(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号
特許第3782907号
(P3782907)
(45)発行日　平成18年6月7日(2006.6.7)　(24)登録日　平成18年3月17日(2006.3.17)

(51)Int.Cl.		F I		
C07C 67/333	(2006.01)	C07C	67/333	
C07C 69/82	(2006.01)	C07C	69/82	B
C08G 63/89	(2006.01)	C08G	63/89	
C08G 63/91	(2006.01)	C08G	63/91	

請求項の数 5　(全 8 頁)

(21)出願番号　特願平11-226033
(22)出願日　平成11年8月10日(1999.8.10)
(65)公開番号　特開2001-48834(P2001-48834A)
(43)公開日　平成13年2月20日(2001.2.20)
審査請求日　平成14年10月9日(2002.10.9)

(73)特許権者　598059468
株式会社アイエス
東京都港区虎ノ門一丁目１８番１号
(74)代理人　100080609
弁理士　大島　正孝
(72)発明者　稲田　修司
大阪府吹田市藤白台４丁目６番６号
(72)発明者　佐藤　菊智
広島県福山市加茂町中野３丁目６８番地

審査官　井上　千弥子

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物の製造法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルを、遊離のエチレングリコールを含まないビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルを予備分解し、次いで得られた予備分解物とエチレングリコールとを、該予備分解物１重量部当りエチレングリコールを３．０～５．０重量部用いて、反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス‐β‐ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめることを特徴とする芳香族ポリエステルからビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物の製造法。

【請求項２】

予備分解を、ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物が溶融するように加熱して実施する請求項１に記載の方法。

【請求項３】

予備分解を、１５０～２６５℃の温度で実施する請求項１に記載の方法。

【請求項４】

予備分解を、芳香族ポリエステル１重量部に対し、ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を０．１～４．５重量部用いて実施する請求項１に記載の方法。

【請求項５】

予備分解物とエチレングリコールとの反応を、１９０～２６５℃の温度で実施する請求項１に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【０００１】

【発明の属する技術分野】

本発明は、芳香族ポリエステルからビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法に関するものである。さらに詳しくは、結晶化度の高い回収芳香族ポリエステルからさえも効率的にビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造することのできる方法に関するものである。

【０００２】

【従来の技術】

芳香族ポリエステルの特長のひとつは、繊維、フィルム、樹脂など広汎な各種成形品分野に適合するすぐれた性能を有することである。また、該ポリエステルの有する特長の他のひとつは、解重合により原料段階に回帰させることが比較的容易に行えることである。

【０００３】

芳香族ポリエステル、殊にポリエチレンテレフタレートを中心とするテレフタレート系ポリエステルは、上述の如く、各種成形品分野に広く用いられ、その製造方法としては、テレフタル酸とエチレングリコールとの直接エステル化によるか、テレフタル酸の低級アルキルエステル、殊にジメチルテレフタレートとエチレングリコールとのエステル交換反応を経由するかにより、ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを含む中間状態を経たのち、通常はそれをそのまま高温、高真空下に縮合重合を行わせる工程に供する方法が、現在、主として実用に供されている。さらに該芳香族ポリエステルは、解重合によりその原料段階に回帰させ、再度重合させてポリエステルとすることができ、省資源の見地からもすぐれた材料といえる。

【０００４】

テレフタレート系ポリエステルを解重合させるには、従来、基本的に該ポリエステルと過剰量のエチレングリコールを主たる構成成分とする反応系中において解重合反応を行わせるのが通常であった。かかる反応をスムースに遂行するには、該ポリエステルが解重合を受けやすい状態を作り出すことが重要なポイントになる。非晶性のポリエステルを原料とする場合などには、かかる反応は比較的進行しやすいが、、例えばポリエステルの形態が高結晶化度の繊維であるような場合などには、解重合反応が比較的進行しにくいことが多い。また、ポリエステルが樹脂成形品の一種であるボトルの形態を取る場合にも、結晶化の進行しているネック部分などは解重合が進みにくい傾向がある。

【０００５】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の目的は、芳香族ポリエステルからビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法を提供することにある。

