで昇温した際に現れる吸熱ピークの温度とした。ただし、吸熱ピークが2つ以上検出される場合には、ピーク強度の最も大きい吸熱ピークの温度を融点とした。

[0057] [ポリアミド6の溶液粘度測定]

ここで、ポリアミド6の溶液粘度 η_r は98%濃硫酸の0.01g/mL溶液を用いて25°Cにて測定した。

[0058] [参考例1] ポリアミド6の熱水抽出

70リットルのオートクレーブに、 ϵ -カプロラクタム20kgと安息香酸4.32g、イオン交換水3.0kgを仕込み、重合缶内を密閉化し、十分に窒素置換した後に攪拌しながら、重合反応装置の缶内圧力が0.98MPaになるまで昇温させ、この缶内圧力を維持したまま250°Cまで昇温を続けた。250°C到達後、40分かけて大気圧になるまで放圧を行った。その後、大気圧で250°Cで180分保持した後、ポリアミド6ポリマーを吐出して冷却/カッティングし、ペレット状にした。

このペレットを20倍量の98°Cの熱水を用いて抽出を行い、未反応カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーを含む抽出液を回収した。抽出液中の未反応カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの合計量は0.5

質量%であり、ポリアミド6オリゴマーは0.1質量%であった。

[0059] [実施例1]

使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品（ポリアミド6含有割合が99質量%以上）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き10 μ m）を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を20.0g、脱イオン水60.0gを仕込んだ。ファスナー部品のポリアミド6含有割合が99質量%以上であることから、水とポリアミド6の質量比（X：1）は3：1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320 $^{\circ}$ Cで15分間保持して反応を行った。反応中の到達圧力は10.5MPaであった。反応温度Y $^{\circ}$ Cは320 $^{\circ}$ Cであることから、XとYの積は960、さらに反応温度320 $^{\circ}$ Cでの滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は14,400である。

反応終了後、内温を50 $^{\circ}$ Cにまで冷却し、50 $^{\circ}$ Cに保持した状態で底栓弁を開放して固液分離（1）を行った。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離（1）を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の脱イオン水をオートクレーブに導入し50 $^{\circ}$ Cでの濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0060] 固液分離（1）により得られた濾上物を50 $^{\circ}$ Cで12時間真空乾燥に処し、固形分を2.7g回収した。得られた固形分を上記記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体を96.5質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

また、固液分離（1）により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは15.0gであり、原料に用いた破碎品におけるポリアミド6に対する収率は75.2%であった。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150～170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料として重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加温を開始した。内圧を1.0MPaに到達した後、内圧を1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r=2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0061] [実施例2]

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破碎機に投入し、平均粒径6mmの破碎品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き10 μ m）を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破碎品を36.4g、脱イオン水60.0gを仕込んだ。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリ

アミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6の質量比(X:1)は3:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら340°Cで15分間保持して反応を行った。反応温度Y°Cは340°Cであることから、XとYの積は1,020、さらに反応温度340°Cでの滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は15,300である。

反応終了後、内温を50°Cにまで冷却し、50°Cに保持した状態で底栓弁を開放して、非溶融物の固液分離(1)を行った。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離(1)を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量(質量)の脱イオン水をオートクレーブに導入し50°Cでの濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0062] 固液分離(1)により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれるε-カプロラクタムは14.4gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は71.9%であった。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55°Cに加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮ε-カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170°Cで蒸留することで留出ε-カプロラクタムを回収した。ε-カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出ε-カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られたε-カプロラクタムを原料として重合を行った。試験管に回収したε-カプロラクタム10g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250°Cに設定し、加熱を開始し

た。内圧を1.0 MPaに到達した後、内圧を1.0 MPaで3時間保持した。その後1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r = 2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0063] [実施例3]

