

公告本

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號： 94145676

※申請日期： 94.12.21

※IPC 分類：C08G 67/89, C08J 11/04,  
C08L 67/02 (2006.01)

一、發明名稱：(中文/英文)

縮合聚合物回收品之循環利用方法

PROCESS FOR RECYCLING RECOVERED POLYCONDENSATION  
POLYMERS

二、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日商旭化成化學股份有限公司

ASAHI KASEI CHEMICALS CORPORATION

代表人：(中文/英文)

藤原 健嗣

FUJIWARA, TAKETSUGU

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都千代田區有樂町一丁目1番2號

1-2, YURAKU-CHO 1-CHOME, CHIYODA-KU, TOKYO, JAPAN

國籍：(中文/英文)

日本 JAPAN

三、發明人：(共 3 人)

姓 名：(中文/英文)

1. 橫山 宏  
YOKOYAMA, HIROSHI
2. 網中 宗明  
AMINAKA, MUNENAKI
3. 染谷 賢  
SOMEYA, KEN

國 籍：(中文/英文)

1. 日本 JAPAN
2. 日本 JAPAN
3. 日本 JAPAN

四、聲明事項：

主張專利法第二十二條第二項  第一款或  第二款規定之事實，其事實發生日期為： 年 月 日。

申請前已向下列國家（地區）申請專利：

【格式請依：受理國家（地區）、申請日、申請案號 順序註記】

有主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1. 日本；2004年12月21日；特願2004-369397

2. 日本；2005年08月16日；特願2005-235816

無主張專利法第二十七條第一項國際優先權：

1.

2.

主張專利法第二十九條第一項國內優先權：

【格式請依：申請日、申請案號 順序註記】

主張專利法第三十條生物材料：

須寄存生物材料者：

國內生物材料 【格式請依：寄存機構、日期、號碼 順序註記】

國外生物材料 【格式請依：寄存國家、機構、日期、號碼 順序註記】

不須寄存生物材料者：

所屬技術領域中具有通常知識者易於獲得時，不須寄存。

## 九、發明說明：

### 【發明所屬之技術領域】

本發明係關於循環利用回收之縮合聚合物之方法。

### 【先前技術】

以聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂(以下有時略稱PET樹脂)為代表之縮合聚合物，有效使用其優異之耐熱性、耐候性、機械物性、透明性等之特徵，不僅用於纖維或磁帶，也廣泛用於飲料容器、製造飲料容器用之預成型坯或各種用途之射出成型品，包裝膜、板等之押出成型品等。

但是該等縮合聚合物於成型時，大量產生成型品之溢料、射出成型時產生之流道、澆口、於板或膜成型時產生之掛耳等不能成為成型品之部分，產品改換時之替換品，係不合格瓶之含氣泡瓶或次品，至穩定化為止之排除品、樹脂顆粒等，於成型製造階段不能成為產品之部分。又，製造縮合聚合物時亦大量產生產品改換時之替換品、次品、排除品等不能成為產品之縮合聚合物。再者進入市場之產品於回收時，從現今之環保觀點觀之，亦期望循環利用該些回收品。

例如，曾嘗試於聚酯製造程序之某時添加新的聚酯與碎片之聚酯，碎片成分於聚酯製造程序流中回收再使用(如參照專利文獻1)。

但是，PET樹脂等縮合聚合物若經過加熱，分子鏈熱裂解導致分子量降低，由於回收之樹脂亦因分子量不足而物性降低，使用於原用途並非較佳之方法。故回收之樹脂只不

過利用於分子量相對較低、物性要求不高之食品托盤等。

又，作為酯之連續熔融聚合技術之一，曾提出從聚合反應器上部使聚合中間體一邊重力落下一邊聚合之方法。例如作為聚酯之製造方法，係在285°C供給平均聚合度8~12(相當於特性黏度0.1 dl/g以下)之PET低聚物，使其沿著於反應容器內垂直設置之圓筒狀金屬絲網重力落下，反應容器內邊減壓邊進行聚合之技術(參照專利文獻2)，或作為聚醯胺或聚酯之製造方法，沿著於反應容器內垂直設置之線狀載體邊重力落下聚合物邊聚合之技術(參照專利文獻3)等(參照專利文獻4~7)。但是根據本發明者們之研究，即使使用如上述方法亦不能得到高聚合度之聚酯。再者，從多孔板擠出之低聚物劇烈起泡致使污染多孔板之表面與容器壁面，因該污染物於長時間運行中分解變性混入聚合物，存在聚酯製品質惡化之問題。藉由該等方法即使恢復於聚合程序流中經過加熱質量降低之碎片之成分，因不僅不可能得到高聚合度之聚酯，產品顏色又顯著劣化，不可能實際應用。

又，亦曾嘗試將回收之樹脂完全分解成單體單位再次作為原料使用(如參照專利文獻8)，但由於解聚至樹脂之單體單位，在有機溶劑中之超臨界係必要，結晶析出溶劑或回收單體之精製程序係必要，無法避免地極大增加成本。

由此，期待通過以低成本簡單地增加回收的縮合聚合物之分子量而循環利用回收品之方法。

[專利文獻1]日本特公昭63-46089號公報

[專利文獻2]日本特公昭48-8355號公報

[專利文獻3]日本特開昭53-17569號公報

[專利文獻4]美國專利第3110547號說明書

[專利文獻5]日本特公平4-58806號公報

[專利文獻6]國際公開第99/65970號冊子

[專利文獻7]日本特開昭58-96627號公報

[專利文獻8]日本特開2003-147121號公報

### 【發明內容】

本發明之目的係提供一種生產性良好、低成本、高品質地高聚合度化之縮合聚合物循環利用方法。

本發明者們為解決上述課題努力研究之結果，驚奇地發現藉由在適當條件下，使縮合聚合物邊沿著載體落下邊聚合，能夠達成上述課題，從而完成本發明。

即，本發明如下。

(1)一種縮合聚合物回收品之循環利用方法，其係包含將縮合聚合物回收品以熔融狀態供給至具有多孔板之聚合器，從該多孔板之孔擠出後，使之一邊沿載體落下，一邊於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下提高該聚合縮合物之聚合度者。

(2)如上述(1)之方法，其中縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體一起從多孔板之孔擠出。

(3)如上述(1)或(2)之方法，其中提高聚合度之縮合聚合物回收品之數平均分子量係20000~100000。

(4)如上述(1)至(3)中任一項之方法，其中連續測定上述供給

於聚合器之縮合聚合物回收品、或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物之熔融黏度，依據該熔融黏度之測定結果連續調整聚合器之減壓度。

(5)如上述(1)至(4)中任一項之方法，其中上述之縮合聚合物回收品、或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物於供給聚合器以前之任意程序中，使該回收品或該混合物與任意量之分子量調節劑反應。

(6)如上述(1)至(5)中任一項之方法，其中縮合聚合物回收品係聚對苯二甲酸乙二酯樹脂之回收品，該縮合聚合物回收品在(結晶熔點-10°C)以上、(結晶熔點+60)°C以下之溫度，從上述多孔板之孔中擠出。

(7)一種成型體之製造方法，其特徵為藉由如上述(1)至(6)中任一項之方法循環利用之聚合物以熔融狀態送入成型機成型。

藉由本發明之縮合聚合物回收品之循環利用方法，能夠達到回收之縮合聚合物生產性良好、低成本、高品質同時高聚合度化。

### 【實施方式】

所謂本發明之縮合聚合物係包含至少1種具有2個以上可縮合官能基之單體，介以該官能基鍵結所鍵結而成之結構者。上述單體係該官能基直接鍵結於脂肪族烴基而成者亦可，該官能基直接鍵結於芳香族烴基而成者亦可。

作為縮合樹脂之具體例，可舉例為具有脂肪族聚酯、脂肪族聚醯胺及脂肪族聚碳酸酯等之脂肪族烴基介以上述官

能基鍵結之結構之聚合物，脂肪族芳香族聚酯、脂肪族芳香族聚醯胺及脂肪族芳香族聚碳酸酯等之脂肪族烴基及芳香族烴基介以上述官能基鍵結之結構之聚合物，及芳香族聚酯、芳香族聚醯胺等之芳香族烴基介以上述官能基鍵結之結構之聚合物。