本発明の他の目的は、高結晶化状態にある芳香族ポリエステル例えば芳香族ポリエステルからなる回収繊維、繊維層あるいは高結晶化度のネック部分を持つ回収ボトルでさえも効率的に分解できてビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造する方法を提供することにある。

本発明のさらに他の目的および利点は、以下の説明から明らかになろう。

【０００６】

【課題を解決するための手段】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、テレフタル酸を主たるジカルボン酸成分としエチレングリコールを主たるグリコール成分とする芳香族ポリエステルを、遊離のエチレングリコールを含まないビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルを予備分解し、次いで得られた予備分解物とエチレングリコールとを、該予備分解物１重量部当りエチレングリコールを３．０～５．０重量部用いて、反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス‐β‐ヒドロキ

シエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめることを特徴とする芳香族ポリエステルからビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物の製造法によって達成される。

【０００７】

従来、テレフタレート系ポリエステルの解重合反応を行わせるにあたって、該ポリエステルは、系内にペレット状、フレーク状、糸状、塊状など、種々の形態の１種以上で供給される。反応系において、これらの形態をとるポリエステルは徐々に微細化し、遂には、形態を留めなくなる。これに到るまでの時間は、供給されるポリエステルの形態や結晶化度、配向度、反応条件、例えば温度、撹拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動する。かかる反応条件などの設定は、予め最適化を検討することにより、できるだけ望ましい条件を設定できるが、系に供給されるテレフタレート系ポリエステルの形態や結晶状態は、入手するごとに変動することが多く、それによって反応の進行が大きく影響されるため、実際の操業に支障を来たすことが多かった。本発明者は、かかる点に着目し、解重合反応をスムースに進行させる方法につき検討を深めた結果、該テレフタレート系ポリエステルをビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルを予備分解し、次いで得られた予備分解物とエチレングリコールを反応させて予備分解物のテレフタル酸成分をビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に分解せしめる方法が極めて有用であることを突き止め、本発明を完成するに到ったのである。

【０００８】

本発明において、芳香族ポリエステルとは、テレフタル酸を主たる酸成分とし、エチレングリコールを主たるグリコール成分とするものであり、他の成分の１種以上を少割合共重合したものも含まれる。その共重合成分の範囲は、例えば、全体として通常４０モル％以下、殊に３０モル％以下、さらには２０モル％以下である。共重合され得る成分の例としては、ジカルボン酸類としてイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルフォンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ナトリウムスルフォイソフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸；セバチン酸、アジピン酸の如き脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸の如き脂環族ジカルボン酸の如きものを挙げることができる。また、ジオール類としてトリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、シクロヘキサンジメタノール、ビス－β－ヒドロキシエチルビスフェノールＡ、ビス－β－ヒドロキシエトキシジフェニルスルフォン、ビス－β－ヒドロキシエトキシジフェニルエーテル、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコールなどを挙げることができる。また、ヒドロキシカルボン酸類、例えば、ｐ－ヒドロキシエトキシ安息香酸の如きものも例として挙げることができる。さらに、３官能以上の多官能化合物および／または単官能化合物を併用することもポリエステルが線状を保つ範囲において可能である。３官能以上の多官能化合物の例としては、トリメシン酸、グリセリン、ペンタエリスリトールなど、また、単官能化合物の例としては、ジフェニルモノカルボン酸、ジフェニルエーテルモノカルボン酸、フェノキシポリエチレングリコールなどを挙げることができる。これら各種共重合成分はエステルの状態にするなど、機能的誘導体として用いることが可能であり、また、それらは１種または２種以上であり得る。

【０００９】

本発明では、まず芳香族ポリエステルをビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物と加熱して該芳香族ポリエステルを予備分解する。ここに言う低縮合物とは、具体的には、エチレンテレフタレートを繰り返し単位の主構成成分とする低重合度の、通常は混合物となっている化合物を言い、その平均的な重合度は、１以上～１０程度、より好ましくは１以上～６程度、さらに好ましくは１以上～３程度のものである。加熱は、反応系におけるビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物が融解するような温度になるようにするのが好適である。具体的には、１５０～２６５℃程度、より好ましくは２００～２４５℃の温度である。予備分解における芳