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破碎機に投入し、平均粒径6mmの破碎品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き10 μ m）を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破碎品を36.4g、脱イオン水60.0gを仕込んだ。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6の質量比（X：1）は3：1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5 MPa下に密閉した後、200 rpmで攪拌しながら340℃で15分保持して反応を行った。反応温度Y℃は340℃であることからXとYの積は1,020、さらに反応温度340℃での滞留時間が15分であることからXとYとZの積は15,300である。

反応終了後、内温を90℃にまで冷却し、90℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離により非溶融物であるガラス繊維の分離を行った（（b1）工程）。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3 MPaで窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の90℃に加熱した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0064] さらに、(b1)工程により得られた濾液は、内温25℃にまで冷却し、平均目開き10~16 μ mのガラスフィルターを用いてさらに固液分離を行った((b2)工程)。さらに、濾上物に対して約3倍量の25℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

(b2)工程により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは14.1gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は70.5%であった。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧を1.0MPaに到達した後、内圧を1.0MPaで3時間保持した。その後1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破砕処理を行った。破砕ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r=2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0065] また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を16.2g回収した。回収したガラス繊維を1.0gづつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を

行った結果、質量減少は1.3質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

また、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を2.0g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体オリゴマーを97.6質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することができる。

[0066] [実施例4]

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体(樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%)を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター(平均目開き10 μ m)を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を32.7g、脱イオン水27.8gを量り取り、さらに実施例3記載の方法で回収したポリアミド6オリゴマーを用いて調製した5.8質量%濃度のポリアミド6オリゴマー水溶液34.5gを添加した。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6およびポリアミド6オリゴマーの合計の質量比(X:1)は3:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行った。反応温度Y℃は320℃であることからXとYの積は960、さらに反応温度320℃での滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は14,400である。

反応終了後、内温を90℃にまで冷却し、90℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離を行った((b1)工程)。濾過速度が低下した段階で

オートクレーブ内に0.3 MPaで窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の90℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0067] さらに、(b1)工程により得られた濾液は、内温30℃にまで冷却し、平均目開き10~16 μmのガラスフィルターを用いて固液分離を行った（(b2)工程）。さらに、濾上物に対して約3倍量の30℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

(b2)工程により回収した濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれるε-カプロラクタムは13.8gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は76.7%であった。実施例3との比較により、ポリアミド6と水との反応を行う際に、さらにポリアミド6オリゴマー水溶液を使用することにより、ε-カプロラクタムのポリアミド6に対する収率が高くなることが分かる。

さらに、上記回収濾液を減圧30 mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮ε-カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5 mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出ε-カプロラクタムを回収した。ε-カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出ε-カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

[0068] 次に、得られたε-カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収したε-カプロラクタム10g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧を1.0 MPaに到達した後、内圧を1.0 MPaで3時間保持した。その後1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを取り出し破砕

処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r = 2.70$ のポリアミド6樹脂を得た。

また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を14.7g回収した。回収したガラス繊維を1.0gづつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を行った結果、質量減少は1.4質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

また、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を2.0g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体オリゴマーを97.8質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

[0069] [比較例1]

使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品(ポリアミド6含有割合が99質量%以上)を回収し、7mm径のスクリーンを有する破碎機に投入し、平均粒径6mmの破碎品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破碎品を20.0g、脱イオン水60.0gを仕込んだ。ファスナー部品のポリアミド6含有割合が99質量%以上であることから、水とポリアミド6の質量比(X:1)は3:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行い、冷却することで反応混合物の回収を行った。反応温度Y℃は320℃であることからXとYの積は960、さらに反応温度320℃での滞留時間が15分である

ことから、XとYとZの積は14,400である。

得られた反応混合物の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、 ϵ -カプロラクタムは15.0gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は75.2%であった。

さらに、上記反応混合物を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。一方で、蒸留残渣の分析を行った結果、蒸留時の高温での長時間の加熱のため、溶剤に不溶の成分が生成しており、これ以上の利活用は困難であり産廃処理とした。

