

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第3987724号

(P3987724)

(45) 発行日 平成19年10月10日(2007.10.10)

(24) 登録日 平成19年7月20日(2007.7.20)

(51) Int. Cl.	F I	
C O 7 C 67/56 (2006.01)	C O 7 C 67/56	
C O 7 C 67/28 (2006.01)	C O 7 C 67/28	
C O 7 C 69/82 (2006.01)	C O 7 C 69/82	B
C O 8 J 11/16 (2006.01)	C O 8 J 11/16	
C O 8 J 11/24 (2006.01)	C O 8 J 11/24	
請求項の数 11 (全 12 頁)		

(21) 出願番号	特願2001-523356 (P2001-523356)	(73) 特許権者	502042861
(86) (22) 出願日	平成12年9月5日(2000.9.5)		株式会社ペットリバース
(86) 国際出願番号	PCT/JP2000/006010		神奈川県川崎市川崎区扇町12番2号
(87) 国際公開番号	W02001/019775	(74) 代理人	100080609
(87) 国際公開日	平成13年3月22日(2001.3.22)		弁理士 大島 正孝
審査請求日	平成14年10月9日(2002.10.9)	(72) 発明者	稲田 修司
(31) 優先権主張番号	特願平11-255118		大阪府吹田市藤白台4丁目6番6号
(32) 優先日	平成11年9月9日(1999.9.9)	(72) 発明者	佐藤 菊智
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		広島県福山市加茂町中野3丁目68番地
(31) 優先権主張番号	特願2000-125371 (P2000-125371)		
(32) 優先日	平成12年4月26日(2000.4.26)	審査官	井上 千弥子
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		
(31) 優先権主張番号	特願2000-125372 (P2000-125372)		
(32) 優先日	平成12年4月26日(2000.4.26)		
(33) 優先権主張国	日本国(JP)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 酸化チタンまたはベンガラを含有するポリエステルに加エチレングリコール分解生成物からの酸化チタンまたはベンガラの除去方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

(1) 酸化チタンを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解物である酸化チタンを含むポリエステル分解生成物に、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムおよびベンガラよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を混合せしめて該ポリエステル分解生成物中の酸化チタンを凝集せしめ；次いで(2) 凝集酸化チタンを固液分離に付して除去することを特徴とするポリエステル分解生成物から酸化チタンを除去する方法。

【請求項2】

酸化チタンを含有するポリエステルが、酸化チタンを含有するポリエチレンテレフタレートである請求項1に記載の方法。

【請求項3】

ポリエステル中に含有される酸化チタン1重量部に対して、上記化合物を0.1～5.0重量部使用する請求項1に記載の方法。

【請求項4】

加エチレングリコール分解後のポリエステル分解生成物に、上記化合物を添加したのち、150℃以上の温度で10分以上加熱して酸化チタンを凝集せしめる請求項1に記載の方法。

【請求項5】

ポリエステル分解生成物中に含有される遊離のエチレングリコール量が、分解生成物に

10

20

対し少なくとも 5 重量%である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

(1) ベンガラを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解物であるベンガラを含有するポリエステル分解生成物に酸化チタンを混合せしめて該ポリエステル分解生成物中のベンガラを凝集せしめ；次いで (2) 凝集物を固液分離に付して除去することを特徴とするポリエステル分解生成物からベンガラを除去する方法。

【請求項 7】

ベンガラを含有するポリエステルがベンガラを含有するポリエチレンテレフタレートである請求項 6 に記載の方法。

【請求項 8】

ポリエステル中に含有されるベンガラ 1 重量部に対して、酸化チタンを 5 ～ 10 重量部の割合で使用する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 9】

ポリエステル分解生成物に、酸化チタンを、190 ～ 280℃の温度で 0.5 ～ 5 時間混合せしめる請求項 6 に記載の方法。

【請求項 10】

ポリエステル分解生成物が遊離のエチレングリコールを、該分解生成物に対し少なくとも 5 重量%で含有する請求項 6 に記載の方法。

【請求項 11】

ベンガラを含有するポリエステルがカーボンブラックをさらに含有する請求項 6 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

技術分野

本発明は、酸化チタンまたはベンガラを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解生成物から、それぞれ酸化チタンまたはベンガラを凝集せしめて効率的に除去する方法に関する。

【0002】

従来の技術

現在、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの主たる用途分野はテレフタレート系ポリエステルであり、該テレフタレート系ポリエステルの有する特長のひとつは、繊維、フィルム、樹脂など各種成形品の広汎な分野によく適合する性能を有することである。これら広汎な用途分野のうち、ことに繊維分野を中心に、主として艶消しを目的としてポリマー中に酸化チタンを存在させることが通常行われている。ボトルなどの成形品分野を中心に、ポリマー中にベンガラを存在させることが試験的に行われまた将来商業的に行われようとしている。一方、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】

