



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 118176247 A

(43) 申请公布日 2024.06.11

(21) 申请号 202280066910.2

(74) 专利代理机构 北京市万慧达律师事务所
11111

(22) 申请日 2022.10.04

专利代理师 王蕊

(30) 优先权数据

63/262,152 2021.10.06 US

(51) Int.Cl.

C08J 11/10 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.04.02

C08J 11/24 (2006.01)

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/US2022/045598 2022.10.04

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/059579 EN 2023.04.13

(71) 申请人 伊士曼化工公司

地址 美国田纳西州

(72) 发明人 安妮·玛蒂娜·谢尔贝克·杰克逊

特拉维斯·韦恩·基弗

迈克尔·保罗·埃卡特

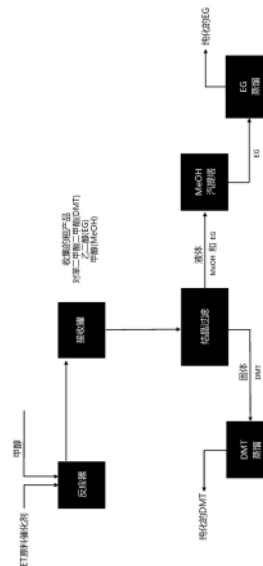
权利要求书2页 说明书23页 附图3页

(54) 发明名称

由聚酯地毯纤维生产原生品质PET和共聚酯原料

(57) 摘要

一种用于化学回收废聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 地毯纤维的方法。该方法包括提供包含至少75wt%的PET和6wt%或更少的灰分的废地毯纤维组合物;使所述废地毯纤维组合物与甲醇反应以产生解聚的聚酯混合物,该解聚的聚酯混合物包含聚酯低聚物、对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和乙二醇 (EG);和从解聚的聚酯混合物中回收 DMT和EG。



1. 一种用于化学回收废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)地毯纤维的方法,所述方法包括:
提供废地毯纤维组合物,其包含至少75wt%的PET和6wt%或更少的灰分;
使所述废地毯纤维组合物与甲醇反应以产生解聚的聚酯混合物,所述解聚的聚酯混合物包含聚酯低聚物、对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG);以及
从所述解聚的聚酯混合物中回收所述DMT和所述EG,
其中重量百分比基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
2. 根据权利要求1所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95wt%或100wt%的PET。
3. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含3wt%或更少、1wt%或更少、0.5wt%或更少、或0wt%的灰分。
4. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含大于0至6wt%、大于0至3wt%、大于0至1wt%、或大于0至0.5wt%的灰分。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维、消费后地毯纤维或其两者。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的消费后地毯纤维,基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的工业后地毯纤维,基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至多10wt%、至多3wt%、或0wt%的间苯二甲酸残余物,基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至多15wt%、至多5wt%、或0wt%的1,3-丙二醇,基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
10. 根据前述权利要求任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含至多5000ppm、至多1500ppm、至多200ppm、至多80ppm或0ppm的氮,基于所述废地毯纤维组合物的总重量。
11. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述废地毯纤维组合物包含致密化的废地毯纤维。
12. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,反应步骤在酯交换催化剂和可选的酯交换助催化剂的存在下进行。

13. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述甲醇是过热的或超临界的。

14. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,消耗的甲醇与在整个所述反应步骤中产生的DMT的摩尔比是20或更少、19或更少、18或更少、17或更少、16或更少、15或更少、14或更少、13或更少、12或更少、11或更少、10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、6或更少、或5或更少。

15. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,DMT、EG或其两者通过结晶、过滤、蒸馏或其组合来纯化。

16. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其产生原生品质的EG、原生品质的DMT或其两者。

17. 根据前述权利要求中任一项所述的方法,其中,所述反应步骤在一种或多种其他含PET的废产物的存在下进行。

18. 根据权利要求17所述的方法,其中,所述其它含PET的废产物包括纺织品、瓶片、回收废物或其组合。

19. 一种用于制备回收聚酯的方法,所述方法包括:

使用来自权利要求15的方法的纯化的EG或DMT或其两者制备回收的聚酯;

或

使来自权利要求15的方法的纯化的DMT与水反应,形成回收的对苯二甲酸(rTPA);以及使用rTPA和可选的所述纯化的EG制备回收的聚酯。

20. 一种用于制备回收的聚对苯二甲酸乙二醇酯(rPET)的方法,所述方法包括:

使来自权利要求15的方法的纯化的DMT与原生EG、纯化的EG或其两者反应,形成双(2-羟基乙基)对苯二甲酸酯(BHET)或其低聚物;以及

使所述BHET或其低聚物缩聚以形成所述rPET。

由聚酯地毯纤维生产原生品质PET和共聚酯原料

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及使用甲醇化学回收聚酯地毯纤维。

背景技术

[0002] 国家和全球的努力集中在消费后和工业后材料的再利用和回收,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和PET样材料(含有高浓度对苯二甲酸酯(TPA)的任何聚合物材料)。这包括用于广泛应用的材料范围,例如饮料瓶、包装、纺织品、地毯、热成型件、多层膜和增塑剂。一些更常规和不太复杂的材料可以通过简单的机械回收方法回收。然而,由于围绕使用可持续或含回收材料的巨大且不断增长的承诺和立法,必须考虑与现有机回收流不相容的替代原料以产生可行的循环经济。

[0003] 这些原料之一是聚酯地毯纤维。由PET、重着色剂、防染剂、聚丙烯、无机化合物(例如TiO₂)和其它添加剂组成;聚酯地毯纤维对PET原料的再生提出了特别困难的挑战,因为难以获得适当的纯化。

[0004] 因此,需要提供由聚酯地毯纤维生产可用于聚合物生产原生品质PET原料的替代和/或改进方法。

[0005] 本发明解决这种需要以及其他需要,这将在下面的描述和所附权利要求中变得明显。

发明内容

[0006] 本发明在所附权利要求中阐述。

[0007] 简而言之,在一个方面,本发明提供了一种化学回收废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)地毯纤维的方法。该方法包括:

[0008] 提供废地毯纤维组合物,其包含至少75wt%的PET和6wt%或更少的灰分;

[0009] 使废地毯纤维组合物与甲醇反应以产生解聚的聚酯混合物,其包含聚酯低聚物、对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG);以及

[0010] 从解聚的聚酯混合物中回收DMT和EG,

[0011] 其中重量百分比基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0012] 在另一方面,本发明提供了一种用于化学回收废地毯纤维的混合物。该混合物包含以下物质的反应产物:

[0013] (a) 一种废地毯纤维组合物,其包含至少75wt%的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和6wt%或更少的灰分;以及

[0014] (b) 甲醇,

[0015] 其中重量百分比基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0016] 在又一方面,本发明提供了一种制备回收聚酯的方法。在一个变型中,该方法包括:

[0017] 使用根据本发明获得的纯化的EG或DMT或两者来制备回收聚酯。

[0018] 在另一变型中,该方法包括:

[0019] 使根据本发明获得的纯化的DMT与水反应,形成回收对苯二甲酸(rTPA);以及

[0020] 使用rTPA和可选的也是根据本发明获得的纯化EG制备回收聚酯。

[0021] 在又一变型中,该方法包括:

[0022] 使根据本发明获得的纯化DMT与原生EG、根据本发明也获得的纯化EG或其两者反应,形成双(2-羟基乙基)对苯二甲酸酯(BHET)或其低聚物;以及

[0023] 使BHET或其低聚物缩聚以形成回收PET。

附图说明

[0024] 图1是工作实例中使用的示例性实验室甲醇分解过程的流程图。

[0025] 图2是来自实例2的几种不同聚酯地毯纤维样品的甲醇分解的速率数据的图。

[0026] 图3是来自实例2的两种聚酯地毯纤维样品的各种混合物的甲醇分解的速率数据的图。

[0027] 图4是比较对照和来自实例2的A-D样品的MeOH/DMT中值与原料特性PET%的图。

[0028] 图5是比较对照和来自实例2的A-D样品的MeOH/DMT中值与原料特性灰分%的图。

具体实施方式

[0029] 已经令人惊奇地发现,可以用于聚合物生产的新生品质PET原料可以从废聚酯地毯纤维获得。在各种实施例中,采用机械分离、解聚和广泛的纯化技术以从废聚酯地毯纤维生产原生状PET原料。机械分离方法可包括切碎、分选、沉/浮、研磨、粉碎、造粒和其它,这取决于地毯纤维进入进料流的位置。在机械加工之后,PET解聚方法使用甲醇和可选的酯交换催化剂将PET分解成可纯化的结构单元。纯化技术在例如过滤、离心和蒸馏的过程中利用物理性质,例如沸点、溶解度、扩散系数、密度、表面张力和粒度,以除去复杂多组分聚酯材料中的杂质或污染物。这些方法的组合可以除去通常在商业地毯中发现的物品,例如着色剂、防染剂、聚丙烯和无机化合物。下面描述将这些地毯分解和纯化成单独的PET结构单元。

[0030] 如本文所用,“PET”或“聚对苯二甲酸乙二醇酯”是指聚对苯二甲酸乙二醇酯的均聚物,或指用一种或多种酸和/或二醇改性剂改性的和/或含有除乙二醇和对苯二甲酸以外的残基或部分的聚对苯二甲酸乙二醇酯,所述残基或部分例如间苯二甲酸、1,4-环己烷二羧酸、二甘醇、2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁二醇(TMCD)、环己烷二甲醇(CHDM)、丙二醇、异山梨醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇和/或新戊二醇(NPG)。术语“PET”和“聚对苯二甲酸乙二醇酯”的定义还包括具有重复对苯二甲酸酯单元(无论它们是否含有重复基于乙二醇单元)和一种或多种二醇残基或部分的聚酯,所述二醇包括例如TMCD、CHDM、丙二醇或NPG、异山梨醇、1,4-丁二醇、1,3-丙二醇和/或二甘醇或其组合。具有重复对苯二甲酸酯单元的聚合物的实例可包括但不限于聚对苯二甲酸丙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、以及它们的共聚酯。

[0031] 在一个方面,本发明提供了一种化学回收废聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)地毯纤维的方法。该方法包括:

[0032] 提供废地毯纤维组合物,其包含至少75wt%的PET和6wt%或更少的灰分;

[0033] 使废地毯纤维组合物与甲醇反应(可选地在酯交换催化剂的存在下)以产生解聚

的聚酯混合物,其包含聚酯低聚物、对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG);以及

[0034] 从解聚的聚酯混合物中回收DMT和EG,

[0035] 其中重量百分比基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0036] 地毯纤维原料

[0037] PET地毯纤维原料有两种潜在的来源:工业后地毯纤维和消费后地毯纤维。工业后地毯纤维在簇绒之前从其制造过程中回收,其中PET地毯纤维被附接到地毯背衬上。另一方面,通过各种方法从地毯背衬中除去用过的地毯纤维,以将PET纤维与其它地毯组分分离。

[0038] 工业后PET地毯纤维中的杂质会妨碍它们在纺织工业之外的机械回收工艺中的直接使用。这些杂质也会对甲醇分解过程和回收的单体DMT和EG的纯化造成挑战。存在于工业后地毯中的一些污染物列于下面:

[0039] 1.有意加入到聚酯中的发色体和染料;

[0040] 2.常用于PET制造的间苯二甲酸二甲酯(DMI);

[0041] 3.通常是PET制造的副产物的二甘醇(DEG);

[0042] 4.工厂应用的防染剂(例如,全氟化合物);以及

[0043] 5. TiO_2 ,在地毯纤维中提供不透明的光泽。

[0044] 回收消费后地毯相比工业后地毯纤维提出了额外的挑战。如同所有消费后回收材料一样,由于材料是从不同制造商聚集的、在不同时间生产的、以及在国家的不同地区使用的,因此存在固有的可变性。聚集过程还引入了来自其它地毯类型,例如尼龙或聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)地毯的交叉污染的可能性。需要从地毯背衬上除去PET面纤维增加了复杂性,这可能从地毯的非纤维部分引入污染,例如 $CaCO_3$ 、聚丙烯(PP)和粘合剂。为了增加这种原料的可变性,存在在地毯的使用寿命期间引入的另外的污染物,例如清洁剂、盐、砂、污垢和其它废料。消费后地毯纤维的可变性和污染可使该材料不能用于所有类型的机械回收,并对甲醇分解和单体纯化提出挑战。可存在于消费后地毯纤维中的污染物的列表提供如下:

[0045] 1.清洁剂(例如,表面活性剂、溶剂)等;

[0046] 2.消费者应用的防染剂(例如,硅酮);

[0047] 3.专业应用的防染剂(例如,全氟化合物);

[0048] 4.道路用盐(例如 $NaCl$ 、 $MgCl_2$);

[0049] 5.砂(例如 SiO_2);

[0050] 6.灰尘;

[0051] 7.人类皮肤、毛发和体液;

[0052] 8.宠物尿和粪便;

[0053] 9.食物废物;

[0054] 10.尼龙6或尼龙66和单体组分;

[0055] 11.PTT和单体组分(例如1,3-丙二醇);

[0056] 12.聚丙烯(地毯背衬材料);

[0057] 13. $CaCO_3$ (地毯背衬材料);以及

[0058] 14.粘合剂(例如,丁苯橡胶、低熔点PET、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)等)。

[0059] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可以包括消费后地毯纤维、工业后地毯纤维

维或其两者。

[0060] 在各种实施例中,废地毯纤维组合物可以包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的消费后地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0061] 在各种实施例中,废地毯纤维组合物可以包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的工业后地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0062] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物通常包含至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95wt%、至少99wt%或100wt%的PET,基于组合物的总重量。

[0063] 在废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维的情况下,废地毯纤维组合物的PET含量可期望地为至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%、至少90wt%、至少95wt%、至少99wt%、或100wt%,基于组合物的总重量。

[0064] 在废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维的情况下,废地毯纤维组合物的PET含量可以期望地为至少90wt%、至少95wt%、至少99wt%、或100wt%,基于组合物的总重量。

[0065] PET含量可以使用废地毯纤维组合物中的总二羧酸含量来计算。例如,由于PET除了对苯二甲酸(TPA)残基之外还可以含有一定量的间苯二甲酸(IPA)残基,因此PET含量可以基于TPA和IPA的总含量来计算。

[0066] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可包含至多6wt%、至多5wt%、至多4wt%、至多3wt%、至多2wt%、至多1wt%、至多0.5wt%、至多0.1wt%、至多0.01wt%或0wt%的灰分,基于组合物的总重量。

[0067] “灰分”是指在经历破坏性灰化程序之后废地毯纤维组合物的无机残留物。灰化程序涉及在800°C下在空气中加热废地毯纤维组合物的样品3小时。残余物可以来自废地毯纤维组合物中的防粘连剂、填料、增强剂、催化剂、着色剂等。

[0068] 在各种实施例中,废地毯纤维组合物可包含大于0至6wt%、大于0至5wt%、大于0至4wt%、大于0至3wt%、大于0至2wt%、大于0至1wt%、大于0至0.5wt%、大于0至0.1wt%、或大于0至0.01wt%的灰分,基于组合物的总重量。

[0069] 在废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维的情况下,废地毯纤维组合物的灰分含量可期望地为至多6wt%、至多5wt%、至多4wt%、至多3wt%、至多2wt%、至多1wt%、至多0.5wt%、至多0.1wt%、至多0.01wt%、或0wt%,基于组合物的总重量。在每种情况下,灰分含量可以大于0。

[0070] 在废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维的情况下,废地毯纤维组合物的灰分含

量可以期望地为至多1wt%、至多0.5wt%、至多0.1wt%、至多0.01wt%、或0wt%，基于组合物的总重量。在每种情况下，灰分含量可以大于0。

[0071] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可包含至多10wt%、至多3wt%或0wt%的间苯二甲酸残余物，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0072] 在废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的间苯二甲酸残余物含量可以期望地为至多10wt%、至多3wt%、或0wt%，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0073] 在废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的间苯二甲酸残余物含量也可以期望地为至多10wt%、至多3wt%、或0wt%，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0074] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可包含至多15wt%、至多5wt%或0wt%的1,3-丙二醇的残余物，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0075] 在废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的1,3-丙二醇残余物含量可期望地为至多15wt%、至多5wt%、或0wt%，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0076] 在废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的1,3-丙二醇残余物含量也可期望地为至多15wt%、至多5wt%、或0wt%，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0077] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可包含至多5000ppm、至多1500ppm、至多200ppm、至多80ppm或0ppm的氮，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0078] 在废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的氮含量可以期望地为至多5000ppm、至多1500ppm、至多200ppm、至多80ppm、或0ppm，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0079] 在废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维的情况下，废地毯纤维组合物的氮含量也可以期望地为至多200ppm、至多80ppm、或0ppm，基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0080] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可以包括未致密化的废地毯纤维。

[0081] 替代地，可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可包含致密化废地毯纤维，例如通过熔融挤出（例如，成粒料）、模塑（例如，成团块）或附聚（例如，通过外部施加的热、由摩擦力产生的热，或通过添加一种或多种粘合剂）。如本文所用，术语“致密化的”是指材料已经历一个或多个加工步骤以将其堆积密度提高到至少 $0.20\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0082] 在一个或多个实施例中，致密化的废地毯纤维的堆积密度可以是至少0.22、至少0.25、至少0.27、至少0.30、至少0.32、或至少 $0.35\text{g}/\text{cm}^3$ 和/或不大于0.50、不大于0.47、不大于0.45、不大于0.42、不大于0.40、或不大于 $0.37\text{g}/\text{cm}^3$ 。致密化的废地毯纤维可以经历一个或多个加工步骤，包括例如切割、切断或其它减径、两种或更多种不同类型的组分的分离、加热（和可选地熔融）和造粒或固化。

[0083] 在一个或多个实施例中，致密化的废地毯纤维可包括D90粒度为至少0.1、至少0.5、至少1、至少1.5、至少2、至少2.5、至少3、至少3.5、至少4、至少4.5或至少5mm和/或不大于10、不大于8、不大于6、不大于5、不大于3、不大于2、不大于1或不大于0.5mm的微粒、丸粒、细粒、大块或颗粒。

[0084] 在一个或多个实施例中,废地毯纤维组合物可以包括至少80、至少85、至少90、至少95、至少98、至少99、至少99.5或至少99.9wt%的废地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0085] 在一个或多个实施例中,废地毯纤维组合物可以包括至少80、至少85、至少90、至少95、至少98、至少99、至少99.5或至少99.9wt%的致密化的废地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0086] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可以包括本文所述参数的任何组合。例如,废地毯纤维组合物可以包含PET和灰分含量的任何组合;PET、灰分和/或IPA含量;PET、灰分、IPA和/或1,3-丙二醇含量;PET、灰分、IPA、1,3-丙二醇和/或本文所述的氮含量。

[0087] 在各种实施例中,废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维和75至100wt%的PET、0至10wt%的IPA残余物、0至6wt%的灰分、0至15wt%的1,3-丙二醇残余物和0至5000ppm的氮,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0088] 在各种其它实施例中,废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维和90至100wt%的PET、0至3wt%的IPA残余物、0至3wt%的灰分、0至5wt%的1,3-丙二醇残余物和0至1500ppm的氮,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0089] 在各种实施例中,废地毯纤维组合物包含消费后地毯纤维和90至100wt%的PET、0至10wt%的IPA残余物、0至1wt%的灰分、0至15wt%的1,3-丙二醇残余物和0至200ppm的氮,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0090] 在各种其它实施例中,废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维和95至100wt%的PET、0至3wt%的IPA残余物、0至0.5wt%的灰分、0至5wt%的1,3-丙二醇残余物和0至80ppm的氮,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0091] 可用于本发明方法的废地毯纤维组合物可从废地毯纤维回收机商购获得。替代地,在工业后地毯纤维的情况下,它们可以直接从地毯制造商获得。在使消费后地毯纤维的情况下,可以通过多种技术从地毯背衬中除去纤维,例如剪切,和可选地使纤维经受一种或多种加工技术,例如切碎、分选、沉/浮、研磨、粉碎、造粒等,获得废地毯纤维组合物。

