

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3571726号

(P3571726)

(45) 発行日 平成16年9月29日(2004.9.29)

(24) 登録日 平成16年7月2日(2004.7.2)

(51) Int.Cl.⁷

C08J 11/08

// C08L 77:00

F I

C08J 11/08 Z A B

C08L 77:00

請求項の数 5 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平8-522823
 (86) (22) 出願日 平成7年1月25日(1995.1.25)
 (65) 公表番号 特表平10-512909
 (43) 公表日 平成10年12月8日(1998.12.8)
 (86) 国際出願番号 PCT/US1995/000937
 (87) 国際公開番号 WO1996/023025
 (87) 国際公開日 平成8年8月1日(1996.8.1)
 審査請求日 平成13年9月27日(2001.9.27)

(73) 特許権者
 イー・アイ・デュポン・ドウ・ヌムール・
 アンド・カンパニー
 アメリカ合衆国 19898 デラウェア
 州 ウィルミントン マーケット ストリ
 ート 1007
 (74) 代理人
 弁理士 谷 義一
 (74) 代理人
 弁理士 阿部 和夫
 (72) 発明者
 サブラメニアン, パラセリ, マナッカル
 アメリカ合衆国 19707 デラウェア
 州 ホッケシン キャメロン ドライブ
 110

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 溶液プロセスを用いるポリアミドの回収

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

異物と脂肪族ポリアミドとの混合物から脂肪族ポリアミドを回収する方法であって、
 (1) 実質的に無水のポリオールおよび炭素原子数2から6の脂肪族カルボン酸からなる群から選ばれる溶媒中に高温でポリアミドを溶解する工程と、
 (2) ポリアミド溶液からいかなる不溶性異物をも分離する工程と、
 (3) ポリアミド溶液に、その溶液の温度よりも十分に低い温度の、同一の溶媒の追加量を添加して、溶液を急冷しポリアミドを沈殿させる工程と、
 (4) ポリアミドの沈殿を回収する工程
 とを具備することを特徴とするポリアミド回収方法。

10

【請求項 2】

ポリアミドがポリ(ヘキサメチレンアジパミド)であることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 3】

溶媒が実質的に無水のエチレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 4】

溶媒が実質的に無水のプロピレングリコールであることを特徴とする請求項1に記載の方法。

【請求項 5】

20

溶媒が実質的に無水の酢酸であることを特徴とする請求項 1 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

発明の背景

脂肪族ポリアミド、特に、ナイロン 6 およびナイロン 6,6 は各種の工業用途およびカーペットや自動車部品などの消費者用途に広範囲に用いられている。これらの製品からポリマーを再循環したり回収することは、環境上の理由から重要である。このように回収されたポリアミド材料は、例えばカーペット裏地などの異物から分離されなければならない。廃物ナイロンを低分子量ポリマーまたはモノマーに分解し、これを精製したり再使用したりして、高品質のポリアミドを製造するという、化学的手段による再生へのいくつかのアプローチがあるが、これらのルートは高価である。他の技術によって、もしあるとしても、分子量の減少がほとんどなくポリマーを遊離することが望ましい。

10

脂肪族ポリマーは、一般的には、選ばれた溶媒に溶けて、このように溶液プロセスはポリマーを再循環/回収するルートを提供することができる。ナイロン用溶媒は、極性があり、しばしば反応性があり、かつ安全性の理由から細心の注意を払って取り扱う必要がある。プロセスの観点からは、大気圧下、高温でポリアミドを溶解する溶媒および冷却してポリマーを沈殿させ、濾過によって分離することができる溶媒が好ましい。ある種のポリオールとカルボン酸はこのような溶媒であるが、それらは反応性があり、ポリイミドの分子量の低下に寄与する。一方、いくらか分子量が減少することはできるが、激しい分子量の減少は、押し出し用途に適さない製品（例えば、繊維およびフィルム）、や成形材料として適さない製品を作り出す。本発明は、この問題を解消することを指向する。

20

発明の概要

本発明は、(1) 実質的に無水のポリオールまたは炭素原子数が 2 ~ 6 の脂肪族カルボン酸に高温でポリアミドを溶解する工程と、(2) ポリアミド溶液からいかなる不溶性異物をも分離する工程と、(3) ポリアミド溶液に、溶液の温度よりも十分に低い温度の、実質的に同じ溶媒の追加量を添加して、溶液を急冷しポリアミドを沈殿させる工程と、(4) ポリアミドの沈殿を回収する工程とを具備する、異物を有する添加物から脂肪族ポリアミドを回収する新規な方法を提供する。