実施例1と比較例1との比較により、固液分離(1)を行うことにより原料ポリアミド6成分のうち産廃処理となるポリアミド成分が大幅に減少可能であることから、本手法は化石資源の循環利用を行う手法として優れていることが分かる。

[0070] [実施例5]

使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品(ポリアミド6含有割合が99質量%以上)を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター(平均目開き10 μ m)を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を45.0g、脱イオン水135.0gを仕込んだ。ファスナー部品のポリアミド6含有割合が99質量%以上であることから、水とポリアミド6の質量比(X:1)は3:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧5.0MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行った。反応時の到達圧力は19.6MPaであった。また、反応温度Y℃は320℃であることから、XとYの積は960、さらに反応温度320℃での滞留時間

が15分であることから、XとYとZの積は14,400である。

反応終了後、内温を50℃にまで冷却し、50℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離(1)を行った。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離(1)を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量(質量)の脱イオン水をオートクレーブに導入し、50℃での濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0071] 固形分離(1)により得られた濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、固液分を4.8g回収した。得られた固形分を上記記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体を97.1質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

また、固液分離(1)により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれるε-カプロラクタムは37.4gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は83.0%であった。

実施例1との比較により反応時の圧力を飽和蒸気圧以上の高圧とすることで、得られるε-カプロラクタムの収率が向上傾向にあることが分かる。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮ε-カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出ε-カプロラクタムを回収した。ε-カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出ε-カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られたε-カプロラクタムを原料として重合を行った。試験管に回収したε-カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートク

レーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加温を開始した。内圧1.0MPaに到達した後、内圧を1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r = 2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0072] [実施例6]

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破碎機に投入し、平均粒径6mmの破碎品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き10 μ m）を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破碎品を68.0g、脱イオン水112.0gを仕込んだ。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6の質量比（X：1）は3：1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧5.0MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行った。反応時の到達圧力は19.8MPaであった。また、反応温度Y℃は320℃であることからXとYの積は960、さらに反応温度320℃での滞留時間が15分であることからXとYとZの積は14,400である。

反応終了後、内温を90℃にまで冷却し、90℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離により非溶融物であるガラス繊維の分離を行った（（b1）工程）。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の90℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を実施し

、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0073] さらに、(b1)工程により得られた濾液は、内温25℃にまで冷却し、平均目開き10~16 μ mのガラスフィルターを用いてさらに固液分離を行った((b2)工程)。さらに、濾上物に対して約3倍量の25℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

(b2)工程により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは29.9gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は80.0%であった。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧が1.0MPaに到達した後、内圧を1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破砕処理を行った。破砕ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r=2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を30.6g回収した。回収したガラス繊維を1

、0 g づつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を行った結果、質量減少は1.2質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

さらに、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を3.6g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体オリゴマーを97.4質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することができる。

[0074] [実施例7]

使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品(ポリアミド6含有割合が99質量%以上)を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター(平均目開き10 μ m)を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を30.0g、脱イオン水60.0gを仕込んだ。ファスナー部品のポリアミド6含有割合が99質量%以上であることから、水とポリアミド6の質量比(X:1)は2:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行った。反応温度Y℃は320℃であることから、XとYの積は640、さらに反応温度320℃での滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は9,600である。

反応終了後、内温を50℃にまで冷却し、50℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離(1)を行った。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離(1)を行った。さら

に、濾上物に対して約3倍量（質量）の脱イオン水をオートクレーブに導入し、50℃での濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0075] 固液分離（1）により得られた濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、固形分を6.5g回収した。得られた固形分を上記記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体を97.5質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことから、さらに解重合原料として利活用することが可能である。

また、固液分離（1）により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれるε-カプロラクタムは19.5gであり、原料に用いた破碎品におけるポリアミド6に対する収率は65.0%であった。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮ε-カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出ε-カプロラクタムを回収した。ε-カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出ε-カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られたε-カプロラクタムを原料として重合を行った。試験管に回収したε-カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加温を開始した。内圧が1.0MPaに到達した後、内圧1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で、加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真