上述之縮合樹脂可為均聚物，亦可為共聚物。又，酯鍵、醯胺鍵、碳酸酯鍵等之不同鍵以無規或嵌段狀存在之共聚物亦可。作為如此之共聚物可舉具體例為：聚酯碳酸酯、聚酯醯胺。

若以脂肪族芳香族聚酯之一例之PET樹脂為例，本發明中PET樹脂係由50莫耳%以上之對苯二甲酸乙二醇酯重複單位構成佳，亦可含有小於50莫耳%之1種以上之其他共聚成分。

作為共聚成分可舉例為5-磺酸鈉間苯二甲酸、3,5-二羧酸苯磺酸四甲基磷鹽、2,6-萘二羧酸、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、新戊二醇、1,6-己二醇、1,4-環己二醇、1,4-環己二甲醇、間苯二甲酸、草酸、琥珀酸、己二酸、十二烷二酸、富馬酸、馬來酸、1,4-環己烷二羧酸等酯形成性單體或聚乙二醇、聚丙基二醇、聚四亞甲基二醇及該些之共聚體等。

又，本發明之PET樹脂亦包括含有PET樹脂以外之環狀或線狀低聚物、對苯二甲酸二甲酯(以下略稱DMT)、對苯二甲酸(以下略稱TPA)、乙二醇(以下有時略稱EG)等之單體、各種添加劑或其它樹脂之情況。

本發明係一種將縮合聚合物之回收品以熔融狀態供給於



聚合器、提高聚合度、製造高品質之縮合聚合物之方法。

其中縮合聚合物回收品係指聚合時產生之替換品、樹脂顆粒等，縮合聚合物成型體於成型時產生之溢料、流道、澆口、板或膜之掛耳，又於開始時至穩定化產生之樹脂塊、成型品次品，生產時產生之含氣泡瓶等不合格品等，及用過之廢PET瓶等回收容器或將其進行分類、洗淨、粉碎處理等之PET瓶等之回收碎片等。

因為PET樹脂等縮合聚合物之分子量經過加熱之同時發生解聚而降低，回收品再熔解後不能用於原來用途。但是如果將低分子量化回收之縮合聚合物高分子量化，不僅可充分作為產品使用，從成本面及環境問題之觀點觀之為佳。

本發明者們根據以上情況努力研究之結果，發現藉由將縮合聚合物回收品以熔融狀態供給於具有多孔板之聚合器，從該多孔板之孔擠出後，邊使其沿著載體落下，邊於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下提高該縮合聚合物之聚合度，從聚合器中連續抽出可以得到高聚合度之縮合聚合物。

本發明之聚合器中聚合溫度係在回收之縮合聚合物之(結晶熔點-10°C)以上、(結晶熔點+60°C)以下之範圍為佳。

例如PET樹脂回收品之情況，回收品以熔融狀態供給聚合器，在該樹脂(結晶熔點-10°C)以上、(結晶熔點+60°C)以下，較好(結晶熔點-5°C)以上、(結晶熔點+40°C)以下，更好(結晶熔點+1°C)以上、(結晶熔點+30°C)以下之溫度從多孔板之孔擠出後，邊使其沿著載體落下，邊於減壓下提高其聚合度，從聚合器中連續抽出可以得到高聚合度之PET樹脂。

本發明中於縮合聚合物回收品送入聚合器時，根據需要分類、粉碎、洗淨、其後乾燥之，之後熔融送入本發明之聚合器為佳。為使乾燥前回收品不熔合固結，較好預先使之結晶化。故此在本發明聚合器的前階段，依據需要，可以介以結晶化裝置、分類裝置、粉碎裝置、洗淨裝置、乾燥機而安裝押出機及/或預備熔解槽。押出機係能夠熔解樹脂供給者為佳，可適當選擇單軸、雙軸、同向旋轉、反向旋轉等。又作為乾燥機，為避免熔融時聚合度降低，以能夠盡量除去水分者為佳，使用熱風或惰性氣體流通式乾燥機或者真空乾燥機為佳。乾燥溫度係不易氧化或熱裂解之溫度為佳，180°C以下為佳。

尤其PET樹脂回收品，在成型或排出熔融物時，由於驟冷形成有低結晶狀態者；乾燥時由於急劇加熱使樹脂片之間熔合固結。因為產生熔合而妨害由押出機輸送樹脂，故預先於熔點以下加熱使其結晶化為佳。

縮合聚合物回收品從預備熔解槽及/或押出機以熔融狀態供給於本發明之聚合器，但是依據需要可介以過濾器供給。

縮合聚合物回收品能夠單獨供給於本發明之聚合器循環利用，縮合聚合物回收品亦可與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體一起供給於本發明之聚合器循環利用。其中未使用之縮合聚合物係指從製造開始還未用於成型之未使用之樹脂顆粒或於熔融聚合器製造並抽出，熔融狀態之未使用之縮合聚合物。又聚合中間體係與作為產品使用之縮合

聚合物比較其聚合度低、聚合初期之聚合物，包含低聚物或單體亦可。該等未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體可添加縮合聚合物回收品，從預備熔解槽及/或押出機以熔融狀態供給於本發明之聚合器。

再者，使用於縮合聚合物回收品或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物供給至本發明之聚合器之前之任意程序中，使該回收品或該混合物與任意量的分子量調節劑反應而改良操作性、調整循環利用產品之聚合度或生產量之方法為佳。

下面說明縮合聚合物回收品以本發明之聚合器聚合之程序。

適合供給至本發明聚合器之縮合聚合物回收品或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物之聚合度可用熔融黏度規定，該熔融黏度係在本發明之聚合器中進行聚合之溫度下，以剪切速率為 $1,000(\text{sec}^{-1})$ 之條件評估時者，在 $60\sim 100,000(\text{泊})$ 之範圍為佳。熔融黏度在 $60(\text{泊})$ 以上，能夠抑制從多孔器之孔擠出之聚合中間體劇烈起泡及飛散；在 $100,000(\text{泊})$ 以下，因可有效地除去反應副產物至系統外，聚合迅速進行。較佳係 $100\sim 50,000(\text{泊})$ 之範圍，更佳係 $200\sim 10,000(\text{泊})$ 之範圍，特佳係 $300\sim 5,000(\text{泊})$ 之範圍。在本發明中如此比較高黏度之聚合中間體較好之理由係因為如上述般在樹脂含有大量氣泡狀態下聚合，其結果聚合速度大幅度提高。

縮合聚合物回收品係PET樹脂時，作為聚合度之表示方

法，以一般之特性黏度 $[\eta]$ 來說，0.40~1.20 dl/g之範圍為佳。

在本發明中，為製造高品質之循環利用產品，抑制從多孔板的孔擠出之熔融狀態縮合聚合物回收品在本發明之聚合器中劇烈起泡飛散很重要，上述聚合度之回收品於上述溫度擠出，首次能夠抑制因劇烈起泡縮合聚合物回收品之飛散、有效除去縮合反應副產物至系統外、促進縮合反應。

若從多孔板的孔擠出之樹脂劇烈起泡飛散，飛散物附著於擠出之多孔板的口之金屬面或壁面而導致髒污。附著之樹脂於長時間停留中熱分解成為著色之低分子量物質或改性產物。若如此物質混入所得到之樹脂中，導致降低樹脂之品質、不能達到既定之聚合度。

為防止因劇烈起泡引起之樹脂飛散，PET樹脂時，調整供給至本發明聚合器之回收聚合物特性黏度 $[\eta]$ 在0.40 dl/g以上為佳。另一方面，為有效除去EG等縮合反應副產物至系統外，為提高聚合度而適度起泡邊落下，期望降低回收樹脂之特性黏度，特性黏度 $[\eta]$ 係1.20 dl/g以下為佳。回收PET樹脂之特性黏度 $[\eta]$ 係0.50~1.00 dl/g為較佳，0.60~0.90 dl/g為更佳。

又，為以適度之黏性抑制起泡，防止由於熱分解而著色，得到高品質之PET樹脂，回收PET樹脂之擠出溫度係(結晶熔點+60°C)以下為佳。另一方面，為能夠在多孔板以熔融狀態均勻擠出，以熔融狀態沿著載體均勻落下，擠出溫度係該回收樹脂之(結晶熔點-10°C)以上為佳。較佳係(結晶熔點-5°C)以上、(結晶熔點+40°C)以下，更佳係(結晶熔點+1°C)

以上、(結晶熔點+30°C)以下。一般高分子之結晶凝固點比結晶熔點低，尤其結晶性低之樹脂達到數十°C。由於聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂結晶性不太好，按比結晶熔點低10°C之溫度處理亦為可能。