ポリエステル、こと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、上述のごとく、各種用途に広く用いられ、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、こと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。さらに該テレフタレート系ポリエステルは、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】

しかしながら、回収ポリエステルが酸化チタンを含むポリエステルである場合やベンガラを含むポリエステルである場合には、その含有量および場合によってはその他の添加物の

10

20

30

40

50

種類や含有量が回収ポリエステルごとに変動することが多く、それらが解重合反応後の目的物分離の障害となることが多いため、実際の操業に支障を来たすことが多い。

【0005】

発明の開示

本発明の目的は、酸化チタンを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解生成物から酸化チタンを操作性よくかつ効率的に除去する方法を提供することにある。

【0006】

本発明の他の目的は、酸化チタンを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解生成物から酸化チタンを効率的に除去して酸化チタンを実質的に含有しないポリエステル分解生成物を得る方法を提供することにある。

10

【0007】

本発明のさらに他の目的は、酸化チタンを含有する回収ポリエステルの再利用を可能としかつ容易とするために、その加エチレングリコール分解生成物から酸化チタンを効率的に除去する方法を提供することにある。

【0008】

本発明のさらに他の目的は、ベンガラを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解生成物からベンガラを操作性よくかつ効率的に除去する方法を提供することにある。

【0009】

本発明のさらに他の目的は、ベンガラを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解生成物からベンガラを効率的に除去してベンガラを実質的に含有しないポリエステル分解生成物を得る方法を提供することにある。

20

【0010】

本発明のさらに他の目的は、ベンガラを含有する回収ポリエステルの再利用を可能としかつ容易とするために、その加エチレングリコール分解生成物からベンガラを効率的に除去する方法を提供することにある。

【0011】

本発明のさらに他の目的は、ベンガラを含有するポリエステルがカーボンブラックをさらに含有するものであっても、ベンガラを操作性よくかつ効率的に除去する方法を提供することにある。

【0012】

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る。

30

【0013】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第1に、

(1) 酸化チタンを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解物である酸化チタンを含むポリエステル分解生成物に、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムおよびベンガラよりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物（以下特定化合物ということがある）を混合せしめて該ポリエステル分解生成物中の酸化チタンを凝集せしめ；次いで(2) 凝集酸化チタンを固液分離に付して除去することを特徴とするポリエステル分解生成物から酸化チタンを除去する方法（以下、第1本発明方法という）によって達成される。

40

【0014】

本発明によれば、本発明の上記目的および利点は、第2に、

(1) ベンガラを含有するポリエステルの加エチレングリコール分解物であるベンガラを含むポリエステル分解生成物に酸化チタンを混合せしめて該ポリエステル分解生成物中のベンガラを凝集せしめ；次いで(2) 凝集物を固液分離に付して除去することを特徴とするポリエステル分解生成物からベンガラを除去する方法（以下第2本発明方法という）によって達成される。

【0015】

以下、まず第1本発明方法について説明する。

【0016】

50

本発明において加エチレングリコール分解の対象とするポリエステルは、酸化チタンを含有する。酸化チタンの含有量はポリエステルに対し10重量%以下、好ましくは2重量%以下、さらに好ましくは0.5重量%以下であることができる。

【0017】

また、ポリエステルの種類は限定されないが、主たるジカルボン酸成分が芳香族ジカルボン酸例えばテレフタル酸または2,6-ナフタレンジカルボン酸でありそして主たるグリコール成分がエチレングリコールである芳香族ポリエステルが好ましい。これらのうち、特にエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするテレフタレート系ポリエステルが好ましい。

【0018】

本発明において、テレフタレート系ポリエステルとは、ポリエチレンテレフタレートの主たる構成成分とするものであり、他の構成成分の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、すなわち全酸成分と全グリコール成分の合計を基準にして、好ましくは40モル%以下、より好ましくは30モル%以下、さらに好ましくは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例えばイソフタル酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸、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、ジフェノキシエタレンジカルボン酸、ナトリウムスルfoisイソフタル酸のごとき芳香族ジカルボン酸；セバチン酸、アジピン酸のごとき脂肪族ジカルボン酸；ヘキサヒドロテレフタル酸のごとき脂環族ジカルボン酸のごときものを挙げることができる。また、ジオール類としては、例えば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ホン、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としては、例えば、p-ヒドロキシエトキシフェニルカルボン酸のごと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実質的に線状の性質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。