空乾燥に処して、融点 225°C 、 $\eta_r = 2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0076] [実施例8]

使用済みの非強化ポリアミド6製ファスナー部品（ポリアミド6含有割合が99質量%以上）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き $10\mu\text{m}$ ）を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を60.0g、脱イオン水120.0gを仕込んだ。ファスナー部品のポリアミド6含有割合が99質量%以上であることから、水とポリアミド6の質量比（X：1）は2：1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧 5.0MPa 下に密閉した後、 200rpm で攪拌しながら 320°C で15分保持して反応を行った。反応時の到達圧力は 19.6MPa であった。また、反応温度 $Y^{\circ}\text{C}$ は 320°C であることから、XとYの積は640、さらに反応温度 320°C での滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は9,600である。

反応終了後、内温を 50°C にまで冷却し、 50°C に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離（1）を行った。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に 0.3MPa で窒素を導入しながら固液分離（1）を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の脱イオン水をオートクレーブに導入し、 50°C での濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0077] 固液分離（1）により得られた濾上物を 50°C で12時間真空乾燥に処し、固形分を9.2g回収した。得られた固形分を上記記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体を97.1質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能

である。

また、固液分離（1）により得られた濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは45.0gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は75.0%であった。実施例7との比較により、反応時の圧力を飽和蒸気圧以上の高圧とすることで得られる ϵ -カプロラクタムの収率が向上傾向にあることが分かる。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150～170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料として重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加温を開始した。内圧が1.0MPaに到達した後、内圧を1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを回収し破砕処理を行った。破砕ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r=2.69$ のポリアミド6樹脂を得た。

[0078] [実施例9]

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均

粒径 6 mm の破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き 10 μm ）を具備した SUS 316 L 製オートクレーブに、上記破砕品を 60.0 g、脱イオン水を 48.9 g を量り取り、さらに実施例 3 記載の方法で回収したポリアミド 6 オリゴマーを用いて調整した 6.5 質量%濃度のポリアミド 6 オリゴマー水溶液 67.7 g を添加した。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド 6 含有割合が 99 質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が 45 質量%であることから、水とポリアミド 6 およびポリアミド 6 オリゴマーの合計の質量比（X : 1）は 3 : 1 である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧 5.0 MPa 下に密閉した後、2000 rpm で攪拌しながら 320°C で 15 分間保持して反応を行った。この際、反応時の到達圧力は 19.6 MPa であった。また、反応温度 Y°C は 320°C であることから X と Y の積は 960、さらに反応温度 320°C での滞留時間が 15 分であることから、X と Y と Z の積は 14,400 である。

反応終了後、内温を 90°C にまで冷却し、90°C に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離を行った（（b1）工程）。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に 0.3 MPa で窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約 3 倍量（質量）の 90°C に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0079] さらに、（b1）工程により得られた濾液は、内温 50°C にまで冷却し、平均目開き 10~16 μm のガラスフィルターを用いて固液分離を行った（（b2）工程）。さらに、濾上物に対して約 3 倍量の 50°C に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を 3 回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

（b2）工程により回収した濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは 27.1 g であり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド 6 に対する収率は 82.0% であった。

実施例4との比較により、反応時の圧力を飽和蒸気圧以上の高圧とすることで、得られる ϵ -カプロラクタムの収率が向上傾向にあることが分かる。

さらに、上記回収濾液を減圧30 mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5 mmHg、加熱温度150～170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧が1.0 MPaに到達した後、内圧を1.0 MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧、内温が228℃に到達した時点で加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを取り出し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r = 2.70$ のポリアミド6樹脂を得た。

また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を27.1g回収した。回収したガラス繊維を1.0gずつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を行った結果、質量減少は1.4質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