又，在此結晶熔點係指使用Perkin Elmer公司製之Pyris 1 DSC(商品名、輸入補償型示差熱卡計)，於下述條件測定時之產生於結晶熔解之吸熱高峰之峰頂溫度者。峰頂溫度使用附屬之解析軟體決定。

測定溫度：0~300°C

升溫速度：10°C/分

擠出溫度係(結晶熔點-10°C)以上、(結晶熔點+60°C)以下為佳，(結晶熔點-5°C)以上、(結晶熔點+40°C)以下為較佳，(結晶熔點+1°C)以上、(結晶熔點+30°C)以下為更佳。特別是為減少乙醛等雜質之含有量，期望盡量於低溫進行聚合。

其次，擠出縮合聚合物回收品之多孔板係有複數個貫穿孔之板狀體者。多孔板之厚度未特別限定，但通常係0.1~300 mm，1~200 mm為佳，5~150 mm為更佳之範圍。多孔板於承受熔融之回收聚合物供給室之壓力的同時，聚合室之載體固定於多孔板之情況下，其必須具備承受載體及落下之回收聚合物重量之強度，藉由肋增加強度為佳。

多孔板之孔通常可選擇圓形、橢圓形、三角形、狹縫形、多角形、星形等形狀。孔之截面積通常係0.01~100 cm<sup>2</sup>、0.05~10 cm<sup>2</sup>為佳、0.1~5 cm<sup>2</sup>為更佳之範圍。又，多孔板具備連接孔之噴嘴亦可。孔與孔之間距係孔之中心與中心的

距離，通常係1~500 mm，25~100 mm為佳。多孔板之孔係貫穿多孔板之孔亦可，於多孔板上安裝管亦可。又，成圓錐狀亦可。以熔融回收之PET樹脂通過多孔板時之壓力損失為1~50 kg/cm<sup>2</sup>而決定孔之大小及形狀為佳。

多孔板之材質通常係不銹鋼製、碳鋼製、耐熱耐蝕鎳基合金製、鎳製、鈦製、鉻製、及其它之合金製等之金屬材質為佳。

再者，在多孔板之更上游側之熔融回收聚合物之流路設置過濾器為佳。藉由過濾器，能夠除去堵塞多孔板的孔之異物。過濾器之種類可以依據能夠除去多孔板之孔徑以上之異物且回收聚合物通過而不破損加以適當選擇。

作為通過如此之多孔板擠出回收聚合物之方法，可舉例為回收聚合物以液位差或自身重量落下之方法，或者使用泵等加壓擠出之方法等。為抑制落下回收聚合物之變動，使用齒輪泵等能夠計量之泵擠出為佳。

多孔板之孔數未特別限定，依據反應溫度或壓力等之條件、催化劑量、聚合分子量之範圍等而不同，但通常例如製造聚合物100 kg/hr時，需要5~10<sup>5</sup>個孔。

從多孔板之孔擠出之回收聚合物，必須邊沿著載體落下邊於減壓下聚合。此時，有生成之泡不會瞬時破裂程度之起泡部分為佳。特別期望沿著載體落下之下端起泡。作為載體，可舉例為金屬線狀、金屬線狀材料組成之鏈狀或格子狀(金屬絲網狀)、金屬線狀材料如所謂之攀登架般連結之立體格子狀、平坦或有曲率之薄板狀、多孔板狀、及規則

填充體或不規則填充體堆積而成之填充塔狀等。

因為為有效去除EG等縮合反應副產物、或降低循環利用之聚合物中之乙醛等雜質之含有量，增大落下樹脂之表面積為佳，故作為載體之形狀，以金屬線狀、鏈狀、格子狀、立體格子狀為佳。又，為了更有效去除EG等提高聚合速度、更加降低循環利用之聚合物中乙醛等雜質之含有量，在增大落下樹脂之表面積之同時，對於回收聚合物落下方向，藉由使其沿著具有凹凸之載體落下攪拌而積極地使其表面更新為尤佳。因此，作為載體之構造為鏈狀、立體格子狀、及對於樹脂落下方向具有凹凸之金屬線狀者等具有阻礙樹脂落下構造之載體為尤佳。當然，該等載體組合使用亦為好方法之一。

又，其中之金屬線狀係表示對於截面之平均外周長之該截面與垂直方向之長度之比率非常大之材料者。對於截面面積未特別限定，但通常係 $10^{-3} \sim 10^2 \text{ cm}^2$ 之範圍， $10^{-2} \sim 10^1 \text{ cm}^2$ 為佳之範圍， $10^{-1} \sim 1 \text{ cm}^2$ 為特佳之範圍。截面之形狀未特別限定，通常從圓形、橢圓形、三角形、四角形、多角形、星形等形狀中選擇。截面之形狀包含與長度方向相同者或不同者。再者，金屬線亦包括中空狀者。

金屬線包括單一金屬絲者，亦包括藉由擰和等方法多數組合而成者。金屬線之表面可舉例為平滑者、有凹凸者、有部分突起等者等。金屬線之材質未特別限定，通常從不銹鋼、碳鋼、耐熱耐蝕鎳基合金、鈦等之中選擇。又，金屬線亦包括依據需要予以電鍍、襯裏、鈍態處理、酸洗淨

等表面處理之情況。

格子狀(金屬絲網狀)係表示上述之金屬線狀材料組合成為格子狀之材料者。組合之金屬線包括直線狀之情況、亦包括有曲率之情況，組合角度可任意選擇。格子狀(金屬絲網狀)材料相對於其面從垂直方向投影之時之材料與空間之面積比未特別限定，通常係1:0.5~1:1000之範圍，1:1~1:500之範圍為佳，1:5~1:100之範圍為特佳。面積比在水平方向相等為佳，於垂直方向相等或越下端空間之比率越大為佳。

鏈狀係表示連結由上述金屬線狀材料做成之環之材料者。環的形狀可舉例為圓形、橢圓形、長方形、正方形等。連結之方法包括一次元、二次元、三次元任一種。

立體格子狀係表示金屬線狀材料組合成三次元如所謂攀登架之立體格子狀之材料者。組合之金屬線包括直線狀之情況、亦包括具曲率之情況，組合角度可任意選擇。

於樹脂落下方向附有凹凸之金屬線狀係於金屬線上直角安裝圓形截面或多角形截面之棒狀物者、或於金屬線上安裝圓盤狀物或圓筒狀物者。凹凸之段差5 mm以上為佳。作為具體例可舉例為以金屬線貫穿圓盤直徑比金屬線徑大5 mm以上、100 mm以下且厚度為1~50 mm之圓盤中心，該圓盤之間隔係1~500 mm之安裝有圓盤之金屬線等。

在鏈狀、立體格子狀及對於聚合物之落下方向為垂直方向有凹凸之金屬線狀載體中，組合載體之體積與空間之體積比未限定，但通常係1:0.5~1:10<sup>7</sup>之範圍，1:10~1:10<sup>6</sup>之範



圍為佳， $1:10^2 \sim 1:10^5$ 之範圍為特佳。體積比於水平方向相等為佳，於垂直方向相等或越下端空間之比率越大為佳。

依據載體之形狀可以適當選擇安裝一個或多個之情況。金屬線狀或線狀連結之鏈狀時通常係1~100,000個，3~10,000個為佳。格子狀、二次元連結之鏈狀、薄板狀、多孔板狀時通常1~1,000個，2~100個為佳。三次元連結之鏈狀、立體格子狀、填充塔狀時用一個還是分割成多個，可以考慮裝置之大小、安裝空間等適當選擇。

載體係多個時，使用適當之隔離物使載體之間避免接觸為佳。

本發明中，對於一個載體從一個以上之多孔板之孔供給回收聚合物，孔數可按照載體之形狀適當選擇。通過一個孔之回收聚合物可能沿著多數載體落下，但是為以均勻之落下狀態得到斑痕較少之樹脂，沿其落下之載體數少為佳，對於自樹脂落下方向之一個載體從一個孔供給回收聚合物為最佳。