【0019】

テレフタレート系ポリエステルは、例えばペレット状、フレーク状、糸状、塊状など、種々の形態で使用できる。

【0020】

本発明方法は、まず、酸化チタンを含むポリエステルの加エチレングリコール分解物が準備される。加エチレングリコール分解はそれ自体公知の反応条件下で実施することができる。酸化チタンを含むポリエステル100重量部に対しエチレングリコールを300～500重量部の割合で使用するのが好ましい。反応温度は200～220℃が好ましく、反応は2.5～5.0時間実施することができる。反応には、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、酢酸亜鉛などに代表される亜鉛、カドミウム、マンガン、コバルト、カルシウム、バリウム等の脂肪酸塩、炭酸塩、金属ナトリウム、マグネシウムおよびこれらの酸化物等を挙げることができる。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。

【0021】

本発明方法の第1工程では、上記加エチレングリコール分解物に、上記特定化合物を混合せしめて酸化チタンを凝集させる。具体的な実施態様は、(i)酸化チタンを含有するポ

10

20

30

40

50

リエステルの加エチレングリコール分解を実施する前に該ポリエステルと特定化合物を一緒にし、次いで加エチレングリコール分解反応に付して混合する方法、(ii) 該ポリエステルを加エチレングリコール分解に付し、加エチレングリコール分解が完了する前の反応途中で特定化合物を反応系中に添加して混合する方法あるいは (iii) 該ポリエステルの加エチレングリコール分解が完了したのち得られた分解生成物に対して特定化合物を添加して混合する方法が挙げられる。これらの実施態様は2種以上を併用することも可能である。また、これらの実施は加エチレングリコール分解反応に支障をきたさない範囲で加圧下、常圧下、減圧下のいずれの条件下にも実施可能である。

【0022】

上記(i)および(ii)の方法では、加エチレングリコール分解反応が特定化合物の存在下で実施される。従って得られるポリエステル分解生成物中に特定化合物が均一に混合され、この場合酸化チタンは得られるポリエステル分解生成物を冷却するだけで凝集せしめることができる。

10

【0023】

上記(iii)の方法では、加エチレングリコール分解反応は特定化合物の非存在下を実施され、特定化合物は加エチレングリコール分解が完了したのちに添加される。この場合、特定化合物を添加したのち、好ましくは150℃以上の温度で10分間以上加熱することにより、酸化チタンを効果的に凝集せしめることができる。

【0024】

なお、上記の加エチレングリコール分解の方法には、(1) ポリエステル自体に過剰のエチレングリコールを加えて分解する方法と、(2) ポリエステルをビスー(β-ヒドロキシエチル)テレフタレートおよび／またはポリエステル低縮合物と加熱してポリエステルを予備分解し、得られた予備分解物に過剰のエチレングリコールを加えて分解する方法のいずれの方法であってもよい。

20

【0025】

上記(i)、(ii)および(iii)の方法において、特定化合物は1回であるいは2回以上の複数回に分けて、時期をずらして添加することができる。これら方法のうち、上記(i)の方法がとりわけ好ましい。

【0026】

上記特定化合物としては、酸化カルシウム、炭酸カルシウム、水酸化カルシウムまたはベンガラが用いられる。これらの特定化合物は1種または2種以上で用いることができる。

30

【0027】

上記のベンガラとしては、通常、着色剤としてよく用いられているものが、支障なく使用できる。

【0028】

これらの特定化合物はエチレングリコール中のスラリーとして添加するのが好ましい。

【0029】

かかる特定化合物は、分解対象のポリエステル中に含有される酸化チタン1重量部に対し、0.1～5.0重量部が好ましく、0.5～2.5重量部がさらに好ましく、0.8～1.5重量部が特に好ましい。

40

【0030】

かかる特定化合物の添加が酸化チタンの凝集に大きな効果を発揮する理由については詳らかではないが、これらの特定化合物は酸化チタンと何等かの化学反応を起こしているとも考えられる。

【0031】

本発明で用いられる上記特定化合物はエチレングリコールに比較的難溶性である。塩化カルシウム、酢酸カルシウムのごときエチレングリコールに易溶性のものは使用できない。

【0032】

また、本発明者の検討結果によれば、特定化合物として、広く用いられる硫酸カルシウムを用いた場合は、ジエチレングリコールが増加するという副反応を助長させると同時に、

50

後述の脱アニオン工程における負荷量増加の要因となるので好ましくない。

【0033】

本発明方法の第2工程は、第1工程で得られた、凝集酸化チタンを含むポリエステル分解生成物を固液分離に付して凝集酸化チタンを除去することにより実施される。

【0034】

固液分離はそれ自体公知の方法、例えば濾過、遠心分離等により行うことができる。

【0035】

本発明によれば、実質的に酸化チタンを含まないポリエステル分解生成物例えばビスーβーヒドロキシエチルテレフタレートからなるポリエステル分解生成物が得られる。

【0036】

次に、第2本発明方法について説明する。

【0037】

第2本発明方法には、以下に記載する事項を除いて、上記第1本発明方法における除去の対象である酸化チタンをベンガラと読み替えた説明が適用されるものと理解されるべきである。