また、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を6.3g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2

～12量体オリゴマーを97.9質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

[0080] [実施例10]

ここでは、参考例1記載の方法で得られたPA6製造工程における熱水抽出液を未反応ε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの濃度が5.8質量%になるまで濃縮を行い、解重合原料に用いた例を記す。

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体（樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%）を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター（平均目開き10μm）を具備したSUSU316L製オートクレーブに、上記破砕品を32.7g、脱イオン水を27.8g量り取り、さらに上記のε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの濃度が5.8質量%に調整した濃縮液を34.5g添加した。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6およびポリアミド6オリゴマーの合計の質量比（X：1）は3.3：1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5MPa下に密閉した後、200rpmで攪拌しながら320℃で15分間保持して反応を行った。反応温度Y℃は320℃であることからXとYの積は1,050、さらに反応温度320℃での滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は15,740である。

反応終了後、内温を90℃にまで冷却し、90℃に保持した状態で底栓弁を開放して固液分離を行った（(b1)工程）。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3MPaで窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の90℃に加温した脱イオン水を

用いて濾上物のリンス洗浄を実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

[0081] さらに、(b1)工程により得られた濾液は内温50℃にまで冷却し、平均目開き10~16 μ mのガラスフィルターを用いて固液分離を行った((b2)工程)。さらに、濾上物に対して約3倍量の50℃に加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

(b2)工程により回収した濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれる ϵ -カプロラクタムは13.6gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は75.6%であった。実施例4との比較により、ポリアミド6オリゴマー水溶液としてポリアミド6重合工程における抽出液も問題なく使用可能であることが分かる。

さらに、上記回収濾液を減圧30mmHgで55℃に加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮 ϵ -カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5mmHg、加熱温度150~170℃で蒸留することで留出 ϵ -カプロラクタムを回収した。 ϵ -カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.8%であった。また、留出 ϵ -カプロラクタムのHPLC不純物は0.48%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られた ϵ -カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収した ϵ -カプロラクタム10.0g、安息香酸2.2mg、イオン交換水10.0gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートクレーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧が1.0MPaに到達した後、内圧1.0MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧し、内温が228℃に到達した時点で加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを取り出し破砕処理を行った。破砕ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r=2.70$ のポリアミド6樹脂を得

た。

また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を14.7g回収した。回収したガラス繊維を1.0gずつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を行った結果、質量減少は1.3質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

また、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を1.8g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体オリゴマーを97.4質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

[0082] [実施例11]

ここでは、参考例1記載の方法で得られたPA6製造工程における熱水抽出液を未反応ε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの合計濃度が6.5質量%になるまで濃縮を行い、解重合原料に用いた例を記す。

使用済みのガラス繊維強化ポリアミド6製携帯電話筐体(樹脂中のポリアミド6含有割合が99質量%以上、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合は45質量%)を回収し、7mm径のスクリーンを有する破砕機に投入し、平均粒径6mmの破砕品を得て、目視で確認可能な混入異物の除去を行った。

攪拌機、底栓弁および底部にガラス製フィルター(平均目開き10μm)を具備したSUS316L製オートクレーブに、上記破砕品を36.0g、上記のε-カプロラクタムおよびポリアミド6オリゴマーの濃度が6.5質量%に調整した濃縮液を65.0g量り取った。携帯電話筐体における樹脂成分中のポリアミド6含有割合が99質量%以上であり、樹脂組成物中のガラス繊維含有割合が45質量%であることから、水とポリアミド6およびポリアミド6オリゴマーの合計の質量比(X:1)は2.9:1である。

反応容器の窒素置換を行い、窒素加圧0.5 MPa下に密閉した後、200 rpmで攪拌しながら320°Cで15分間保持して反応を行った。反応温度Y°Cは320°CであることからXとYの積は941、さらに反応温度320°Cでの滞留時間が15分であることから、XとYとZの積は14,112である。