発明の詳細な説明

この発明の方法には、スクラップまたは廃棄物中に存在する異物を含む混合物から比較的品質を下げずに脂肪族ポリアミドの溶液を回収することが含まれる。異物はカーペット裏地、ガラス繊維などの強化繊維、他のポリマーなどである。ポリヘキサメチレンアジパミドおよびポリカプロアミドなどのようなポリアミドは、本発明の実施に必要な溶解性を妨げないような少量の芳香族単位をポリマー鎖中に含んでもよい。1 以上の脂肪族ポリアミドが存在していて本プロセスによって除去されてもよい。異物を含む添加物のポリアミドは、エチレングリコール (EG) またはプロピレングリコール (PG) のような実質的に無水のポリオールに、または酢酸およびプロピオン酸のような炭素原子数が 2 ~ 6 の実質的に無水な脂肪族カルボン酸に、ポリアミドを溶かすために十分な高い温度で、ある量溶ける。「実質的に無水」とは、回収プロセスを阻害する水が十分には含まれていないことを意味する。水はポリアミドを溶かすためのポリオールと酸の能力を減ずる。次いで、溶液を濾過またはデカントすることによって異物から分離する。

30

40

溶媒はリアクタンス性を有するので、分子量を小さくし、それによってポリマーの品質を落としたり、特定の消費者にとって適さないポリマーになったりする傾向にある。分子量の減少を最小限にするために、溶媒中にポリアミドを急速に溶解すること、およびその後熱溶液を急速に温度を下げたりまたは急冷して溶液からポリアミドを沈殿させることが重要である。本発明による急速な温度低下は、熱溶液と同一の溶媒であるが、それよりもずっと低温の溶媒の一定量と一緒にすることによって、達成される。一緒にされた液体の温度が、ポリアミドが用いられる溶媒に可溶な温度より下がると、ポリアミドは沈殿し、濾過または他の技術によって回収される。溶媒を急冷する温度を制御することによって、冷溶媒と熱溶媒のどんな温度でも得られる。ナイロン 6 およびナイロン 6,6 などの種々のポリアミドの溶解性は異なっているので、この技術は、特定のポリアミドの沈殿を可能にし

50

、そこでは、溶液中に1つ以上のポリアミドが存在し、その間、後続の沈殿工程中、溶液中に他のポリアミドを保持する。

同一溶媒で急冷する利点は重要である。まず、それによって冷却を急速に達成できるので、品質の低下をもたらす高い溶液温度で溶媒にポリマーが晒されている時間を少なくする。二番目に、同一溶媒が急冷のために用いられるので、再利用するために溶媒を回収することが簡単で、コストのかかる溶媒回収プロセスである急冷液体からの溶媒の分離を必要としない。

実施例

以下の実験は、グリコールの沸点でグリコール中のナイロン溶液に晒されることによって生じる分子量の減少を示す。溶解性ナイロンをこれらの環境下で長期間晒すと、分子量が

10

実施例 1

15グラムのポリヘキサメチレンアジパミド（デュポン社製、登録商標 Zytel 101）を、攪拌器と環流コンデンサーとを備えたネック付きの丸底フラスコ（round-necked flask）（容量250ml）に、窒素雰囲気下で、添加した。ただし、その丸底フラスコには環流下（190℃）で135gのエチレングリコールが入っていた。この温度で、種々の時間間隔でナイロンを溶液中に保持した。溶媒としてプロピレングリコールを用いて類似系列の運転を行った。指示された時間で、装置ラインの連結を断ち、溶液を濾過して、700mlの室温水を含むブレンダー中に注ぐことによって沈殿させた。次いで、分離した固体をブフナー漏斗を通して濾過し、蒸留水（300ml）で洗浄した。回収した固体を、85℃に保ち真空オーブンで乾燥した。

20

ギ酸中の10%ポリアミド溶液のポリマー（分子量の測定）の相対粘度（R.V.）を室温で、粘度計により流動時間を測定し、純粋溶媒の粘度と比較することによって決定した。