載體位置若係回收聚合物能夠沿著載體落下之位置，則並未特別限定，載體安裝於多孔板之方法，可以適當選擇貫穿多孔板之孔安裝與不貫穿多孔板之孔而在其下部安裝。

通過孔之回收聚合物沿著載體落下之高度較佳者係0.5~50 m，1~20 m更佳，2~10 m又更佳。

通過孔之回收聚合物之流量較佳者係每個孔相當於 $10^{-2} \sim 10^2$ 公升/小時，特佳係0.1~50公升/小時之範圍。藉由

在此範圍，可以抑制聚合速度顯著減小且抑制生產性降低。

沿載體落下所需時間平均係10秒~100小時之範圍為佳，1分鐘~10小時之範圍為更佳，5分鐘~5小時之範圍又更佳，20分鐘~3小時為尤佳。

本發明中，有必要邊沿載體落下邊於減壓下進行聚合。此係為有效排除進行反應之同時生成之EG等縮合反應副產物至系統外，進行聚合。減壓係表示壓力比大氣壓低，通常50000 Pa以下為佳，10000 Pa以下為較佳，1000 Pa以下為更佳，100 Pa以下為尤佳。下限係未特別限定者，但從系統內減壓之設備大小考慮，期望0.1 Pa以上。

又，在減壓下，導入少量對於反應無不良影響之惰性氣體，伴隨該些之氣體除去生成之EG或乙醛等揮發性物質亦係好方法之一。

本回收聚合法中使用之回收品有係各種聚合度樹脂之混合物之情況。作為原料之回收品之聚合度極端不平衡時，若其於一定條件下連續進行聚合，有循環利用產品之聚合度按照原料之聚合度變動之情況。故，按照送入聚合器原料之聚合度改變聚合器之聚合條件之方法，在得到均勻之樹脂方面為佳。

影響循環利用產品之聚合度之聚合條件係聚合溫度、減壓度及送入聚合器之縮合聚合物回收品之流速。其中減壓度係對應於導入樹脂而變化為最好之條件。

供給之熔融樹脂的聚合度期望於送入聚合器之前藉由熔融黏度評估。由輸送熔融狀態樹脂之齒輪泵之電壓測定黏

度為最佳。又恰於聚合器前方安裝黏度計亦佳。然後，為能夠按照得到之黏度立即改變聚合器之減壓度，期望能夠控制聚合系統之減壓度。

再者，聚合在減壓惰性氣體氣氛下進行為佳。

將惰性氣體導入聚合器內係被理解為為了降低於聚合反應中生成之副產物之分壓，通過打破平衡有利於反應進行。但是，本發明中，導入之惰性氣體之量極少即可，幾乎不能期待藉由降低分壓之效果而提高聚合速度之效果，以以往之理解不能說明惰性氣體之作用。根據本發明者們之研究，驚奇地觀察到藉由於聚合器內導入惰性氣體，於該載體上之熔融聚合物之起泡現象變得劇烈，於熔融聚合物之表面積大幅增加之同時，表面更新狀態變得極其良好。其原理尚未明確，但推定該熔融樹脂之內部及表面狀態之變化係聚合速度大幅提高之原因。

作為導入之惰性氣體以對於樹脂不產生著色、變性、分解等之不良影響者為佳，以氮、氫、氬、二氧化碳或低級碳氫化物氣體為佳。當然，惰性氣體亦包括該等之混合氣體。作為惰性氣體，以氮、氫、氬、二氧化碳為更佳，其中因容易得到，以氮尤佳。

於本發明中導入之惰性氣體之量極少即可，從聚合反應器中每1 g抽出之樹脂係0.05~100 mg為佳。由於惰性氣體之量係每1 g抽出之樹脂為0.05 mg以上，樹脂之起泡變得充分，提高聚合度之效果增強。另一方面，由於在100 mg以下提高減壓度變得容易。惰性氣體之量係每1 g抽出之樹脂

為 0.1~50 mg 為更佳，0.2~10 mg 為尤佳。

作為導入惰性氣體之方法，可舉例為直接導入聚合器內方法；預先使縮合聚合物之回收品吸收及/或含有惰性氣體，該吸收及/或含有之氣體於減壓下從縮合聚合物之回收品中釋放導入聚合器內之方法；及該些併用之方法。

又，其中「吸收」係指惰性氣體溶解於樹脂中，不作為氣泡存在之情況，「含有」係指惰性氣體作為氣泡存在。惰性氣體作為氣泡存在之情況下，氣泡之大小越小越好，平均氣泡徑 5 mm 以下為佳，2 mm 以下更佳。

惰性氣體直接導入聚合器內時，期望離多孔板遠、樹脂之抽出口近。又，期望遠離減壓排氣管路。

另一方面，作為預先使縮合聚合物之回收品吸收及/或含有惰性氣體之方法，可舉例為於化學裝置設計・操作系列 No.2、改訂氣體吸收第 49~54 頁(昭和 56 年 3 月 15 日、化學工業社發行)記載之使用填充塔型吸收裝置、塔板型吸收裝置、噴灑塔式吸收裝置等眾所周知之吸收裝置之方法或於輸送熔融縮合聚合物回收品之管路內壓入惰性氣體之方法等。

最佳方法係使用於惰性氣體氣氛下邊使熔融之縮合聚合物回收品沿著載體落下邊吸收惰性氣體之裝置者。該方法係於吸收惰性氣體之裝置內部導入比聚合器內部壓力高之惰性氣體。此時之壓力係 0.01~1 MPa 為佳，0.05~0.5 MPa 為較佳，0.1~0.2 MPa 為更佳。

在任意一種情況下，沿著載體落下時有起泡部分者為

佳，尤其期望沿著載體落下之下端起泡。此處起泡係指氣泡破裂立即消失之狀態與維持氣泡之狀態兩者。

沿著載體落下聚合縮合聚合物回收品之溫度係縮合聚合物回收品之(結晶熔點 $-10^{\circ}\text{C}$ )以上、(結晶熔點 $+60^{\circ}\text{C}$ )以下。縮合聚合物回收品係PET樹脂時，更好為(結晶熔點 $-5^{\circ}\text{C}$ )以上、(結晶熔點 $+40^{\circ}\text{C}$ )以下，又更好為(結晶熔點 $+1^{\circ}\text{C}$ )以上、(結晶熔點 $+30^{\circ}\text{C}$ )以下。由於(結晶熔點 $-10^{\circ}\text{C}$ )以上，於落下途中樹脂之黏性顯著提高而不固化，穩定落下變得容易。另一方面由於(結晶熔點 $+60^{\circ}\text{C}$ )以下，抑制因熱分解引起之著色、得到高品質之循環利用產品變得容易。落下時之溫度在上述溫度範圍內，且與多孔板擠出之溫度差係 $20^{\circ}\text{C}$ 以內為佳， $10^{\circ}\text{C}$ 以內為較佳， $5^{\circ}\text{C}$ 以內為更佳，與擠出溫度相同為尤佳。該般之溫度，藉由適當控制覆於載體之聚合器壁面上配置之加熱器或夾套之溫度、於載體內部加入加熱器或熱媒能夠達到適當控制該等之溫度。

本發明中可例舉將縮合聚合物回收品以熔融狀態從供料口連續供給聚合器，邊從多孔板之孔沿著載體落下邊聚合，落下之樹脂從聚合器連續全部抽出之方法，使落下之聚合物之一部分再次循環，沿著載體邊落下邊聚合等方法，但是落下之樹脂全部抽出之方法為佳。使之循環，再次沿著載體邊落下邊聚合時，為抑制沿著載體落下後在受液部位或循環管路等之熱分解，以在該等處停留時間短，降低溫度為佳。

又，藉由本發明之循環利用方法製造之聚合度提高之縮

合聚合物回收品的循環利用產品之數平均分子量，從以其製造之成型品之機械物性方面考量係20,000以上為佳，又從成型加工之容易度方面考量係100,000以下為佳。特別從循環利用產品之機械物性與色相或雜質含有率等品質方面考量係22,000~50,000為佳，24,000~45,000為尤佳。

再者，所製造之樹脂聚合度分散小為佳。

作為穩定質量之成型體用材料，從一批產品隨機取樣10個，同量反覆取樣之樹脂之混合物之 $M_w/M_n$ 係2.6以下為佳，2.4以下更佳，2.2以下尤佳。

提高聚合度之縮合聚合物回收品，可以於熔融狀態用於成型，亦可選擇暫時製成顆粒，再熔融用於成型。

製成顆粒時，期望損失少且於押出成型機均勻押出。為得到該般之顆粒，從聚合器抽出之熔融聚合物以絲束狀或板狀押出，迅速放入水等致冷劑中冷卻後切斷為佳。致冷劑之溫度係60°C以下為佳，50°C以下較佳，40°C以下更佳。作為致冷劑，若考慮經濟性、操作性，則以水為佳，故此致冷劑溫度係0°C以上為佳。為製成顆粒狀之切斷，從樹脂押出120秒以內、冷卻至100°C以下後進行為佳。