[0092] 甲醇醇解

[0093] 在提供适于化学回收的废地毯纤维组合物之后,本发明的方法包括使组合物经受甲醇分解。在甲醇分解期间,使废地毯纤维组合物与甲醇反应(可选地在酯交换催化剂的存在下),以产生解聚的聚酯混合物,其包含聚酯低聚物、对苯二甲酸二甲酯(DMT)和乙二醇(EG)。

[0094] 根据废地毯纤维的组成,也可以制备其它单体,例如1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、二甘醇、间苯二甲酸二甲酯和1,3-丙二醇。

[0095] 甲醇分解的方法在文献中已有详细记载,它在从PET材料生产DMT中是有效的。PET的甲醇分解的一些代表性实例包括美国专利3,321,510;3,776,945;5,051,528;5,298,530;5,414,022;5,432,203;5,576,456;和6,262,294;其通过引用并入本文。这些实施例可以用于本发明的方法中。

[0096] 合适的甲醇分解方法的实例可以参考美国专利5,298,530的公开内容来说明,其描述了从废弃聚酯(或在本发明的情况下废弃聚酯地毯纤维)中回收EG和DMT的方法。该方法包括将废料聚酯溶解在EG和对苯二甲酸(TPA)或DMT的低聚物中,并使过热甲醇通过该混

合物的步骤。低聚物可以包括任何低分子量聚酯聚合物,其组成与用作起始组分的废料的组成相同,使得废料聚合物将溶解在低分子量低聚物中。从解聚反应器排出的甲醇蒸气流中回收DMT和EG。

[0097] 在上述方法中,可以将废PET通过加料系统输送到含有对苯二甲酸酯低聚物的溶解器中。加料系统可以是本领域技术人员已知的任何常规系统,例如螺杆进料器、挤出机或分批添加器。溶解器装有搅拌器和加热装置,加热装置可以包括夹套、伴热、内部加热盘管和/或外部热交换器。在启动时,可以将聚酯的单体或低聚物,例如EG和/或DMT,引入到溶解器中并加热到110°C至305°C的温度。例如,该温度范围可以是230°C至290°C。可以将废料PET和低聚物在溶解器中搅拌足以使废料PET与低聚物混合并形成启动熔体的时间。通常,混合所需的时间可在5分钟至60分钟的范围内。

[0098] 启动熔体可被抽吸通过过滤器并通过泵转移到解聚反应器。替代地,可以将全部或部分的启动熔体返回到溶解器中,这在启动期间以及在需要启动之后是有用的,以便将熔融聚酯提供到溶解器的顶部,从而引发新鲜聚酯废料的熔融。

[0099] 过热的甲醇蒸气然后可以穿过解聚反应器的内容物,加热反应器内容物以形成包含低分子量聚酯低聚物、一元醇封端的低聚物、二醇和DMT的熔体。常规系统可用于加热甲醇并将其供应至反应器,并回收甲醇以再利用,例如美国专利5,051,528中描述的甲醇供应和回收回路。

[0100] 代替过热甲醇蒸气或除过热甲醇蒸气之外,可以将液体形式的甲醇、饱和甲醇蒸气和/或超临界甲醇引入解聚反应器中。

[0101] 通常,使过量的甲醇通过解聚反应混合物。例如,可以使用甲醇与PET的质量比为1.1:1至10:1。

[0102] 然后将一部分反应器熔体从反应器转移回到溶解器中,在那里反应器熔体与熔融的废聚酯链反应并平衡,以缩短溶解器内容物的平均链长,从而大大降低粘度。因此,最初引入溶解器中的低聚物通常仅在启动时需要。在启动之后,本发明的方法可以连续运行,而不必进一步将外部聚酯链缩短材料引入溶解器中。溶解器可以在大气压下运行,几乎没有甲醇存在,从而大大降低了甲醇泄漏的风险,并提高了工艺安全性。可以使用简单的固体处理装置,例如旋转气闸,因为不需要更复杂的密封装置。从溶解器转移的熔体的粘度足够低,以允许使用廉价的泵送装置,并且它使得反应器能够在显著高于大气压的压力下操作。

[0103] 可以将反应器-熔体从解聚反应器返回到溶解器的返回速率调节到基于物料进出溶解器的流率和溶解器中熔融反应器内容物与熔融废弃聚酯的所需比率选择的速率。例如,该比率可以是反应器熔体与废料聚酯的5至90wt%。在另一实例中,该比率可以是20至50wt%的反应器熔体-废料聚酯。如果需要,在将反应器熔体转移到溶解器中时,例如在向溶解器中供应废聚酯中断的备用操作期间,在装置启动期间,或者在溶解器中的熔体达到操作液位时,可以省略回收步骤(下面描述)。

[0104] 解聚反应器可以在比溶解器更高的压力下运行,消除了对将反应器熔体从反应器转移到溶解器的泵送装置的需要。如果需要,可以可选地提供辅助泵送装置。解聚反应器的操作压力可以是0kPa表压(0psig)至689.5kPa表压(100psig)。反应器通常在206.8kPa表压(30psig)至344.7kPa表压(50psig)的压力下操作。

[0105] 解聚反应器中熔体的温度通常保持在反应器中存在的压力下甲醇的沸点以上或其临界温度(约239°C)以上,以保持甲醇处于蒸气状态并使其容易地离开反应器。例如,解聚反应器中的熔融温度可以是100°C至320°C、180°C至305°C、或250°C至290°C。

[0106] 为了促进解聚,可以向溶解器和/或反应器中加入酯交换催化剂,例如锌、钛、锰、锂、钾和/或镁。在各种实施例中,酯交换催化剂可以是两种或更多种催化剂金属的混合物。催化剂金属可以以它们与阴离子的盐形式引入,所述阴离子例如乙酸根、碳酸根、氢氧根、氧化物(特别是可溶性氧化物)、甲醇盐、氟化物、氯化物、溴化物、碘化物、磷酸根、硫酸根、硝酸根等。

[0107] 在一个或多个实施例中,酯交换催化剂可以是乙酸锌、异丙醇钛(IV)、乙酸锂、乙酸锰(II)、甲醇镁和/或碳酸钾。

[0108] 催化剂的用量可以是每百万重量份引入溶解器/反应器中的固体聚酯0至800重量份的催化剂金属。其它催化剂的量可以包括30至300ppm或30至100ppm。

[0109] 在一个或多个其他实施例中,酯交换催化剂不包括锡、锌和/或钛。在各种实施例中,解聚反应器熔体中锡、锌和/或钛的量为引入到溶解器/反应器中的固体聚酯的不大于200、不大于150、不大于100、不大于50、不大于25、不大于10ppm或不大于1ppm重量。

[0110] 酯交换催化剂也可与助催化剂如氢氧化钠一起使用。助催化剂的用量可以是每百万重量份引入溶解器/反应器中的固体聚酯0至800重量份的助催化剂金属。其它助催化剂的量可以包括30至300ppm或30至100ppm。

[0111] 为了进一步促进解聚,可以将乙二醇盐(glycoxide)或甲醇盐(methoxide)加入反应混合物中。包含乙二醇盐或甲醇盐阴离子和阳离子的乙二醇盐或甲醇盐可以选自碱金属乙二醇盐或甲醇盐、碱土金属乙二醇盐或甲醇盐、铵基乙二醇盐或甲醇盐、或其组合。作为阳离子,可以举出锂、钠、钾、镁、钙、锶、钡、锌、铝、铵等。在各种实施例中,乙二醇盐或甲醇盐可以是乙二醇钠或甲醇钠,例如乙二醇一钠。可以通过向单乙二醇(MEG)中加入碱金属、碱土金属或金属来产生所述乙二醇盐或甲醇盐。在各种实施例中,可以通过将氢氧化钠加入MEG中产生乙二醇盐,或者可以通过将氢氧化钠加入甲醇中产生甲醇盐。

[0112] 在各种实施例中,乙二醇盐或甲醇盐与甲醇的摩尔比可以为0.05:1至0.5:1,例如约0.2:1。

[0113] 在各种实施例中,乙二醇盐或甲醇盐与PET的摩尔比可以为1:2至1:20,或1:10至1:15。

[0114] 在一个或多个实施例中,废地毯纤维组合物在反应区中的平均停留时间可以是至少1、2、5、10或15分钟和/或不超过12、11、10、9、8、7、6、5或4小时。

[0115] 在一个或多个实施例中,引入到甲醇分解反应区中的PET总重量的至少50、55、60、65、70、75、80、85、90、95或99wt%在离开该区后分解。

[0116] 在一个或多个实施例中,可以从反应区连续或周期性地除去反应器清洗流。反应器清洗流的沸点可高于DMT的沸点。

[0117] 在一种或多种实施例中,该反应器清洗流可以包含至少25、至少30、至少35、至少40、至少45、至少50、至少55、至少60、至少65、至少70、至少75、至少80、至少85、至少90、至少95、或者至少99wt%的DMT,基于该流的总重量。在一种或多种实施例中,该反应器清洗流可以包含不超过25、不超过20、不超过15、不超过10、不超过5、不超过2、或者不超过1wt%的沸

点高于DMT沸点的组分。另外或替代地,反应器清洗流可具有比反应器的温度低至少5、至少10、至少15、至少20或至少25和/或不超过50、不超过45、不超过40、不超过35、不超过30、不超过25、不超过20或不超过15°C的熔融温度。

[0118] 反应器清洗流可包括至少100ppm且不大于25wt%的一种或多种非DMT固体,基于该流的总重量。在一种或多种实施例中,在反应器清洗流中非DMT固体的总量可以是至少150、至少200、至少250、至少300、至少350、至少400、至少500、至少600、至少700、至少800、至少900、至少1000、至少1500、至少2000、至少2500、至少3000、至少3500、至少4000、至少4500、至少5000、至少5500、至少6000、至少7000、至少8000、至少9000、至少10,000或至少12,500ppm和/或不超过25、不超过22、不超过20、不超过18、不超过15、不超过12、不超过10、不超过8、不超过5、不超过3、不超过2、或不超过1wt%,基于该流的总重量。