香族ポリエステルとビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物との量的な関係は、必要に応じて変動させ得るが、通常、芳香族ポリエステル１重量部当たり、ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を０．１～４．５重量部、殊に０．７～１．２重量部程度用いるのが好適である。予備分解の反応時間は、芳香族ポリエステルをビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物との量的な関係や、前述の如く供給されるポリエステルの形態や結晶化度、配向度、反応条件、例えば温度、攪拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動するのが通常であり、一概には言えないが、好ましくは、０．５～５．０時間、特に好ましくは０．５～１．５時間程度行うのが適当である。該予備分解反応は、常圧下で実施しても良いし、加圧下でも実施可能である。また、反応系からの留出物が反応の進行を阻害しない程度の減圧下での実施も可能である。該予備分解反応に用いられるビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物はフリーの状態のエチレングリコールを含まない。また、該予備分解反応は、芳香族ポリエステルとビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を一挙に合一して反応させることも可能であり、また、一方および／または双方を２回以上に分割して系内に導入して反応させることも可能である。さらに、該予備分解反応に用いるビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物は、該予備分解反応に次いで実施される該予備分解物とエチレングリコールを反応させてビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に得る反応の生成物をその少なくとも一部として用いることも可能であり、好ましい態様である。その場合にも、少割合のエチレングリコールが存在しても、上記の如く許容される。

【００１０】

予備分解に次いで該予備分解物とエチレングリコールを反応させて該予備分解物をビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に分解せしめる反応、すなわち該予備分解物のテレフタル酸成分をビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物に変換せしめる反応が実施される。

【００１１】

この反応は、通常、１９０～２６５℃、より好ましくは２００～２２０℃の温度で実施される。また、その予備分解物１重量部当たり、エチレングリコール３．０～５．０重量部の量比として実施するのが、良好な結果を得るうえで好ましい。また、反応は、一挙にそのような量比にして行うことも可能であり、一方および／または双方を２回以上に分割して行ってもよい。反応時間は、反応条件、例えば温度、攪拌の良し悪しや反応槽の形態などにより変動するし、また、上記の如く分割添加も可能であるので一概には言えないが、好ましくは、１．０～８．０時間、より好ましくは１．５～２．５時間である。該反応は、常圧下で実施してもよいし、加圧下でも実施可能である。また、反応系からの留出物が反応の進行を阻害しない程度の減圧下での実施も可能である。

【００１２】

また、この反応をスムースに行うにあたっては、適当な反応触媒の添加が推奨される。かかる反応触媒の例としては、公知のエステル交換反応触媒、例えば、ナトリウム、マグネシウムのメチラート、ホウ酸亜鉛、酢酸亜鉛に代表されるＺｎ、Ｃｄ、Ｍｎ、Ｃｏ、Ｃａ、Ｂａ等の脂肪酸塩、炭酸塩、金属Ｎａ、Ｍｇ、およびこれらの酸化物等を挙げることができ、これらの使用は１種または２種以上であってよい。そしてその添加量は、通常、原料のテレフタレート系ポリエステルに対して０．０５～３．０重量％程度が好適である。

【００１３】

本発明の上記各反応は、反応釜の中に前述したような量関係の各原料を供給して反応させ、それを取り出すような、いわゆる回分反応方式で実施してもよいし、各原料の供給と取り出しを連続的に行うような、いわゆる連続反応方式を適用してもよく、また、これらを組み合わせて行ってもよい。

【００１４】

本発明者の検討結果によれば、本発明の方法によって得たビス－β－ヒドロキシエチルテ

レフタレートおよび／またはその低縮合物をその製造原料の少なくとも一部として用いて得たポリエステルは、繊維、フィルム、ボトルなどといった各種成形品として何ら問題なく使用可能である。さらに、各種ポリエステル成形物を解重合して実質的にビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートの段階に戻す場合にあって、それは前述の如くエチレングリコールを用いて解重合工程を実施することより、得られた解重合物はエチレングリコールを主溶媒とする溶液として得ることができる。その溶液をそのまま、あるいは適当な濃度に調製したり、必要に応じ、触媒除去などの処置をしたりし、また、カチオン、アニオンを除去する工程を適用したりして高品質化されたビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができる。また、その場合、必要に応じその前、その間、その後の少なくともいずれかにおいて一回以上の脱色工程を経由することにより無色の高品質ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得ることができやすい。