反応終了後、内温を90°Cにまで冷却し、90°Cに保持した状態で底栓弁を開放して固液分離を行った（(b1)工程）。濾過速度が低下した段階でオートクレーブ内に0.3 MPaで窒素を導入しながら固液分離を行った。さらに、濾上物に対して約3倍量（質量）の90°Cに加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

さらに、(b1)工程により得られた濾液は内温50°Cにまで冷却し、平均目開き10~16 μmのガラスフィルターを用いて固液分離を行った（(b2)工程）。さらに、濾上物に対して約3倍量の50°Cに加温した脱イオン水を用いて濾上物のリンス洗浄を3回実施し、濾液およびウェット状の濾上物を回収した。

(b2)工程により回収した濾液の高速液体クロマトグラフィー測定を行った結果、濾液中に含まれるε-カプロラクタムは14.9 gであり、原料に用いた破砕品におけるポリアミド6に対する収率は75.3%であった。

[0083] さらに、上記回収濾液を減圧30 mmHgで55°Cに加熱することにより水の蒸留分離を行うことで濃縮ε-カプロラクタム水溶液を得て、さらに減圧5 mmHg、加熱温度150~170°Cで蒸留することで留出ε-カプロラクタムを回収した。ε-カプロラクタムの濃縮、蒸留収率は95.7%であった。また、留出ε-カプロラクタムのHPLC不純物は0.39%であり、ポリアミド6の重合原料としても使用可能な品質であった。

次に、得られたε-カプロラクタムを原料とする重合を行った。試験管に回収したε-カプロラクタム10.0 g、安息香酸2.2 mg、イオン交換水10.0 gを量り取った。試験管をオートクレーブ内に仕込み、オートク

レーブ内を窒素置換した後、ジャケット温度を250℃に設定し、加熱を開始した。内圧が1.0 MPaに到達した後、内圧1.0 MPaで3時間保持した。その後、1.5時間かけて内圧を常圧に放圧し、内温が228℃に到達した時点で加熱を停止した。重合完了後、試験管からポリマーを取り出し破碎処理を行った。破碎ポリマーを95℃熱水中で15時間処理し、未反応モノマーや低重合物を抽出除去した。抽出後のポリマーは80℃で24時間真空乾燥に処して、融点225℃、 $\eta_r = 2.70$ のポリアミド6樹脂を得た。

また、(b1)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し、ガラス繊維を16.3g回収した。回収したガラス繊維を1.0gづつに量り取り、600℃に加熱した電気炉中で空気雰囲気下に3時間処理を行い、質量減少から回収ガラス繊維に付着した有機物量の評価を行った結果、質量減少は1.3質量%であり、回収ガラス繊維は有機物付着量の少ない高純度のガラス繊維であることが分かった。

また、(b2)工程で得られたウェット状の濾上物を50℃で12時間真空乾燥に処し固液分離(1)固形分を1.7g回収した。得られた固形分を上記に記載の条件で高速液体クロマトグラフィー分析を行った結果、線状2~12量体オリゴマーを97.9質量%含むポリアミド6オリゴマーであることが分かった。このポリアミド6オリゴマーは純度が高いことからさらに解重合原料として利活用することが可能である。