[0119] 在一种或多种实施例中,该反应器清洗流具有100、至少250、至少500、至少750、至少1000、至少1500、至少2000、至少2500、至少3000、至少3500、至少4000、至少4500、至少5000、至少5500、至少6000、至少6500、至少7000、至少7500、至少8000、至少8500、至少9000、至少9500重量ppm或至少1、至少2、至少5、至少8、至少10或至少12重量ppm和/或不超过25、不超过22、不超过20、不超过17、不超过15、不超过12、不超过10、不超过8、不超过6、不超过5、不超过3、不超过2或不超过1wt%或不超过7500、不超过5000、不超过12、不超过2或不超过1wt%或不超过7500、不超过5000、不超过2500ppm的总固体含量,基于该流的总重量。

[0120] 非DMT固体的实例可以包括但不限于非挥发性催化剂化合物。在一种或多种实施例中,该反应器清洗流可以包括至少100、至少250、至少500、至少750、至少1000、至少1500、至少2000、至少2500、至少3000、至少3500、至少4000、至少4500、至少5000、至少7500、至少10,000或至少12,500ppm和/或不超过60,000、不超过50,000、不超过40,000、不超过35,000、不超过30,000、不超过25,000、不超过20,000、不超过15,000或不超过10,000ppm的非挥发性催化剂金属。非挥发性催化剂金属的实例可以包括但不限于钛、锌、锰、甲醇盐化合物、碱金属、碱土金属、锡、残余酯化或酯交换催化剂、残余缩聚催化剂、铝、解聚催化剂及其组合。

[0121] 可以从解聚反应器中排出包含DMT、EG和甲醇的蒸气流。取决于聚酯地毯纤维的组成,其它单体(例如二甘醇、三甘醇、间苯二甲酸二甲酯、1,4-环己烷二甲醇、1,3-丙二醇和/或对苯二甲酸甲基羟乙酯)也可以存在于甲醇蒸气流中。除了是解聚反应物之外,甲醇蒸气通过作为载气流和通过从溶液中汽提其它气体而有助于从反应器中除去其它蒸气。过热甲醇用于加热反应器内容物和用于汽提气体的效率取决于其体积流率。因此,反应器中的解聚速率取决于进入反应器的甲醇流率。可以将离开解聚反应器的甲醇蒸气流通入蒸馏装置以从蒸气流中分离大部分对苯二甲酸甲基羟乙酯。回收的对苯二甲酸甲基羟乙酯可以通入溶解器和/或反应器,在那里它作为低分子量低聚物用于缩短平均聚酯链长和降低溶解器/反应器中熔体的粘度。

[0122] 然后将蒸气流转移至第二蒸馏装置,其将甲醇与其它蒸气流组分分离。如美国专利5,051,528(通过引用结合在此)中所述,可以回收甲醇以进一步使用。剩余的回收的蒸气流组分可以转移到其它分离装置,例如蒸馏塔和结晶器,在其中可以分离出DMT、EG和可选的其它单体。

[0123] 甲醇分解过程可以以半连续或连续过程进行。在初始启动之后,上述启动低聚物

不必从该方法外部的来源提供;即,从解聚反应器供给的熔融物和/或从甲醇蒸气流中的任意蒸馏供给的对苯二甲酸甲基羟乙酯,可以缩短平均聚酯链长,充分降低溶解器中的熔体粘度。

[0124] 在将熔体引入解聚反应器之前,可以在溶解器中从熔体中除去在废料或废弃PET地毯纤维组合物中的大部分污染物。例如,无机污染物如金属或砂可以通过从溶解器中过滤熔体而除去。聚烯烃和其它污染物,例如聚乙烯、聚苯乙烯和聚丙烯,倾向于浮在溶解器中的熔体顶部,并且可以被排出到分离器中,被除去,并且不含聚烯烃的熔体可以返回到溶解器中。可以允许可溶性污染物在溶解器中的熔体中累积,并且可以用来自解聚反应器的低聚物常规地清除。替代地,可以将它们从反应器流回溶解器的熔体中除去。

[0125] 除了废地毯纤维组合物之外或与废地毯纤维组合物结合,根据本发明的甲醇分解反应步骤可以接受广泛的其它含PET的废品,例如纺织品、瓶片、回收废物或其组合,以产生用于再聚合成聚酯的回收单体原料。

[0126] 甲醇分解反应进行的速率可以通过计算消耗的MeOH与随时间产生的DMT的摩尔比(MeOH/DMT摩尔比)来评价。较低的值表示使用较少的甲醇来制备一摩尔DMT,因此更有效和更理想。在各种实施例中,本发明的反应步骤可以在整个反应期间提供20或更少、19或更少、18或更少、17或更少、16或更少、15或更少、14或更少、13或更少、12或更少、11或更少、10或更少、9或更少、8或更少、7或更少、6或更少、5或更少、或4或更少的MeOH/DMT摩尔比。MeOH/DMT摩尔比的分母包括DMT衍生物,如对苯二甲酸甲基羟乙酯(MHET)。

[0127] 回收和纯化

[0128] 在甲醇分解反应过程中产生的解聚聚酯混合物中的DMT和EG可以通过结晶、过滤、蒸馏或这些的组合回收和纯化。回收和纯化单体的其它技术包括吸附(例如用活性炭、木炭、硅胶等)、阴离子或阳离子交换和/或液体萃取。也可通过上述技术回收可存在于废地毯纤维组合物中的其它单体,例如间苯二甲酸二甲酯、1,4-环己烷二甲醇、1,4-环己基二甲酸二甲酯、1,3-丙二醇和二甘醇,并再聚合成聚酯。

[0129] 在各种实施例中,从解聚反应器中排出的甲醇蒸气流可包含含有DMT、EG、甲醇和少量杂质的气相流。甲醇蒸气流中杂质的量取决于杂质和DMT的相对挥发度。如果杂质的挥发性足够低,则一些杂质将以相当大的浓度带出反应器。

[0130] 在各种实施例中,可将甲醇蒸气流冷却并冷凝以形成包含溶解在甲醇中的DMT的冷凝物。然后降低该流的温度,除去一些甲醇,使溶解的DMT作为晶体沉淀。然后,可以通过适当的分离方法,例如过滤和/或离心,分离固体。然后可以洗涤晶体以除去大部分EG和其它污染物,其可以进一步分离和精制。然后可以蒸馏粗DMT以获得适合制备聚酯的聚合物级材料,该聚酯与由新料制备的聚酯相似或相同。

[0131] 从聚酯解聚产物中分离和纯化DMT和各种二醇组分的其它方法已经描述于,例如,美国专利5,364,985;5,391,263;5,498,749;5,712,410;5,912,275 (Dupont);6,706,843 (Teijin);7,078,440;10,808,096,所有这些文献在此引入作为参考。

[0132] 简言之,在各种实施例中,为了促进甲醇回收,可以在甲醇分解反应器之后将共沸剂如苯甲酸甲酯和/或对甲苯甲酸甲酯加入到含有甲醇和/或EG的混合物中,以促进甲醇和/或EG与DMT的分离。

[0133] 在固体杂质存在于反应混合物中的情况下,(A)可以通过浮选分离方法除去漂浮

到混合物表面的一部分固体杂质；(B) 未漂浮到表面的一部分残余固体外来物质可以通过固/液分离方法除去；(C) 可以蒸馏并浓缩步骤(B) 的馏分以回收蒸馏的EG；(D) 可以将步骤(C) 的蒸馏残余物与酯交换反应催化剂和甲醇混合，以使蒸馏残余物与甲醇之间发生酯交换反应，并产生DMT和EG，然后可以对反应混合物进行重结晶处理，然后进行离心分离，以将反应混合物分离成DMT滤饼和混合溶液，并可以对滤饼进行蒸馏纯化，以回收高纯度的蒸馏的DMT；(E) 可以对来自步骤(D) 的混合溶液进行蒸馏处理以回收蒸馏的甲醇；和(F) 可以对步骤(E) 的蒸馏残余物进行蒸馏处理以回收蒸馏的EG。

[0134] 外来材料可以包括除PET以外的聚酯、聚氯乙烯、聚偏二氯乙烯、聚烯烃、聚苯乙烯、聚酰胺、聚碳酸酯、聚氨酯、聚乳酸、丙烯酰基、人造丝、乙酸酯、聚乙烯醇、天然植物纤维、天然动物纤维、金属、颜料、油、无机化合物、砂、纸、木材、玻璃、石棉、炭黑、染料和/或绝热材料。

[0135] 除PET以外的聚酯可以包括共聚PET、聚萘二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丙二醇酯和/或聚对苯二甲酸丁二醇酯。

[0136] 作为外来材料的聚烯烃可以包括聚乙烯和/或聚丙烯。

[0137] 在步骤(C) 中回收的EG可以再循环到步骤(A)。

[0138] 化学回收废地毯纤维的混合物

[0139] 在另一方面，本发明提供了一种用于化学回收废地毯纤维的混合物。该混合物包含以下物质的反应产物：

[0140] (a) 一种废地毯纤维组合物，其包含至少75wt %的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET) 和6wt %或更少的灰分；以及

[0141] (b) 甲醇，

[0142] 其中重量百分比基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0143] 混合物中的废地毯纤维组合物可以具有本文所述的任何特征/参数。

[0144] 甲醇可以是液体或蒸气形式或两者。

[0145] 在一个或多个实施例中，甲醇可以是饱和蒸气。

[0146] 在一个或多个实施例中，甲醇可以是过热的或超临界的。

[0147] 在一个或多个实施例中，甲醇可以是过热蒸气。

[0148] 该混合物可以具有1.1:1至10:1的甲醇与PET的质量比。

[0149] 混合物可以包括其它含PET的废品，例如纺织品、瓶片、回收废物或其组合。

[0150] 在一个或多个实施例中，混合物包含至多95、至多90、至多85、至多80、至多75、至多60、至多50、至多40、至多30、至多20、至多10、至多5或至多1wt %的其它含PET的废产物，基于混合物的总重量。