【００１５】

本発明の方法を適用して得たビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートは、その溶液状態のまま、もしくは適当な濃度に調製した溶液の状態として、あるいは再結晶工程を経たり、蒸留工程に供したりして高品質のポリエステルを再度製造するための原料の少なくとも一部として供することが可能である。そのような場合にあって、解重合せんとするポリエステル成形物が、商品形態となっていたりした場合のように他の材料と混在していたり、ごみのような異物と混在しているような状態にあっても、必要に応じ、選別、濾別、などの異物除去工程を適用することによって本発明を支障なく実施することができる。例えば、ポリエステルが繊維状の商品形態をとっていた場合、異種繊維と混在していたり、ポリエステル中に用いられている酸化チタンの如き無機物を含んでいたりする状態、ポリエステルがフィルム状の形態であった場合にポリエチレン、ポリアミドなど各種フィルム材料などと混在したり、ポリエステル中に用いられている各種滑剤などを含んでいたりする状態、ポリエステルがその他の各種成形品、例えばボトルの形態であった場合に、蓋部分やボトム部分に用いられたポリエチレンなどの各種材料とともに破砕されて混在するような状態や、ラベルなどに用いられた紙やプラスチックのような各種材料と混在しているような状態は、むしろ通常にある状態であるが、本発明者の検討結果によれば、液々分離や固液分離など、従来公知の手法を適用し、且つ本発明の方法と、必要に応じ前述したような各種手法を用いることにより、所期の目的を達することが可能となる。

【００１６】

本発明をさらに具体的な態様について説明するために、以下実施例を挙げる。本発明が、これらの例のみに限定されるものではない。

【００１７】

【実施例】

実施例１

使用済みペットボトルの粉砕フレーク７ｋｇと艶消し剤としてのチタンを含有しないポリエチレンテレフタレート短繊維３ｋｇとビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレート１０ｋｇとを２４０リッターの撹拌機付オートクレーブに仕込み、２２０℃、常圧の条件下で１時間加熱・撹拌しペットボトルとポリエチレンテレフタレート短繊維を予備分解してポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。得られたオリゴマー２０ｋｇに対してエチレングリコール４０ｋｇと公知のエステル交換触媒であるナトリウムメチラート０．０７ｋｇを添加して２００℃、常圧の条件下で２時間加熱・撹拌してオリゴマーを解重合した。解重合して得られた溶液中にはポリエチレンテレフタレートの未分解物は目視されず、解重合溶液は透明であった。次いで、この解重合溶液に常温のエチレングリコール８５ｋｇを追加した後、さらに５５℃にまで降温してエチレングリコールを主たる溶媒としビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレーを主たる溶質とする溶液を得た。この溶液を５５℃の温度で全量活性炭による脱色処理をし、さらにカチオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト　ＩＲ１２０－Ｂ）により脱カチオン、続いてアニオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト　ＩＲＡ－４００）により脱アニオンを行った。この脱カチオン・脱アニオンされた溶液を５００リッターの撹拌機付・真空発生装置付オートクレーブに仕込み

、１３５℃、１０,６７０Ｐａ（８０ｍｍＨｇ）の条件で溶液中のエチレングリコール残重量が２０％になるまでエチレングリコールを留去した後、伝熱面積０．５m^2の真空薄膜蒸発機にて、１５０℃、２００Ｐａ（１．５ｍｍＨｇ）の条件でビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートの沸点より低い沸点の物質含有量が５．０重量％になるまで濃縮して粗ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を得た。さらにこの粗ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を伝熱面積０．５m^2の分子蒸留機にかけて、温度２００℃、２４Ｐａ（０．１８ｍｍＨｇ）の条件で７５分かけて分子蒸留し、精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得た。得られた精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートの品質分析値を表１に記す。