藉由本發明之熔融聚合法之循環利用方法，與藉由固相聚合法提高聚合度之循環利用方法比較，不僅能夠省卻造粒程序，還可以降低聚合所要時間及能量。又有關循環利用之產品，與藉由固相聚合法循環利用之產品相比，不僅成型時之未熔融物及稱作魚眼之成型不良之原因的微粉之混入量少，還因為於藉由固相聚合法循環利用之顆粒比較

能夠得到結晶化度低之顆粒，具有成型時因為剪切發熱聚合度降低少或乙醛等熱分解物之產生少之很多優異特點。另，以往之熔融聚合技術不僅提高縮合聚合物回收品之聚合度本身極其困難，因為色相等品質亦顯著惡化，如本發明製造高品質之循環利用聚合物係不可能。

藉由本發明之聚合方法提高聚合度之循環利用聚合物使用於成型，但是進行成型時抑制因熱分解引起之聚合度降低、著色、及產生低分子量之揮發性雜質很重要。為此，循環利用聚合物不會一時固化，從聚合器以熔融狀態移送至成型機熔融成型之方法為佳。此處熔融狀態係表示因加熱樹脂熔解成流動狀態，樹脂之黏度大約係50萬 Pa·s以下。

本發明藉由上述聚合方法除製造優異品質之循環利用聚合物以外，藉由未一時固化、維持品質成型，能夠生產性地良好地製造本發明之目的之高品質成型體。藉由本發明之熔融聚合法之循環利用方法與循環利用聚合物未一時固化之成型方法組合，與藉由固相聚合法提高聚合度之循環利用方法比較，不僅能夠省卻回收品造粒程序，還可以降低聚合所要時間及能量，而且因為亦無必要成型前乾燥顆粒、為了成型而再次熔融顆粒，故能夠削減能量，可以防止樹脂分解。

輸送及成型之溫度在結晶熔點-10°C以上，黏性顯著提高而不固化，易於穩定地進行樹脂之輸送或成型。另一方面在比結晶熔點高60°C以下之溫度，抑制因熱分解引起之著

色或產生低分子量之揮發性雜質、易於得到高品質之PET成型體。溫度係比循環利用聚合物之結晶熔點高1~40°C為佳，高5~30°C為更佳，高10~20°C為尤佳。該般之溫度可藉由適當控制輸送管路或輸送泵、覆於成型機之加熱器或夾套之溫度而達到。

又，時間係40分鐘以內為佳，20分鐘以內為更佳，10分鐘以內為尤佳。當然時間越短越好。再者，其中「時間」係指熔融樹脂從聚合器之排出泵出來，在成型機內及從成型機擠出，至冷卻至該樹脂之結晶熔點以下之時間。連續於管路內等輸送時，可使用由管路等之體積與流量計算之平均時間。再者，該時間變化時，必須在上述時間以內。

本發明亦包括在上述溫度及時間範圍，於聚合器與成型機之間安裝單軸或雙軸混煉機，依據需要，於樹脂中添加穩定劑或核劑、顏料等添加劑之情況。

本發明亦包括依據需要，與各種添加劑如消光劑、熱穩定劑、阻燃劑、抗靜電劑、消泡劑、整色劑、抗氧化劑、紫外線吸收劑、晶核劑、增白劑、雜質捕集劑等共聚合或混合之情況。該些添加劑可於任意步驟加入。

本發明加入穩定劑為特佳，回收之縮合聚合物係PET樹脂時，以5價及/或3價之磷化物或位阻酚類化合物為佳。磷化物之添加量，以PET中含有之磷元素之重量比例計係2~500 ppm為佳，10~200 ppm為更佳。作為具體之化合物為磷酸三甲基酯、磷酸、亞磷酸為佳。磷系化合物可抑制PET樹脂之著色亦具有晶核劑之效果而較佳。



位阻酚類化合物係於苯酚類羥基之鄰位具有空間障礙之取代基之苯酚衍生物，分子內具有1個以上酯鍵之化合物者。作為阻酚類化合物之添加量，對於得到之PET樹脂之重量比係0.001~1重量%為佳，0.01~0.2重量%為更佳。

作為具體之化合物可舉例為季戊四醇、四[3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯]、1,1,3-三-(2-甲基-4-羥基-5-第三-丁基苯基)丁烷、十八烷基-3-(3,5-二-第三-丁基-4-羥基苯基)丙酸酯、N,N'-六亞甲基-雙(3,5-二-第三-丁基-4-氫化肉桂醯胺)。當然，該些之穩定劑併用亦係好方法之一。

該般之穩定劑可於成型前之任意程序加入，但是磷化物在縮合反應之初期、位阻酚類化合物在縮合反應之初期、或於從聚合器排出後加入為佳。

又，本發明添加晶核劑為佳。作為晶核劑，以磷系化物或有機酸金屬鹽、PET或其它樹脂之樹脂粉為佳。晶核劑之添加量於PET中以2~1000 ppm為佳，10~500 ppm更佳。具體可舉例為磷酸2,2'-亞甲基雙(4,6-二-第三-丁基苯基)鈉、磷酸雙(4-第三-丁基苯基)鈉等之磷酸鹽、雙(p-甲基亞苳基)山梨醇等之山梨醇類、雙(4-第三丁基苯甲酸)羥基鋁等之含有金屬元素之化合物等。尤其在加熱口部使之熱結晶化之瓶用預成型坯之製造中，晶核劑用於促進結晶化、降低熱結晶化溫度。

又，本發明中，添加低分子量揮發性雜質之捕集劑亦係好方法之一。作為捕集劑，可舉例為聚醯胺或聚酯醯胺之聚合物或低聚物、含有醯胺基或胺基之低分子量化合物

等，具體可舉例為尼龍6.6、尼龍6、尼龍4.6等聚醯胺或聚伸乙基亞胺等之聚合物，再者N-苯基苯胺與2,4,4-三甲基戊烯之反應產物、千葉特用化學有限公司製造之Irganox1098、Irganox565(註冊商標)等。該些捕集劑於從聚合器排出至進入成型機之間加入為佳。

在從聚合器排出樹脂至輸入成型機階段之管路等用加熱器或夾套加熱且保溫，這對於輸送熔融樹脂為佳。加熱保溫之溫度較佳者係 $230^{\circ}\text{C}\sim 300^{\circ}\text{C}$ ，更佳者係 $240^{\circ}\text{C}\sim 280^{\circ}\text{C}$ 。

用下圖說明於本發明中使用的較佳聚合器之一例。

圖1係為實施本發明方法之聚合器之具體例。將熔融之回收PET樹脂等之縮合聚合物回收品R，介以輸送泵2從供料口3供給至聚合器1，沿著於聚合器內部通過多孔板4設置之載體6落下(亦揭示為落下之樹脂)。黏度計安裝於供料口3之前。依據黏度計測定之黏度控制聚合器內部之減壓度，由回收PET樹脂所餾出之EG等、依據需要從供氣孔7導入之氮等惰性氣體等從減壓排氣孔8排出。縮合聚合物藉由排出泵9從排出口排出。聚合器1等經由加熱器或夾套加熱且保溫。

聚合器內部控制為一定之減壓度。由回收PET樹脂餾出之EG等、導入之惰性氣體等從減壓排氣孔8排出。縮合聚合物藉由排出泵9從排出口連續排出後，通過輸送管路及分配機10供給至射出成型機A、B、C(11、12、13)而成型。輸送泵2、聚合器1、排出泵9、輸送管路及分配機10等藉由加熱器或夾套加熱且保溫。

圖2係使用惰性氣體吸收裝置時，為實施本發明方法之聚合器之具體例。將回收PET樹脂等之縮合聚合物回收品R，介以輸送泵N1從供料口N2供給至惰性氣體吸收裝置N10，沿著於惰性氣體吸收裝置N10內部通過多孔板N3設置之載體N5落下(亦揭示為落下之樹脂)。惰性氣體吸收裝置內部係藉由減壓排氣口N7控制為一定之減壓度，回收PET樹脂邊落下邊吸收從惰性氣體導入口N6導入之氮等惰性氣體，介以排出、輸送泵N8從供料口3供給至聚合器1，沿著於聚合器內部通過多孔板4設置之載體6落下(亦揭示為落下之樹脂)。聚合器內部被控制為一定之減壓度，副產物乙二醇等從減壓排氣孔8排出。縮合聚合物用排出泵9從排出口排出。聚合器1等藉由加熱器或夾套加熱且保溫。