[0151] 该混合物可以包含酯交换催化剂。

[0152] 酯交换催化剂的实例包括乙酸锌、乙酸锂、乙酸锰(II)、异丙醇钛(IV)、甲醇镁和碳酸钾。

[0153] 在一个或多个实施例中，基于混合物的总重量，混合物包含0至800ppm、30至300ppm或30至100ppm的酯交换催化剂。

[0154] 该混合物可以进一步包含酯交换助催化剂。

[0155] 酯交换助催化剂的实例包括氢氧化钠。

[0156] 在一个或多个实施例中,基于混合物的总重量,混合物包含0至800ppm、30至300ppm或30至100ppm的酯交换助催化剂。

[0157] 该混合物可进一步包含对苯二甲酸二甲酯、低聚物或其两者。

[0158] 该混合物还可以包含甲氧基2-羟乙基对苯二甲酸酯;双(2-羟乙基)对苯二甲酸酯;二甘醇;间苯二甲酸二甲酯;来自PET的残余催化剂金属,例如锑、钛、铝;染料;来自PET进料的着色剂、惰性固体和/或污垢。

[0159] 制备回收聚酯的方法

[0160] 在又一方面,本发明提供了一种制备回收聚酯的方法。在一个变型中,该方法包括:

[0161] 使用根据本发明获得的纯化的EG或DMT或两者来制备回收聚酯。

[0162] 在另一变型中,该方法包括:

[0163] 使根据本发明获得的纯化的DMT与水反应,形成回收对苯二甲酸(rTPA);以及

[0164] 使用rTPA和可选的根据本发明获得的纯化EG制备回收聚酯。

[0165] 在又一变型中,该方法包括:

[0166] 使根据本发明获得的纯化DMT与原生EG、根据本发明也获得的纯化EG或其两者反应,形成双(2-羟基乙基)对苯二甲酸酯(BHET)或其低聚物;以及

[0167] 使BHET或其低聚物缩聚以形成回收PET。

[0168] 已知有多种方法用于由EG、DMT或其两者制备聚酯。例如,DMT可以与EG反应,生成酯化产物。然后在缩聚催化剂存在下,在减压下缩聚酯化产物,获得PET。

[0169] 一般规定

[0170] 为了消除任何疑问,本发明包括并明确地预期和公开了本文提及的实施例、特征、特性、参数和/或范围的任何和所有组合。也就是说,本发明的主题可以由本文提及的实施例、特征、特性、参数和/或范围的任何组合来限定。

[0171] 可以预期,没有被特别地命名或确定为本发明的一部分的任何成分、组分或步骤可能被明确地排除。

[0172] 本发明的任何工序/方法、设备、化合物、组合物、实施例或组分可由过渡术语“包含(包括)”、“基本上由.....组成”或“由.....组成”或这些术语的变化形式修饰。

[0173] 如本文所用,不定冠词“一个(/种/根.....)”是指一个或多个,除非上下文另外明确地表明。类似地,名词的单数形式包括了其复数形式,反之亦然,除非上下文清楚地另外表明。

[0174] 尽管已经做出了精确的尝试,但是本文所述的数值和范围可以被认为是近似值。这些值和范围可以根据本公开寻求获得的期望性质以及由测量技术中发现的标准偏差产生的变化而不同于它们声明的数值。此外,本文所述的范围旨在并且具体地预期包括所声明范围内的所有子范围和值。例如,50-100的范围旨在包括该范围内的所有值,包括例如60-90、70-80等的子范围。

[0175] 在工作实例中报告的相同性能或参数的任何两个数字可以定义一个范围。这些数字可四舍五入到最接近的千分之一、百分之一、十分之一、整数、十、百或千,以定义该范围。

[0176] 本文引用的所有文献——包括专利以及非专利文献——的内容通过引用整体并入本文。在任何所并入的主题与本文的任何公开内容相矛盾的程度,本文的公开内容应

优先于并入的内容。

[0177] 本发明可以通过下列工作实例进一步举例说明,但是这些实例仅仅是为了说明的目的而包括的,而不是为了限制本发明的范围。

[0178] 实例

[0179] 实例1

[0180] 原料

[0181] 分析各种地毯纤维原料的PET含量(使用IPA和TPA计算)、灰分含量、1,3-丙二醇、氮和金属。对照样品(对照)是已经通过PET回收商纯化的高级着色rPET薄片,并且适于机械回收。其它样品是工业后(P-I)地毯纤维(样品A、D、E、F)、消费后(P-C)地毯纤维(样品B、C、H-O)和工业后地毯与地毯垫组合产品(样品G)。为了实验室评价,通过熔融挤出或附聚使所有样品致密化。

[0182] 为了测定TPA和IPA含量,通过水解液相色谱法分析原料,其描述于[Anal.Chem.1991,63,1251-1256]中。该测试具有+/-3%的误差幅度。为了计算%PET和校正水解过程中加入的水,将%TPA和%IPA(如果测量)的总和除以0.864。如果没有测量IPA,则%IPA的值假定为零。

[0183] 为了测定灰分含量,在800°C下在空气中加热3小时后,对1g样品进行重量分析。

[0184] 为了定量测定总氮,将样品粉碎并使用NSX-2100H痕量元素分析仪通过化学发光测量。

[0185] 通过水解气相色谱法测定丙二醇。通过使用水解反应和甲硅烷基化制备样品用于分析。样品溶液在DB-5柱上使用分流注射和火焰离子化检测器进行色谱分离。使用内标物定量由积分色谱图计算样品组分的重量百分比浓度。

[0186] 使用Omnian软件包,通过Malvern/Panalytical Zetium XRF上的X射线荧光定性地测定其它金属、卤素和非金属。

[0187] 结果示于表1中。

[0188] 表1.地毯样品的初始原料分析

样品	描述	PET (wt%)	TPA (wt%)	IPA (wt%)	灰分 (wt%)	丙二醇 (wt%)	氮 (ppm)
[0189] 对照	rPET	101.3	84.61	n/t	0	n/t	n/t
A	P-I——双色调 染色	100.7	84.05	n/t	0.18	n/t	n/t

	B	P-C	89.7	73.31	1.6	4.4	n/t	n/t
	C	P-C	94.2	76.92	1.74	1.9	n/t	116
	D	P-C	76.5	62.67	1.24	6.92	n/t	n/t
	E	P-I——未染色	94.55	81.73	n/t	0.05	n/t	80
	F	P-I——染色	92.34	79.81	n/t	0.18	n/t	171
	G	P-I - PTT/PET	97.7	79.75	1.79	0.14	13.2	42
	H	P-I, 具有衬片	95.9	78.3	1.78	0.42	0	115
[0190]	I	P-C	97.6	80.0	1.57	2.47	n/t	534
	J	P-C	95.1	77.7	1.70	2.43	n/t	703
	K	P-C	96.5	78.9	1.68	2.80	n/t	1326
	L	P-C	96.3	78.9	1.52	2.12	n/t	1404
	M	P-C	95.0	77.9	1.40	2.33	n/t	564
	N	P-C	96.2	78.6	1.71	2.21	n/t	507
	O	P-C	95.3	77.9	1.60	2.28	n/t	866
	P	P-C	97.3	79.5	1.76	2.08	n/t	854

[0191] n/t=未测试

[0192] 表1。续

样品	Al (wt%)	Sb (wt%)	Br (wt%)	Ca (wt%)	CL (wt%)
对照	0	0.017	0.0003	0.001	0.0028
A	0	0.023	0.0003	0.001	0.0038
B	0.140	0.013	0.0023	1.57	0.0261
C	0.054	0.015	0	0.675	0.0213
D	0.413	0.0099	0	2.45	0.0514
E	0.413	0.010	0	2.45	0.0514
F	0	0.024	0.0006	0.002	0.0045
G	0	0.039	0.0559	0.005	0.0033
H	0.014	0.014	0	0.024	0.0072
I	0.048	0.027	0.0018	0.070	0.0120

[0193]

[0194]

样品	Al (wt%)	Sb (wt%)	Br (wt%)	Ca (wt%)	CL (wt%)
J	0.060	0.026	0.0060	0.930	0.0350
K	0.073	0.025	0.0034	0.873	0.0213
L	0.048	0.024	0.0042	1.133	0.0313
M	0.048	0.023	0.0041	0.777	0.0267
N	0.065	0.025	0.0052	0.900	0.0303
O	0.064	0.027	0.0026	0.890	0.0257
P	0.057	0.024	0.0040	0.933	0.0253

[0195] 表1.续

[0196]

样品	Fe (wt%)	Mg (wt%)	Mn (wt%)	K (wt%)	Si (wt%)	Na (wt%)	Ti (wt%)
对照	0.0004	0	0	0	0	0	0.001
A	0.1020	0	0	0.0038	0	0	0.119
B	0.0433	0.349	0.0015	0.0153	0.0851	0	0.104
C	0.0359	0	0.0011	0.0119	0.0143	0	0.072
D	0.0557	0.269	0.0031	0.0209	0.0551	0	0.0743
E	0.0557	0.269	0.0031	0.0209	0.0551	0	0.074
F	0.0014	0	0	0.0058	0	0	0.211
G	0.0246	0	0	0.0065	0	0	0.313
H	0.0026	0.024	0	0	0.044	0	0.041
I	0.0050	0.069	0	0	0.037	0	0.150
J	0.0390	0.092	0	0.020	0.065	0.110	0.066
K	0.0427	0.096	0	0.019	0.059	0.078	0.073
L	0.0527	0.113	0	0.023	0.075	0.097	0.080
M	0.0353	0.087	0	0.021	0.058	0.099	0.055
N	0.0373	0.099	0	0.019	0.072	0.100	0.060
O	0.0447	0.099	0	0.017	0.064	0.092	0.078

[0197]	P	0.0503	0.095	0	0.025	0.071	0.090	0.084
--------	---	--------	-------	---	-------	-------	-------	-------

[0198] 实例2

[0199] 实验室甲醇分解反应和纯化

[0200] 在图1所示的实验室规模的甲醇分解反应器和单体纯化系统中筛选来自实例1的样品。

[0201] 通过将PET地毯纤维原料、催化剂和乙二醇的初始装料添加到尺寸为11英寸(27.94cm)深和4英寸(10.16cm)直径的2L反应器中进行各甲醇分解反应。加入乙二醇以帮助PET原料在间歇式实验室规模反应器中熔融,并在该过程的最初几小时内从反应器中汽提出来。