暴露 分 相対粘度 グリコール

8	34.52	EG
30	19.33	EG
60	12.74	EG
120	4.89	EG
240	2.41	EG
8	43.09	PG
30	37.83	PG
60	30.90	PG
120	22.31	PG
240	14.71	PG

30

対照 未処理

ナイロン66 48.47

実施例 2

以下の実験では、中古自動車のラジエーターからの相対粘度が約35（R.V.）の廃物ナイロンを用いた。

A - 270gのエチレングリコールを約180℃まで加熱して、自動車のラジエーター（ガラス繊維含量33%）からの粉碎ナイロン52gを添加して約10%溶液にした。添加物を18分間攪拌して、温度を187℃に上げた。ナイロンと無機フィラーを含むスラリーを、約0.5分で27gのエチレングリコールを含む真空にした容器中で、予熱ブフナー漏斗を通して濾過した。ナイロンを急速に沈殿させた。容器の内容物を約40℃まで冷却して濾過した。回収したナイロンを冷水で洗浄して乾燥させた。第1急冷システムからの濾液を精製のために分離した。

40

B - 急冷用グリコールが室温である以外は、実験Aを繰り返した。ナイロンを前と同様に分離した。

C - 実験Aを繰り返した。ただし、この時間は急冷用に用いたグリコールを100℃に維持した。結果の温度は約130℃であり、ナイロンを沈殿させた。メタノールと水で洗浄

50

して乾燥した。

上記実験で、溶解と沈殿を約30分で実施した。回収されたナイロンの異なったサンプルの粘度を前と同様にして決定した。これらを以下に示す。

実行番号	RV
A	31.83
B	29.64
C	30.43

これらのデータは、同一溶媒での急冷によりナイロンを沈殿させることにより、分子量の減少を最小限にしたナイロンを回収することができることを示している。

別の実験で、氷酢酸をナイロン用溶媒として用いた。このカルボン酸は、また、ナイロン 6,6の品質の低下および分子量の低減を招く傾向がある。しかし、急速な溶解に続く冷酢酸での急冷によって、ナイロンを精製し、分子量を減少させることなく回収することができた。以下の実験は、溶媒として酢酸を用いてナイロンを回収するとき、この技術の有用性を示す。

実施例 3

攪拌器、コンデンサーおよび熱電対を備えた250mlの丸底フラスコに、窒素雰囲気下で117gの氷酢酸を添加した。118 で還流するため加熱した後、約60R.V.の茶色のナイロンカーペット繊維（ナイロン6,6）を添加して、3時間加熱して溶解した。溶液をワットマン（Whatman）# 1 濾紙をのせた直径115mmの濾過ロートを通して真空下で濾過した。ロートを約165 まで予熱して酢酸溶液からナイロンが冷却することと沈殿することを避けた。受け留めフラスコに室温（約23 ）にした酢酸117gを入れた。フラスコ中で冷酢酸と接触させた熱溶液によりナイロンを沈殿させた。液体を一緒にしたことにより得られた温度は約37 であった。沈殿ナイロンは、酢酸を含むスラリーとして、3000mlのプフナーロートを通して真空下で濾過した。ナイロンケーキをワーリングブレンダー（Waring blender）に移して300mlの脱イオン水で洗浄した。洗浄したナイロンを再度濾過して水を除去し、その後真空オーブン中で乾燥させた。

回収されたナイロンは、59.9のRVを有することが分かった。これは、急冷が品質低下を最小限におさえたナイロン製品の回収を可能にすることを示していた。

実施例 4

本発明の方法は、ナイロン6,6（登録商標 Zytel 101）および中古自動車のラジエーターからのナイロン6,6に適用される。得られた製品の相対粘度を登録商標Zytel 101およびナイロン部品の粘度と比較した。

RV

登録商標 Zytel 101	50
登録商標 Zytel 101	51

酢酸に溶解し、急冷して回収した

自動車のラジエーターからのナイロン	35
-------------------	----

酢酸中に溶解し、急冷して回収した、

自動車のラジエーターからのナイロン	38
-------------------	----

実験誤差の範囲内で、これらのデータは、これらの技術が極端な分子量の減少をきたすことなくナイロンを回収できることを示している。

フロントページの続き

審査官 中野 孝一

(56)参考文献 特表平8 - 505651 (JP, A)
特開昭54 - 99173 (JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)
C08J 11/08