【００１８】

【表１】

1. 光学密度	0.059	
2. 酸価 (KOH mg/g)	0.4	
3. ケン化価 (KOH mg/g)	439	
4. 融点 (℃)	112	
5. 白度	L=98.7, a=-0.7, b=1.2	
6. 総カチオン重量 (ppm)	0.76	
7. 総アニオン重量 (ppm)	0	
8. ビス - β - ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)		97.93
9. モノ - β - ヒドロキシエチルテレフタレート (重量%)		1.33
10. オリゴマー (重量%)	0.74	

【００１９】

表１中の光学密度とはビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートの品質評価法であり、着色物含量に比例する量である。１０％メタノール溶液の吸光度を波長３８０ｍμ、セル長１０ｍｍにて測定したものである。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のＬ（明るさ）、ａ（赤色度）、ｂ（黄色度）値で示した。

【００２０】

次いで、得られた精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートの常温粉末５００ｇを１,０００ｃｃの攪拌機付ガラス製重合器に入れ、窒素ガスで十分に置換し、窒素ガス雰囲気下で１３０℃まで加温してビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを溶融した後、予め沸点状態のエチレングリコールに六法晶系の二酸化ゲルマニウムを完全溶解した二酸化ゲルマニウム０．２重量部の液２．７ｇを、重合触媒として窒素ガス雰囲気下で添加し攪拌しながら２０分かけてエチレングリコールの沸点（１９７℃）まで昇温し、さらに、常圧、１９７℃の条件で４５分間加熱、攪拌を行いポリエチレンテレフタレートのオリゴマーを得た。続けて、このオリゴマーを２８０℃、９０Ｐａ（０．７ｍｍＨｇ）の条件で２時間かけて重縮合してポリエチレンテレフタレートを得た。得られたポリエチレンテレフタレートの品質分析値を表２に記す。精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよびポリエチレンテレフタレートのいずれも実用上極めて優れた品質レベルであった。

【００２１】

【表２】

1. 極限粘度 ([η])	0.695
2. ジエチレングリコール (重量%)	1.11
3. カルボキシル末端基 (μeq/g)	9.9
4. 白度	L=83.0, a=-2.2, b=-4.5

【００２２】

表２中の極限粘度はオルソクロロフェノール中３０℃で測定した。また、白度は測色色差計で測定し、ハンター法のＬ（明るさ）、ａ（赤色度）、ｂ（黄色度）値で示した。

【００２３】

比較例１

使用済みペットボトルの粉砕フレーク７ｋｇと艶消し剤としてのチタンを含有しないポリエチレンテレフタレート短繊維３ｋｇとエチレングリコール７２ｋｇとを２４０リッターの撹拌機付オートクレーブに仕込み、公知のエステル交換触媒であるナトリウムメチラート０.０７ｋｇを添加して２００℃、常圧の条件で３時間加熱・撹拌しペットボトルとポリエチレンテレフタレート短繊維を解重合した。解重合して得られた溶液中にはポリエチレンテレフタレートの未分解物が存在し、解重合溶液は白濁していた。この解重合溶液を５５℃にまで降温して５５℃の温度で全量活性炭による脱色処理、さらにカチオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト　ＩＲ１２０－Ｂ）により脱カチオン、続いてアニオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト）により脱アニオンを行ったが、ポリエチレンテレフタレートの未分解物が瞬時にイオン交換樹脂に閉塞し、安定操作が不可能であった。

【００２４】

【発明の効果】

本発明によれば、高結晶化状態にある芳香族ポリエステル例えば芳香族ポリエステルからなる回収繊維、繊維層あるいは高結晶化度のネック部分を持つ回収ボトルでさえも効率的に分解できてビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートおよび／またはその低縮合物を製造することができる。

フロントページの続き

(56)参考文献 米国特許第０３８８４８５０（ＵＳ，Ａ）
米国特許第０４０７８１４３（ＵＳ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C07C 67/333
C07C 67/54
C07C 69/82
C08G 63/89
C08G 63/91
C08J 11/24
CA(STN)
REGISTRY(STN)
WPIDS(STN)