[0202] 将反应器加热至260°C以形成熔体;然后将305°C的过热甲醇以10mL/min的速率喷射通过熔体。如果液面降到7英寸(17.78cm)以下,则将100g PET地毯纤维原料和适当水平的催化剂加入到反应器中。以8小时的增量记录初始装料和随后添加的装料,并报告于表2。DMT、EG和MeOH的粗产物收集在接收瓶/罐中用于纯化。

[0203] 为了纯化,将产物在搅拌容器中结晶,之后过滤结晶产物。然后通过间歇式柱蒸馏纯化滤饼,以生产纯化的DMT。

[0204] 纯化的乙二醇可以通过首先在甲醇汽提塔中从滤液中除去甲醇,然后通过塔蒸馏纯化来生产。

[0205] 表2。用于甲醇分解反应的材料装料

样品	催化剂	催化剂 填充 (金属的 ppm)	初始装料 (经过时间=0 小时)		
			PET 材料 (g)	乙二醇 (g)	催化剂 (g)
[0206] 对照 rPET	B	150	1600	200	1.072
样品 A	B	150	1600	200	1.072
rPET 中 15 wt% 的样品 B	A	150	1600	200	0.800
rPET 中 25 wt%	A	150	1600	200	0.800
的样品 B					
[0207] rPET 中 67 wt% 的样品 B	A	150	1600	200	0.801
样品 B	A	150	1600	200	0.800
样品 C	B	150	1600	200	1.072
样品 D	A	150	1600	200	0.803

[0208] 注意:Catalyst A= $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$;Catalyst B= $\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

[0209] 表2.续

样品	装料 1 (经过时间=8 小时)			装料 2 (经过时间=16 小时)		
	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)
对照 rPET	400	0.269	3804.6	600	0.403	3404.6
样品 A	500	0.337	3804.6	600.5	0.408	3804.6
[0210] rPET 中 15 wt%的样品 B	600.1	0.602	3804.6	400	0.4	3441.2
rPET 中 25 wt%的样品 B	600	0.601	3804.6	600	0.601	3804.6
rPET 中 67 wt%的样品 B	500.1	0.501	3804.6	600.1	0.601	3804.6
样品 B	600.2	0.603	3804.6	500.1	0.501	3804.6
样品 C	600.1	0.403	3804.6	700	0.47	3804.6
样品 D	400.2	0.399	3804.6	400	0.401	3804.6

[0211] 表2.续

样品	装料 3 (经过时间=24 小时)			装料 4 (经过时间=32 小时)		
	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)
对照 rPET	700	0.471	3804.6	700	0.47	3804.6
样品 A	700.4	0.47	3804.6	800	0.541	3804.6
rPET 中 15 wt%的样品 B	800.1	0.803	3804.6	1100.1	1.102	3804.6
[0213] rPET 中 25 wt%的样品 B	900	0.903	3804.6	900.1	0.902	3804.6
rPET 中 67 wt%的样品 B	700.1	0.701	3804.6	800	0.802	3804.6
样品 B	600.7	0.604	3804.6	600.7	0.602	3804.6
样品 C	600.1	0.403	3804.6	700.1	0.47	3804.6
样品 D	300	0.303	3804.6	200.7	0.203	3804.6

[0214] 表2.续

样品	装料 5 (经过时间=40 小时)			装料 6 (经过时间=48 小时)		
	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)
对照 rPET	700.1	0.471	3804.6	800.1	0.538	3804.6
样品 A	701.4	0.471	3804.6	700.2	0.47	3804.6
rPET 中 15 wt% 的样品 B	600	0.6	3804.6	800.1	0.805	3804.6
rPET 中 25 wt% 的样品 B	600.1	0.601	3804.6	800.1	0.801	3804.6
rPET 中 67 wt% 的样品 B	700	0.701	3804.6	600	0.602	3804.6
样品 B	300.1	0.3	3804.6	601.1	0.604	3804.6
样品 C	800	0.537	3804.6	400	0.269	3804.6
样品 D	200.1	0.201	3804.6	300.3	0.301	3804.6

[0216] 表2.续

样品	装料 7 (经过时间=56 小时)			装料 8 (经过时间=64 小时)		
	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)	PET 材 料(g)	催化剂 (g)	MeOH (mL)
对照 rPET	700.1	0.47	3804.6	700.2	0.47	3804.6
样品 A	800.1	0.541	3804.6	700	0.473	3804.6
rPET 中 15 wt%的样品 B	1000.1	1.002	3804.6	500.1	0.501	3804.6
rPET 中 25 wt%的样品 B	900.1	0.902	3804.6	500.1	0.5	3804.6
rPET 中 67 wt%的样品 B	600.1	0.601	2809.2	数据点未完成		
样品 B	404.2	0.502	3804.6	200.1	0.2	3804.6
样品 C	600	0.403	3804.6	500.1	0.336	3804.6
样品 D	300.1	0.303	3804.6	300.4	0.301	3804.6

[0218] 速率数据

[0219] 通过计算每个时间点的MeOH/DMT摩尔比来评价反应进行的速率,并示于表3中。较高的值表示使用更多的甲醇来产生一摩尔DMT,因此是不太希望的。所用甲醇的量由甲醇加入速率和甲醇喷射通过反应器的时间计算(表2)。通过称量接收罐中的产物并使用气相色谱和液相色谱定量产物中DMT的浓度来计算产生的DMT的量。

[0220] 表3。基于消耗的甲醇与产生的DMT的摩尔比的速率数据

样品	经过时间 (小时)							
	8	16	24	32	40	48	56	64
[0221] 对照 rPET	10.21	5.85	6.23	5.57	6.05	5.20	5.38	5.85
样品 A	9.22	6.05	7.12	5.82	5.97	6.55	5.40	5.27
rPET 中 15 wt%	8.37	5.10	5.68	5.57	4.69	5.26	5.38	4.59
的样品 B								
rPET 中 25 wt% 的样品 B	8.62	4.41	5.06	5.75	5.80	4.50	5.63	5.66
[0222] rPET 中 67 wt% 的样品 B	9.72	6.19	11.53	6.05	6.38	7.73	7.12	--
样品 B	16.46	8.03	9.62	9.03	10.59	11.42	13.41	12.34
样品 C	10.62	6.07	6.57	5.84	6.42	6.33	6.74	8.29
样品 D	25.30	16.40	18.80	19.11	26.69	30.18	33.27	32.62

[0223] 表3中的速率数据在图2和3中以图表形式示出。MeOH/DMT用作反应速率的替代品,其中MeOH/DMT的较低值表示生产一摩尔DMT需要较少摩尔MeOH。

[0224] 如图2所示,原料中较高的PET含量与较低的MeOH/DMT值相关联。对于一些原料,特别是含有消费后地毯纤维的那些原料,由于制备样品的方式,较低的PET含量与较高的灰分含量有关,这与较高的MeOH/DMT值相关联。例如,当比较三种消费后样品(B、C和D)时,样品D具有最低的PET%(76.5wt%)和最高的灰分%(6.92wt%)并在最高的MeOH/DMT值下进行。样品B具有中间水平的PET%和灰分(分别为89.7wt%和4.4wt%),并以中间MeOH/DMT速率进行。样品C具有最高的PET(94.2wt%)和最低的灰分(1.9wt%),并在最低的MeOH/DMT值下进行。具有较高灰分含量的原料也倾向于随着时间显示速率的降低,因为无机内容物用非活性材料填充反应器。

[0225] 样品A,即工业后地毯纤维样品,具有最低水平的灰分(0.18wt%)和最高的PET(100.7wt%)。该原料具有与对照样品非常相似的PET%和灰分%,因此具有非常相似的速率。

[0226] 图4和5是分别比较对照和A-D样品的MeOH/DMT中值与原料特性PET%和Ash%的图。从这些图中可以看出,令人惊奇的是,MeOH/DMT值不是PET%或Ash%的线性函数。使用24-64小时的经过时间点的结果(省略8和16小时的经过时间点)计算MeOH/DMT中值。早期的时间点,8和16小时,经常显示由于反应中缺乏平衡而产生的噪音。

[0227] 图3显示对照样品、样品B和两种样品的各种混合物的速率数据。图2中观察到的趋势延续到图3。

[0228] 此外,如图3中所见,稀释至15%的样品令人惊讶地与稀释至25%的样品表现大致相同。这些结果表明对地毯纤维原料中PET%的非线性响应。另外,令人惊奇地发现,一般可从含有以上列出的所有杂质的地毯纤维样品中获得纯DMT。

[0229] 纯化的DMT

[0230] 如上所述,在各地毯样品的DMT在接受烧瓶中从反应物中分离出来后,通过结晶、过滤和蒸馏进行纯化。蒸馏后DMT中的杂质列于表4。DMT的总分析是用气相色谱测定的,存在的金属是用X-射线荧光检测的。一些样品以来自蒸馏的两次分馏收集的。

[0231] 为了比较,将新鲜的、商业生产的DMT(标记为蒸馏的DMT)以与甲醇分解原料相同的方式再蒸馏。蒸馏后的杂质也列于表4中。

[0232] 在表4中,MHET是对苯二甲酸甲基羟乙酯,MHT是对苯二甲酸单羟乙酯,BHET是双(羟基乙基)对苯二甲酸酯,DMI是间苯二甲酸二甲酯。

[0233] 表4.纯化的DMT

样品	气相色谱分析 (wt%)						
	MHET	MHT	BHET	DMI	水	DMT	未知
对照——蒸馏的 DMT, 分馏#1	0	0	0.02	0	0.74	99.95	0.08
[0234] 对照——蒸馏的 DMT, 分馏#2	0	0	0.03	0	0.8	99.36	0
对照样品, 分馏#1	0	0	0	0	0.31	97.02	2.05
对照样品, 分馏#2	0	0	0	0	0.77	96.94	0.48
样品 A, 分馏#1	0	0	0	0.1	0.95	98.77	0.13
样品 A, 分馏#2	0	0	0	0.08	0.81	100.43	0.09
样品 B, 分馏#1	0	0	0	0	1.09	100.94	0.1
[0235] 样品 B, 分馏#2	0	0	0	0	0.8	101.11	0.04