縮合樹脂以排出泵9從排出口連續排出後，藉由輸送管路及分支轉換閥10供給至射出成型機A、B、C(11、12、13)而成型。成型機亦可連接3台以上。

在任意一種方法中，沿著載體落下之樹脂，落到聚合器下端後，藉由排出泵從排出孔排出，但此時，於聚合器下端之滯留量盡量少，且盡量為一定量者為佳。如此，易於抑制因熱分解引起之著色或聚合度降低，且抑制樹脂之品質不齊。作為控制滯留量之方法，從觀測窗5監視滯留之量，或使用靜電容量式等之液面計監視滯留之量，可以藉由調節輸送泵2與排出泵9之送液量進行控制。

本發明使用之聚合器，亦能夠於聚合器底部安裝攪拌器，但是並非特別需要。因此，可能不需要聚合器之旋轉

驅動部，能夠在即使在於高真空下亦被良好封閉之條件下聚合。因為排出泵之旋轉驅動部被排出之樹脂覆蓋，與聚合器有旋轉驅動部之情況相比，密封性非常好。

本發明之方法可用1台聚合器實施，用2台以上聚合器亦可。

又，垂直或水平隔開1台之聚合器，能夠成為多級聚合器。

於本發明中，從回收PET樹脂等之縮合聚合物回收品至目標之高聚合度之PET之提高分子量之程序，亦可全部以從多孔板之孔邊沿著載體落下邊聚合之方法進行，但是與其它之聚合方法如攪拌槽型聚合器、水平型攪拌聚合器等組合進行為佳。又，在縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體一起供給至本發明之聚合器進行循環利用時，未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體亦可藉由其它聚合方法如攪拌槽型聚合器、水平型攪拌聚合器製造。

作為水平型攪拌聚合器可舉例為螺旋型、單葉型、單軸型、雙軸型等、如「反應工學研究會研究報告：反應加工第2部分」(高分子學會；1992)第4章記載之聚合器等。

又，作為攪拌槽型聚合器可使用如於化學裝置便覽(化學工學協會編；1989年)11章等記載之任一攪拌槽。槽之形狀並未特別限定，但通常使用垂直或水平之圓筒型。再者，攪拌葉之形狀並未特別限定，但使用槳葉型、錨型、渦輪型、螺旋型、肋形、雙葉型等。

從原料至未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之製造程序，能夠以批次式進行，亦能夠以連續式進行。批次式

進行時，將全部之原料或反應物供給至反應器，反應一定之時間後，將反應物全部輸送至下一個反應器。另一方面，連續式進行時，將原料或反應物連續供給至各反應器，連續排出反應物。大量製造均勻品質之循環利用聚合物時，以連續式進行為佳。

本發明使用之聚合器之材質並未特別限定，通常從不銹鋼或鎳、玻璃襯裏等之中選擇。

輸送聚合之循環利用聚合物至成型機之方法，並無特別限定，但是通常使用齒輪泵、押出機等。又，輸送至成型機包括連續進行與間歇進行之情況，任一種情況亦必須於上述時間以內進行輸送及成型。間歇輸送時，亦可間歇進行從聚合器排出樹脂，但如圖1所示，連續進行從聚合器排出樹脂，依次轉換間歇輸送至備有2台以上(圖係3台)之於聚合器與該成型機之間安裝輸送管路及分配器10之成型機為佳。此外，安裝眾所周知之如由閘板與活塞構成之裝置，安裝臨時貯存樹脂、被稱之為蓄料器之機器亦為較好方法。

本發明之成型機係將熔融狀態之樹脂做成特定形狀之裝置，可舉例為押出成型機或射出成型機、吹塑成型機等。作為於成型機成型者可舉例為瓶及瓶之預成型坯、膜、板材、管、棒、纖維、各種形狀之射出成型體等。本發明尤其適用製造於該等中之飲料用瓶之預成型坯。飲料用瓶要求優異之強度、透明性之同時，因為在縮合聚合物回收品係PET時，強烈期望降低以乙醛為代表之低分子量揮發性雜質對於內容物味道及氣味之不良影響，且能夠以高生產性

製造。

[實施例]

基於實施例說明本發明。

本實施例中用以下之方法測定主要之測定值。

<測定方法>

(1)特性黏度 $[\eta]$

特性黏度 $[\eta]$ 係使用奧斯特瓦爾德黏度計，在 $35^{\circ}\text{C}$ 、在 $o$ - $\text{C}_6\text{H}_4$ 中之比黏度 $\eta_{sp}$ 與濃度 $C(\text{g}/100\text{ml})$ 之比 $\eta_{sp}/C$ ，外插至濃度為零，按照下式求得。

[數 1]

$$[\eta]=\lim_{c \rightarrow 0}(\eta_{sp}/C)$$

(2)結晶熔點

結晶熔點係產生於結晶熔解之吸熱高峰之峰值，其係使用Perkin Elmer公司製之Pyris 1 DSC(商品名：輸入補償型示差熱卡計)，於下述條件測定。峰值係使用附屬之解析軟體決定。

測定溫度： $0\sim 300^{\circ}\text{C}$

升溫速度： $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$

(3)聚合物末端之羧基量

於 $25\text{ ml}$ 苯醇中溶解 $1\text{ g}$ 樣品，其後，加入 $25\text{ ml}$ 氯仿後，用 $1/50\text{N}$ 之氫氧化鉀苯醇溶液進行滴定，由滴定值 $V_A(\text{ml})$ 與無PET時之空白值 $V_0$ ，按照下式求得。

$$\text{羧基量}(\text{meq}/\text{kg})=(V_A-V_0)\times 20$$

## (4) 乙醛含有率(水抽出法)

使用 SPEX 公司製之 6700 Freeze-mill(商品名：冷凍粉碎機)，於液態氮冷卻下冷凍粉碎 3~10 分鐘細切之原料，調整為 850~1000  $\mu\text{m}$  粒度之粉末。該粉末 1 g 與水 2 ml 一起加入玻璃安瓶管中，氮氣置換後密封。130 $^{\circ}\text{C}$ 、加熱 90 分鐘抽出乙醛等雜質。冷卻安瓶後開封，用島津製作所(株)製之 GC-14B(商品名：氣相色譜儀)於下述條件下分析。

管柱： VOCOL(60 m $\times$ 0.25 mm $\phi$  $\times$ 膜厚 1.5  $\mu\text{m}$ )

溫度條件： 在 35 $^{\circ}\text{C}$  保持 10 分鐘，其後以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  升溫至 100 $^{\circ}\text{C}$ ，其後 100~220 $^{\circ}\text{C}$  則以 20 $^{\circ}\text{C}/\text{分}$  升溫。

注入口溫度： 220 $^{\circ}\text{C}$

注入法： 分裂法(分裂比=1：30)、1.5  $\mu\text{l}$  注入

測定法： FID 法

## (5) 評估作為液體之樹脂之色相(L值、b值)

1.5 g 試樣溶解於 10 g 之 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇中，使用島津製作所製之 UV-2500PC(商品名：紫外-可見分光光度計)以透過法分析，使用附屬之軟體評估。

## (6) 分子量分佈

以評估所製造之樹脂之聚合度經時之偏離為目的，每 30 分鐘採取試樣，製成以 1.0 mg/ml 之濃度溶解於洗提液 1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇(溶解三氟醋酸鈉鹽 5 mmol)之溶液。以下之實施例及比較例係各自進行 5 小時以上連續運轉，如上述製成試樣溶液，任意混合 10 個，關於該混合液，使用東曹公司製之 HILC-8020 GPC(凝膠滲透色譜)在下述條

件下分析，使用附屬之解析軟體評估。

管柱：Shodex公司製HFIP-606M+HFIP-603

管柱溫度：40℃

注入量：30  $\mu$ l

測定法：RI檢出器、PMMA換算

## <預成型坯、瓶之成型>

實施例中之成型以以下之條件進行。

成型機：青木固研究所(有)製SBIII-100H-15

雙軸延伸瓶成型機

汽缸溫度：280℃

熱流道噴嘴溫度：290℃

射出壓力：140 kg/cm<sup>2</sup>

模具溫度：水冷

預成型坯重量：24 g

瓶容量：500 ml

## <回收PET樹脂之乾燥、結晶化>

PET製瓶成型品洗淨後，用粉碎機粉碎，於120℃用熱風乾燥機乾燥12小時。然後送入真空乾燥機以氮氣置換，於180℃進行結晶化6小時。

## <回收PET樹脂之聚合器之供給>

於圖1所示設備，於回收PET之導入位置上安裝單軸押出機，為從押出機擠出之熔融樹脂通過管路導入聚合器而連接。

(實施例1)