請求の範囲

- [請求項1] 少なくともポリアミド6を含有する樹脂成形体の廃棄物（A）を原料として、下記（a）、（b）工程により ϵ -カプロラクタムを得て、その ϵ -カプロラクタムを含む原料を重合する熱可塑性樹脂の製造方法。
- （a）樹脂成形体の廃棄物（A）を、290℃以上350℃以下に加熱された水（B）または290℃以上350℃以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）の少なくともいずれか一方を添加して接触させる工程
- （b）前記（a）工程で得られた反応混合物を、固液分離（1）により固形物と ϵ -カプロラクタムを含む水溶液とに分離する工程
- [請求項2] 前記（a）工程が、樹脂成形体の廃棄物（A）を290℃以上350℃以下に加熱された水（B）、または290℃以上350℃以下に加熱された水（B）に加え、290℃以上350℃以下に加熱されたポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）をさらに添加して接触させる工程であることを特徴とする、請求項1に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項3] 前記固液分離（1）は、前記反応混合物を、非溶融物と、少なくとも ϵ -カプロラクタムとポリアミド6オリゴマーを含む水溶液とに固液分離により分離する（b1）工程と、前記（b1）工程で得られたる液を、固液分離によりポリアミド6オリゴマーと ϵ -カプロラクタム水溶液とに分離する（b2）工程と、を含むことを特徴とする請求項1または2に記載の熱可塑性樹脂の製造方法。
- [請求項4] 前記（b）工程または（b2）工程において分離したポリアミド6オリゴマーを水と混合し、290℃以上350℃以下に加熱することにより得られるポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）を（a）工程にて用いることを特徴とする、請求項1から3のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項5] 前記ポリアミド6オリゴマー水溶液（B1）が、ポリアミド6製造時の生成物であるポリアミド6からポリアミド6オリゴマーを熱水抽出する工程で得られた抽出液であることを特徴とする、請求項1から4のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

[請求項6] 前記（a）工程において、水と樹脂成形体の廃棄物（A）中のポリアミド6の質量比、または水と樹脂成形体の廃棄物（A）中のポリアミド6とポリアミドオリゴマーの合計の質量比を $X : 1$ 、反応温度を $Y^{\circ}\text{C}$ とした場合、 X と Y の積が2,000以下の条件として接触させることを特徴とする請求項1から5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂の製造方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038587

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
<i>C08J 11/10</i> (2006.01)i; <i>C07D 201/12</i> (2006.01)i FI: C08J11/10; C07D201/12		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C08J11/10; C07D201/12		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched Published examined utility model applications of Japan 1922-1996 Published unexamined utility model applications of Japan 1971-2022 Registered utility model specifications of Japan 1996-2022 Published registered utility model applications of Japan 1994-2022		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 11-508913 A (DSM N.V) 03 August 1999 (1999-08-03) claims, p. 7, lines 18-20, example 1	1-6
Y	US 5457197 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 10 October 1995 (1995-10-10) claims, column 8, lines 38-42, column 10, lines 46-50, examples 2-3	1-2, 4-6
X	JP 10-510282 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 06 October 1998 (1998-10-06) claims, p. 8, lines 11-19, examples 10-17	1-2, 6
Y		1-6
X	JP 11-323006 A (AGENCY OF IND SCIENCE & TECHNOL) 26 November 1999 (1999-11-26) claims, paragraphs [0008], [0012], examples 1-2	1-2
X	JP 11-511485 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 05 October 1999 (1999-10-05) claims, examples 8-9	1-2
Y	JP 2000-191638 A (UBE IND LTD) 11 July 2000 (2000-07-11) paragraphs [0003], [0010]	5
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "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) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "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 "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 "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 "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 10 November 2022		Date of mailing of the international search report 06 December 2022
Name and mailing address of the ISA/JP Japan Patent Office (ISA/JP) 3-4-3 Kasumigaseki, Chiyoda-ku, Tokyo 100-8915 Japan		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2022/038587

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 6-32936 A (BASF AKTIENGESELLSCHAFT) 08 February 1994 (1994-02-08) paragraphs [0008]-[0010]	5
Y	JP 10-287645 A (UNITIKA LTD) 27 October 1998 (1998-10-27) paragraph [0002]	5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/JP2022/038587