[0236] 表4.续

样品	X 射线荧光 (ppm)				
	Ti	Si	Sb	Cl	Br
对照——蒸馏的 DMT, 分馏#1	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
对照——蒸馏的 DMT, 分馏#2	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
对照样品, 分馏#1	1.8	BDL	BDL	9.6	BDL
对照样品, 分馏#2	2.1	BDL	BDL	11	BDL
样品 A, 分馏#1	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
样品 A, 分馏#2	BDL	BDL	BDL	BDL	BDL
样品 B, 分馏#1	2.4	BDL	BDL	0.5	1.8
样品 B, 分馏#2	1.6	BDL	BDL	13	BDL

[0238] BDL = 低于检测极限

[0239] 实例3

[0240] 共聚酯合成

[0241] 通过合成含有2,2,4,4-四甲基-1,3-环丁烯二醇 (TMCD) 和1,4-环己烷二甲醇 (CHDM) 的无定形共聚酯, 筛选实例2的一些纯化的、回收的DMT (rDMT), 以适合用于共聚酯生产。所有共聚酯都是使用来自上述间歇式蒸馏的第二馏分生产的。将rDMT (77.68g)、CHDM (38.05g) 和TMCD/MeOH溶液 (35wt % TMCD, 67.11g溶液) 称重到500mL单颈烧瓶中。向单体中加入在正丁醇中的含有磷化合物和锡化合物的催化剂溶液, 以达到125ppm Sn和8ppm P的最终催化剂浓度。烧瓶配备电动搅拌系统、侧臂冷凝器、冷凝物接收烧瓶、干冰-丙酮收集器和歧管, 以实现惰性 (N₂) 和真空气氛。通过将烧瓶降低到与加热套接触的熔融金属浴中来实现烧瓶的加热。使用自动化程序控制整个反应过程中的温度、压力和搅拌速率。

[0242] 在N₂和大气压下, 将烧瓶从220°C逐渐加热至245°C 25分钟, 然后保持245°C 40分钟。然后将压力降低到250托, 并将压力在18分钟内升高到265°C。然后将压力降低到1.5托, 并将温度在8分钟内升高到277°C, 然后在这些条件下保持37分钟。在终止该顺序后, 将烧瓶返回到大气条件, 并取出聚合物用于分析。

[0243] 测量所得共聚酯的特性并记录在表5中。

[0244] 表5. 聚合物特性

共聚酯特性	DMT 源			
	对照—— 蒸馏的 DMT	rPET 对照 样品	样品 A	样品 B
[0245] 固有粘度 (dL/g)	0.65	0.64	0.64	0.65
甲基端(%)	1.55	2.03	1.95	1.92
羧端基 (meq/kg)	3.00	3.73	3.46	3.6
基础黄度(PLQ)	1.136	1.314	1.720	1.077
雾度 (%, PLQ)	1.51	2.02	4.22	2.9

[0246] 在表5中,rPET对照、样品A(工业后地毯纤维)和样品B(消费后地毯纤维)聚合物通过实验室甲醇分解和纯化生产的rDMT合成。如上所述,蒸馏的DMT对照物是新鲜的、商业生产的DMT,它已经以与甲醇分解原料相同的方式再蒸馏过。

[0247] 如表5所示,所有的聚合物具有相似的IV和端基组成,表明通过甲醇分解产生的rDMT样品具有足够高的纯度以产生商业级共聚酯。测量基础黄度和雾度,因为通常不可测量的低浓度杂质会引起质量问题,所以这些值是rDMT制备高质量共聚酯的能力的指标。rPET对照聚合物和样品A和B聚合物都在蒸馏的DMT对照聚合物的合理范围内,因此通过废PET地毯纤维的甲醇分解获得的rDMT可以被考虑用于高品质共聚酯的商业生产。

[0248] 已经特别参考本发明的具体实施例详细描述了本发明,但应理解,可以在本发明的精神和范围内进行各种变化和修改。

[0249] 本发明的一个方面是用于化学回收废地毯纤维的混合物,该混合物包含以下的反应产物:

[0250] (a) 一种废地毯纤维组合物,其包含至少75wt%的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)和6wt%或更少的灰分;以及

[0251] (b) 甲醇,

[0252] 其中重量百分比基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0253] 该方面的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至少90wt%、至少95wt%或100wt%的PET。

[0254] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含3wt%或更少、1wt%或更少、0.5wt%或更少、或0wt%的灰分。

[0255] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含大于0至6wt%、大于0至3wt%、大于0至1wt%、或大于0至0.5wt%的灰分。

[0256] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含工业后地毯纤维

维、消费后地毯纤维或其两者。

[0257] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的消费后地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0258] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至少5wt%、至少10wt%、至少15wt%、至少20wt%、至少25wt%、至少30wt%、至少35wt%、至少40wt%、至少45wt%、至少50wt%、至少55wt%、至少60wt%、至少65wt%、至少70wt%、至少75wt%、至少80wt%、至少85wt%或至少90wt%和/或不超过100wt%、不超过99wt%、不超过95wt%、不超过90wt%、不超过85wt%、不超过80wt%、不超过75wt%、不超过70wt%、不超过65wt%、不超过60wt%、不超过55wt%、不超过50wt%、不超过45wt%、不超过40wt%或不超过35wt%的工业后地毯纤维,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0259] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至多10wt%、至多3wt%、或0wt%的间苯二甲酸残余物,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0260] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至多15wt%、至多5wt%、或0wt%的丙二醇残余物,基于废地毯纤维组合物的总重量。

[0261] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含至多5000ppm、至多1500ppm、至多200ppm、至多80ppm或0ppm氮,基于废地毯纤维组合物的总重量。

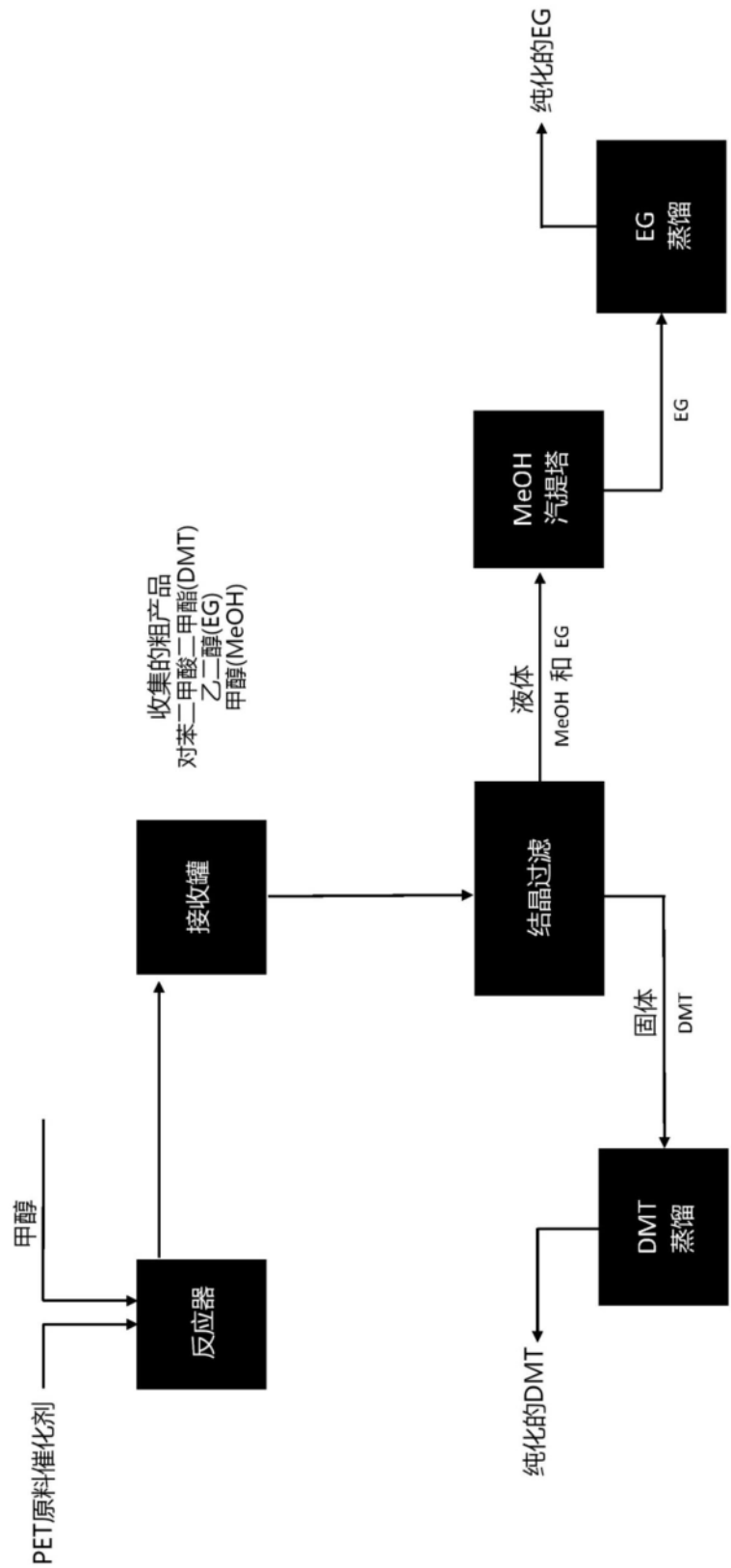
[0262] 该方面和前述实施例的一个实施例是其中废地毯纤维组合物包含致密化的废地毯纤维。