將回收洗淨之特定黏度 $[\eta]0.65$  dl/g、結晶熔點 $255^{\circ}\text{C}$ 之瓶粉碎品之熔融物，通過押出機從供料口3供給至聚合器1，以 $260^{\circ}\text{C}$ 之熔融狀態從多孔板4之各孔，以每孔 $20$  g/分鐘之量擠出後，在與擠出溫度相同氛圍溫度邊沿著載體6邊在 $105$  Pa之減壓度聚合，通過排出泵9排出後，通過輸送管路及分配器10供給至雙軸延伸吹塑成型機得到中空體。多孔板係使用厚度 $50$  mm、直徑 $1$  mm之孔以 $25$  mm間隔直線狀排列4個者。載體6係使用金屬絲網狀者，該金屬絲網係於距孔最近處安裝直徑 $2$  mm、長度 $8$  m之金屬線，每孔1根，垂直垂下；與該金屬線垂直相交以 $15$  mm間隔安裝直徑 $2$  mm、長度 $100$  mm之金屬線而成。載體6之材質使用不銹鋼。為使樹脂於聚合器底部幾乎不滯留，邊從觀測窗5監視邊運轉排出泵9。此時滯留時間為 $60$ 分鐘。又，滯留時間係用聚合器內部之樹脂量除以供給量之值。再者，其中作為雙軸延伸吹塑成型機使用1台青木固研究所(株)製者，未安裝其它成型機，排出樹脂。成型條件係樹脂溫度 $280^{\circ}\text{C}$ ，模具溫度為模芯側 $90^{\circ}\text{C}$ 、陰模側上端 $130^{\circ}\text{C}$ 、下端 $50^{\circ}\text{C}$ ，以射出時間 $7$ 秒，冷卻 $3$ 秒，循環 $18$ 秒連續進行從預成型坯開始至中空體成型。結果示於表1。在聚合器中預聚物適度起泡，得到之成型體具有高聚合度、良好顏色，且乙醛含有量少，係高聚合度、高品質之PET中空體。

#### (實施例2)

從押出機之添加液體裝置以 $5$  ml/min導入EG，除示於表1之條件以外，與實施例1同樣進行聚合及成型。結果示於表

1。在聚合器中預聚物適度起泡，得到之成型體具有高聚合度、良好顏色，且乙醛含有量少，係高聚合度、高品質之PET中空體。

(實施例3~5)

除載體構造係如表2所示者外，與實施例1同樣進行聚合及成型。結果示於表1。得到之成型體具有高聚合度、良好顏色，且乙醛含有量少，係高聚合度、高品質之PET中空體。

(實施例6)

除表1所示條件外，與實施例1同樣進行聚合，通過水中拉絲束，用造粒器造粒得到顆粒。結果示於表1。得到之顆粒，比回收品有高聚合度且具有良好顏色，係乙醛含有量少、高品質之PET樹脂顆粒。

(實施例7及8)

除如表1導入氮氣外，與實施例6同樣進行聚合造粒。結果示於表1。能夠得到良好顏色且乙醛含有量少之高黏度PET樹脂。

(比較例1)

洗淨粉碎之瓶予以乾燥、結晶化後，以雙軸延伸吹塑直接進行成型。結果示於表1。比較例1之情況，因分子量低預成型坯之下垂嚴重，瓶之成型困難。

(比較例2)

除使用具有圓盤型攪拌葉之水平型雙軸聚合器，於290℃進行聚合以外，與實施例1同樣進行聚合及成型。又，於該聚合器之滯留時間係2小時。結果示於表1。不僅循環利用

之聚合物之高聚合度困難，得到之中空體顏色黃、乙醛含有量亦多。

(比較例3~5)

洗淨粉碎之瓶除了表1所示條件以外，與實施例1同樣進行聚合。結果示於表1。比較例3聚合溫度太高成型體顏色黃、乙醛含有量亦多。比較例4聚合溫度太低樹脂固化，不能進行聚合。比較例5聚合不能繼續，引起分解導致黏度降低。

表 1

	回收品 (乾燥、結晶化後)				聚合條件							成型體之特性					
	材料	特性黏度 (dl/g)	羧基量 (meq/kg)	結晶熔點 (°C)	載體構造	聚合率 (kg/h)	溫度 (°C)	壓力 (Pa)	氮 (mg/g)	起泡狀態	髒污狀態	特性黏度 (dl/g)	羧基量 (meq/kg)	乙醛含有量 (ppm)	Mw/Mn	色相	
實施例 1	瓶	0.65	40	255	1	6.0	255	105	0	○	○	0.82	42	5.8	2.1	L 值 97.6	b 值 0.51
實施例 2	瓶	0.65	40	255	1	6.0	255	65	0	○	○	0.80	48	7.2	2.0	97.8	0.50
實施例 3	瓶	0.65	41	255	2	8.0	255	105	0	○	○	0.81	43	6.9	2.1	97.7	0.50
實施例 4	瓶	0.65	42	255	3	8.0	255	105	0	○	○	0.82	50	6.5	2.1	97.7	0.49
實施例 5	瓶	0.65	43	255	4	8.0	255	105	0	○	○	0.82	42	6.3	2.0	97.6	0.48
實施例 6	瓶	0.65	40	255	1	6.0	260	65	0	○	○	0.98	65	6.8	2.1	97.2	0.52
實施例 7	瓶	0.65	40	255	1	6.0	260	100	5	○	○	1.08	62	6.9	2.0	97.0	0.58
實施例 8	瓶	0.65	40	255	1	6.0	255	65	0.5	○	○	0.88	37	8.2	2.0	97.5	0.50
比較例 1	瓶	0.65	40	255	—	—	—	—	—	—	—	0.50	120	5.9	2.5	97.6	0.52
比較例 2	瓶	0.65	40	255	—	—	290†	60	—	—	—	0.64	145	85	2.1	92.1	1.89
比較例 3	瓶	0.65	41	255	1	6.0	340	65	0	×	×	0.68	152	129	2.2	92.6	1.76
比較例 4	瓶	0.65	42	255	1	6.0	240	65	0	—	—	—	—	—	—	—	—
比較例 5	瓶	0.65	43	255	1	6.0	255	常壓	0	無	○	0.41	130	125	2.6	97.5	0.50

†: 在水平型雙軸聚合器之聚合溫度

表 2

	載體 形狀	縱				橫		
		線徑 (mm)	長度 (m)	根數 (根)	安裝間隔 (mm)	線徑 (mm)	長度 (m)	安裝間隔 (mm)
載體1	格子	2	8.0	4	25	2	100	15
載體2	格子	3	8.0	4	50×50	3	30	30
載體3	鏈	3	8.0	4	50×50	—	—	—
載體4	金屬 絲網	5	8.0	4	50×50	—	—	—

### 產業上利用之可能性

因爲藉由本發明，縮合聚合物回收品能夠以生產性良好、低成本、高品質地高聚合度化，本發明適合作爲材料循環利用技術。

### 【圖式簡單說明】

圖1係本發明使用之聚合器及成型機之一例模式圖。

圖2係本發明使用之聚合器及成型機之其他例模式圖。

### 【主要元件符號說明】

- |    |       |
|----|-------|
| 1  | 聚合器   |
| 2  | 輸送泵   |
| 3  | 供料口   |
| 4  | 多孔板   |
| 5  | 觀測窗   |
| 6  | 載體    |
| 7  | 供氣口   |
| 8  | 減壓排氣口 |
| 9  | 排出泵   |
| 10 | 分配器   |

11、12、13	射出成型機
N1	輸送泵
N2	供料口
N3	多孔板
N5	載體
N6	惰性氣體導入口
N7	減壓排氣口
N8	排出、輸送泵
N10	惰性氣體吸收裝置
R	縮合聚合物回收品