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	11-508913	A	03 August 1999	US 6111099 A claims, column 3, lines 24-28, example 1 WO 1997/003048 A1 EP 854864 A1 CN 1196048 A	
US	5457197	A	10 October 1995	EP 676394 A1	
JP	10-510282	A	06 October 1998	US 5455346 A claims, column 4, lines 6-18, examples 10-17 WO 1996/018614 A1 EP 797572 A1	
JP	11-323006	A	26 November 1999	(Family: none)	
JP	11-511485	A	05 October 1999	US 5681952 A claims, examples 8-9 WO 1997/020813 A1 EP 874817 A1	
JP	2000-191638	A	11 July 2000	(Family: none)	
JP	6-32936	A	08 February 1994	US 5360905 A column 2, lines 6-30 EP 570843 A2	
JP	10-287645	A	27 October 1998	(Family: none)	

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（IPC）） C08J 11/10(2006.01)i; C07D 201/12(2006.01)i FI: C08J11/10; C07D201/12		
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）） C08J11/10; C07D201/12 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 - 2022年 日本国実用新案登録公報 1996 - 2022年 日本国登録実用新案公報 1994 - 2022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 請求項の番号
Y	JP 11-508913 A (ディーエスエム エヌ. プイ.) 03.08.1999 (1999 - 08 - 03) 特許請求の範囲, 第7頁第18-20行, 実施例1	1-6
Y	US 5457197 A (ALLIEDSIGNAL INC.) 10.10.1995 (1995 - 10 - 10) 特許請求の範囲, 第8欄第38-42行, 第10欄第46-50行, 実施例2-3	1-2, 4-6
X	JP 10-510282 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 06.10.1998 (1998 - 10 - 06) 特許請求の範囲, 第8頁第11-19行, 実施例10-17	1-2, 6
Y		1-6
X	JP 11-323006 A (工業技術院長) 26.11.1999 (1999 - 11 - 26) 特許請求の範囲, [0008], [0012], 実施例1-2	1-2
X	JP 11-511485 A (アライドシグナル・インコーポレーテッド) 05.10.1999 (1999 - 10 - 05) 特許請求の範囲, 実施例8-9	1-2
Y	JP 2000-191638 A (宇部興産株式会社) 11.07.2000 (2000 - 07 - 11) [0003], [0010]	5
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input checked="" type="checkbox"/> 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 “A” 特に関連のある文献ではなく、一般的な技術水準を示すもの “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 “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） “O” 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 “P” 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 “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抵触するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの “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 “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 “&” 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日 10.11.2022	国際調査報告の発送日 06.12.2022	
名称及びあて先 日本国特許庁(ISA/JP) 〒100-8915 日本国 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	権限のある職員（特許庁審査官） 中田 光祐 4V 1146 電話番号 03-3581-1101 内線 3483	

C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	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 請求項の番号
Y	JP 6-32936 A (ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 08.02.1994 (1994 - 02 - 08) [0008]-[0010]	5
Y	JP 10-287645 A (ユニチカ株式会社) 27.10.1998 (1998 - 10 - 27) [0002]	5

国際調査報告
 パテントファミリーに関する情報

国際出願番号

PCT/JP2022/038587

引用文献	公表日	特許請求の範囲	公表日
JP 11-508913 A	03.08.1999	US 6111099 A 特許請求の範囲, 第3欄第 24-28行, 実施例1 WO 1997/003048 A1 EP 854864 A1 CN 1196048 A	
US 5457197 A	10.10.1995	EP 676394 A1	
JP 10-510282 A	06.10.1998	US 5455346 A 特許請求の範囲, 第4欄第 6-18行, 実施例10-17 WO 1996/018614 A1 EP 797572 A1	
JP 11-323006 A	26.11.1999	(ファミリーなし)	
JP 11-511485 A	05.10.1999	US 5681952 A 特許請求の範囲, 実施例8-9 WO 1997/020813 A1 EP 874817 A1	
JP 2000-191638 A	11.07.2000	(ファミリーなし)	
JP 6-32936 A	08.02.1994	US 5360905 A 第2欄第6-30行 EP 570843 A2	
JP 10-287645 A	27.10.1998	(ファミリーなし)	