[0263] 该方面和前述实施例的一个实施例还包括酯交换催化剂和可选的酯交换助催化剂。

[0264] 该方面和前述实施例的一个实施例还包含对苯二甲酸二甲酯、低聚物或其两者。

[0265] 该方面和前述实施例的一个实施例还包括一种或多种其它含PET的废产物与甲醇的反应产物。

[0266] 这方面和前述实施例的一个实施例是其中其它含PET的废品包括纺织品、瓶片、回收废物或其组合。



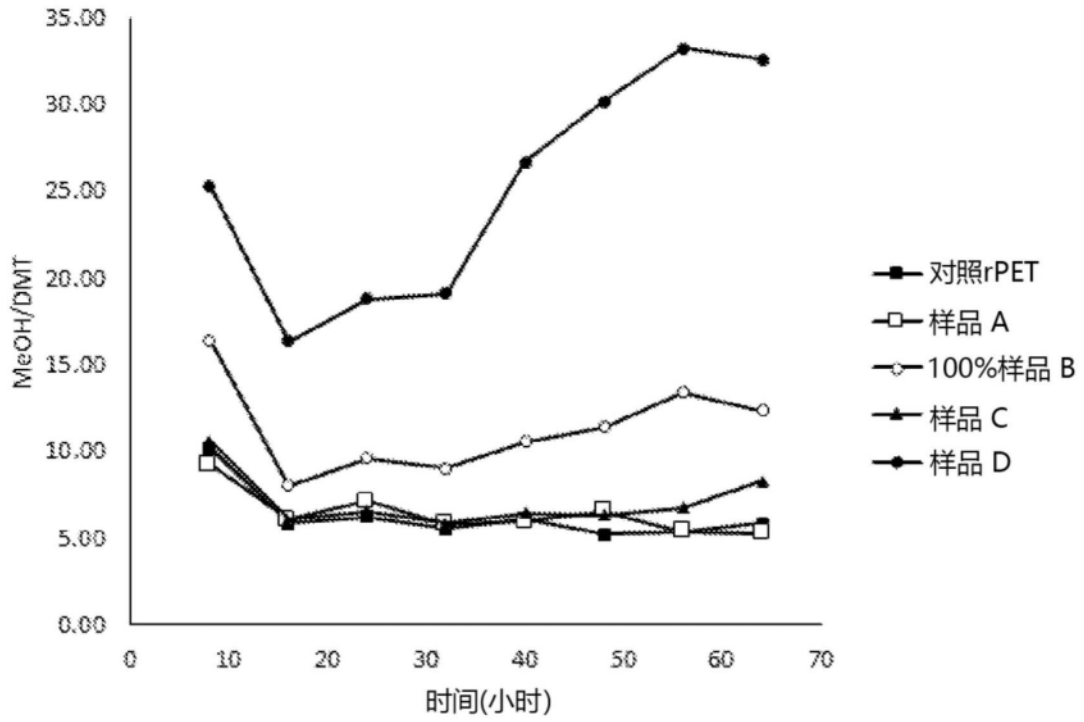


图2

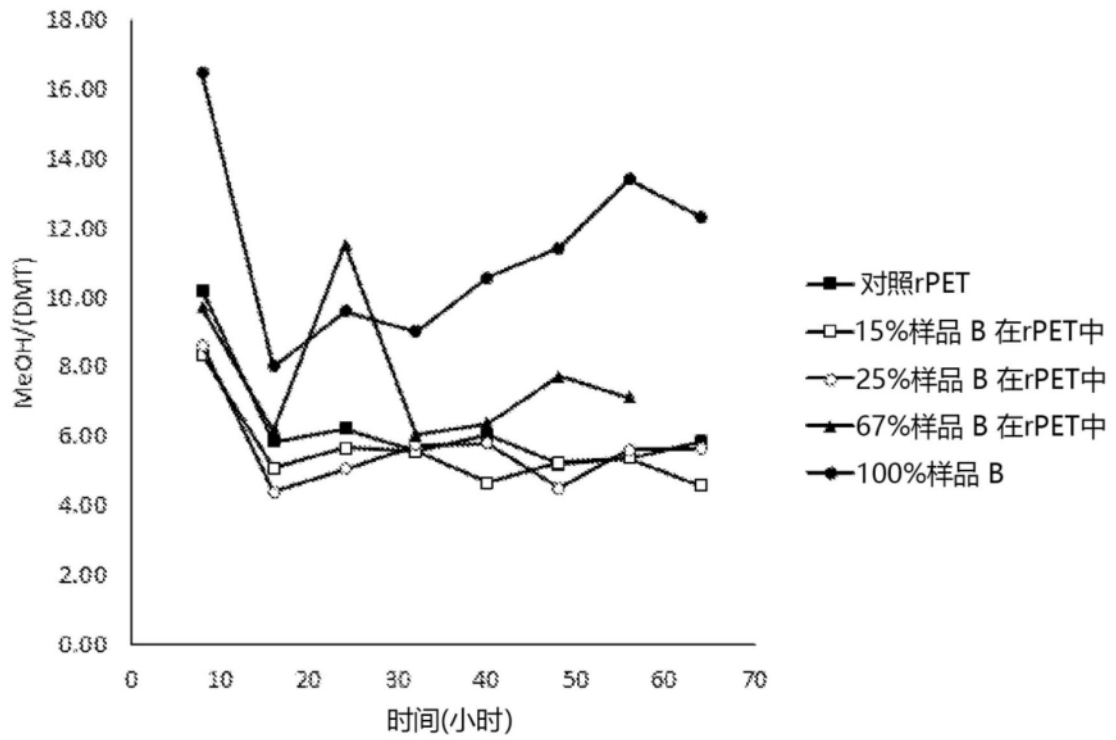


图3

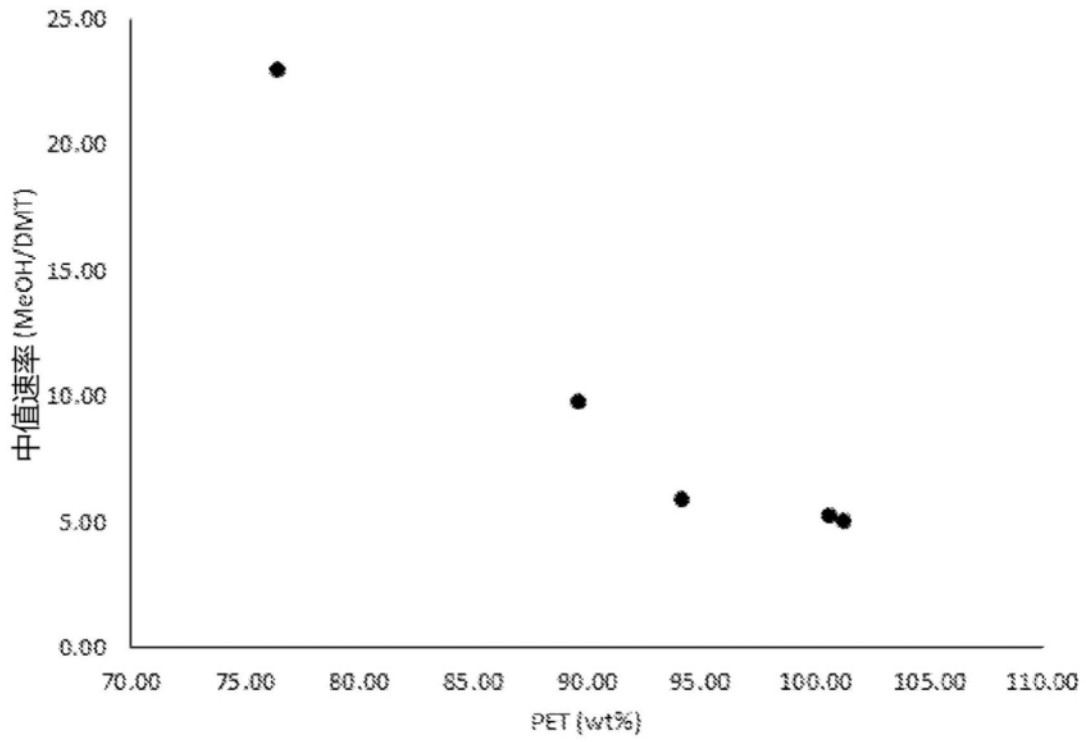


图4

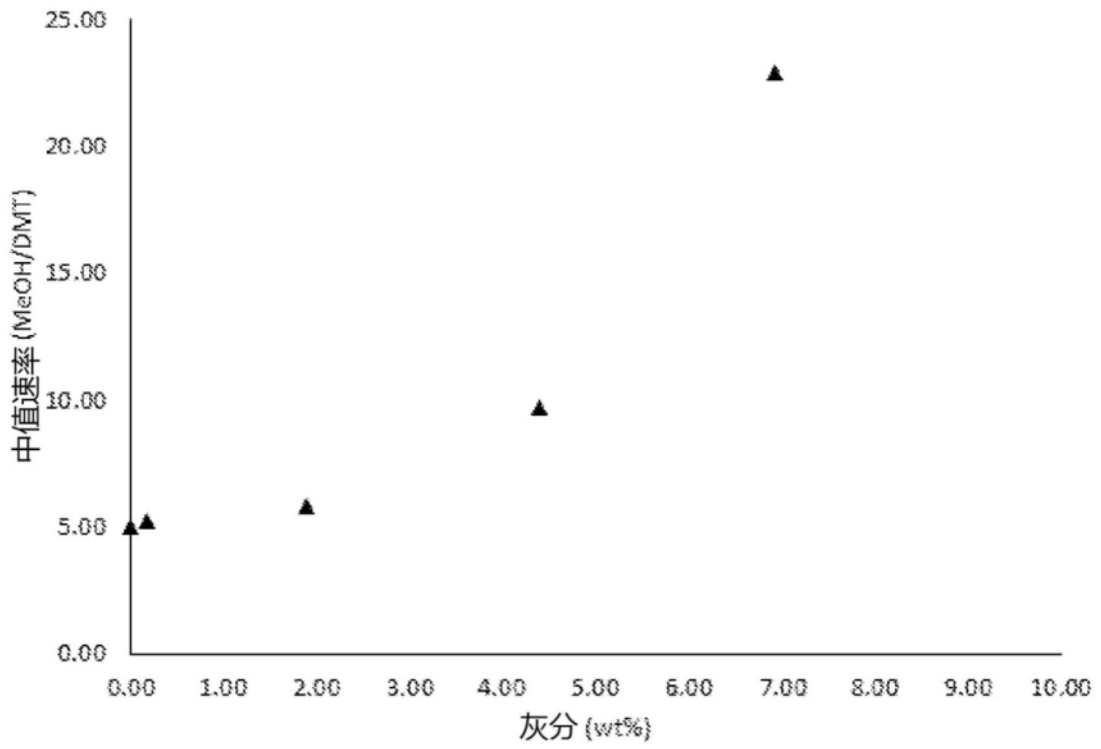


图5