### 五、中文發明摘要：

一種縮合聚合物回收品之循環利用方法，其係包括使縮合聚合物回收品以熔融狀態供給至具有多孔板之聚合器，從該多孔板之孔擠出後，使之一邊沿載體落下，一邊於減壓下或減壓惰性氣體氛圍下提高該聚合縮合物之聚合度者。

### 六、英文發明摘要：

十一、圖式：

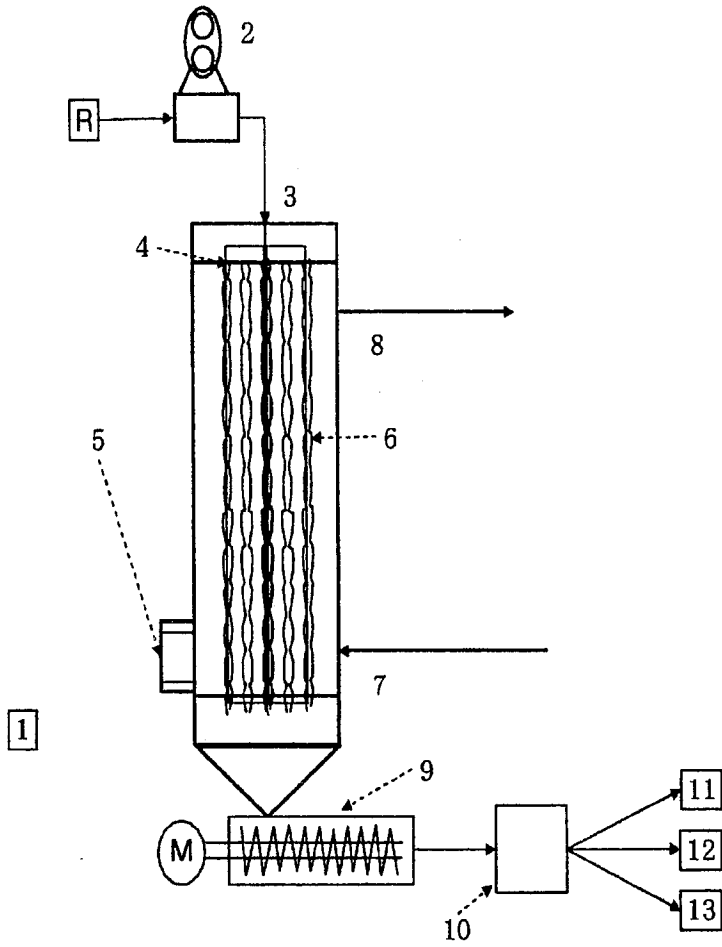


圖 1

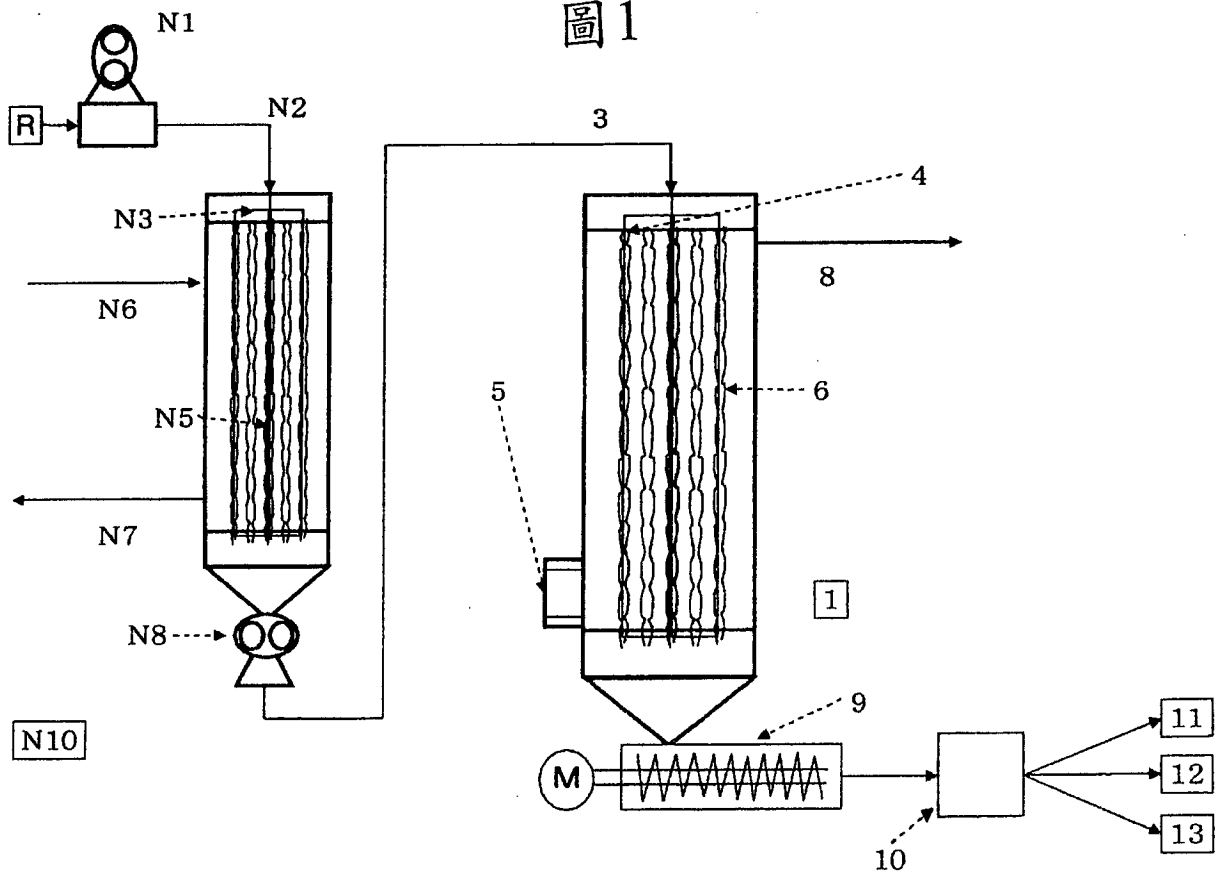


圖 2



七、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第(1)圖。

(二)本代表圖之元件符號簡單說明：

1	聚合器
2	輸送泵
3	供料口
4	多孔板
5	觀測窗
6	載體
7	供氣口
8	減壓排氣口
9	排出泵
10	分配器
11、12、13	射出成型機
R	縮合聚合物回收品

八、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

(無)

## 十、申請專利範圍：

1. 一種縮合聚合物回收品之循環利用方法，其係包含將縮合聚合物回收品以熔融狀態供給至具有多孔板之聚合器，在(結晶熔點 $-10^{\circ}\text{C}$ )以上、(結晶熔點 $+60^{\circ}\text{C}$ )以下之溫度從該多孔板之孔擠出後，使之一邊沿載體落下，一邊於50000 Pa以下之減壓下或減壓惰性氣體氛圍下提高該縮合聚合物之聚合度者。
2. 如請求項1之方法，其中該縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體一起從多孔板之孔擠出。
3. 如請求項1之方法，其中提高了聚合度之縮合聚合物回收品之數平均分子量係20,000~100,000。
4. 如請求項2之方法，其中提高了聚合度之縮合聚合物回收品之數平均分子量係20,000~100,000。
5. 如請求項1至4中任一項之方法，其中連續測定供給於上述聚合器之縮合聚合物回收品、或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物之熔融黏度，依據該熔融黏度之測定結果連續調整聚合器之減壓度。
6. 如請求項1至4中任一項之方法，其中於將上述縮合聚合物回收品、或縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物供給至聚合器以前之任意步驟中，使該回收品或該混合物與任意量之分子量調節劑反應。
7. 如請求項5之方法，其中於將上述縮合聚合物回收品、或

縮合聚合物回收品與未使用之縮合聚合物及/或聚合中間體之混合物供給至聚合器以前之任意步驟中，使該回收品或該混合物與任意量之分子量調節劑反應。

8. 如請求項1至4中任一項之方法，其中該縮合聚合物回收品係聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂之回收品。
9. 如請求項5之方法，其中該縮合聚合物回收品係聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂之回收品。
10. 如請求項6之方法，其中該縮合聚合物回收品係聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂之回收品。
11. 如請求項7之方法，其中該縮合聚合物回收品係聚對苯二甲酸乙二醇酯樹脂之回收品。
12. 一種成型體之製造方法，其特徵為藉由如請求項1至11中任一項之方法而循環利用之聚合物以熔融狀態輸送入成型機成型。