【0038】

第1工程の具体的実施態様においては、酸化チタンをポリエステル中に含有する状態で使用する態様すなわちベンガラ含有ポリエステルと酸化チタン含有ポリエステルとを一緒に加エチレングリコール分解に付して混合する方法も本発明の実用的な態様に包含される。また、加エチレングリコール分解反応が酸化チタンの非存在下に実施され、酸化チタンが加エチレングリコール分解が完了したのちに添加される実施態様（前記（iii）の実施態様に相当）の場合、酸化チタンを添加したのち、好ましくは190～280℃の温度で0.5～5時間加熱することにより、ベンガラを効果的に凝集せしめることができる。

【0039】

酸化チタンとしては、例えばアナターゼ型、ルチル型などのいずれの結晶形態のものであってもよい。これらの酸化チタンは1種以上で用いることができる。酸化チタンはエチレングリコール中のスラリーとして添加するのが好ましい。

【0040】

かかる酸化チタンは、分解対象のポリエステル中に含有されるベンガラ1重量部に対し、0.1～10重量部が好ましく、0.2～8.0重量部がさらに好ましく、0.3～5.0重量部が特に好ましい。

【0041】

かかる酸化チタンの添加がベンガラ凝集に大きな効果を発揮する理由については詳らかではないが、酸化チタンはベンガラと何等かの化学的、物理的相互作用を起こしているものと考えられる。

【0042】

本発明で用いられる酸化チタンはエチレングリコールに難溶性である。チタニウムブトキシドのごときエチレングリコールに易溶性のものは使用できない。

【0043】

本発明、ポリエステルがベンガラ他に、カーボンブラックをも含有する場合であっても、ほぼ同様に実施し得る。この場合、カーボンブラックもベンガラとともに酸化チタンと凝集物を形成する。

【0044】

本発明方法の第2工程は、第1工程で得られた、凝集酸化チタンを含むポリエステル分解生成物を固液分離に付して凝集物を除去することにより実施される。

【0045】

固液分離はそれ自体公知の方法、例えば濾過、遠心分離等により行うことができる。

【0046】

本発明によれば、固液分離後に、実質的にベンガラおよび場合によりカーボンブラックも含まないポリエステル分解生成物例えばビスーβーヒドロキシエチルテレフタレートから

10

20

30

40

50

なるポリエステル分解生成物が得られる。

【0047】

以下、第1本発明方法および第2本発明方法に共通の説明を記載する。

【0048】

本発明で得られたポリエステル分解生成物は、好ましくは次いで脱アニオンおよび脱カチオン工程に付される。すなわち、ポリエステル分解生成物は、好ましくは固形分濃度5～80重量%においてカチオン交換体およびアニオン交換体と接触せしめられ、イオン含量を50ppm以下程度にまで減少される。

【0049】

カチオン交換体およびアニオン交換体としては例えば粒子状、鎖状、繊維状あるいは無定型状であることができる。例えば粒子状のイオン交換体にあつてはこれをカラムに充填し、充填したカラム中に溶液組成物を通過させることにより両者を接触させることができる。

【0050】

カチオン交換体としては陽イオン交換樹脂が好ましく、アニオン交換体としては陰イオン交換樹脂が好ましい。

【0051】

陽イオン交換樹脂としては、陽イオン交換官能基として、例えば $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{N}(\text{CH}_2\text{COOH})_2$ 等を持つものを好適なものとして挙げることができる。これらの陽イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSKシリーズ、PKシリーズ、WKシリーズ、アンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRシリーズ、IRCシリーズとして市販されているものを用いることができる。これらの市販品は通常イオン交換官能基が例えばナトリウム塩等の塩として安定化されているので、使用に際し通常上記のごとき遊離の酸基に変換される。

【0052】

また陰イオン交換樹脂としては、陰イオン交換官能基として、例えば

【0053】

【化1】



【0054】

等を持つものを挙げることができる。これらの陰イオン交換樹脂としては、例えばダイヤイオン（三菱化学（株）製）のSAシリーズ、PAシリーズ、WAシリーズ、アンバーライト（ロームアンドハースジャパン（株）製）のIRAシリーズ、IRAシー900シリーズ等として市販されているものを用いることができる。これらの市販品は通常イオン交換官能基が水酸化イオン（ OH^- ）ではなくハロゲンアニオンを持つものとして安定化されているので、使用に際し通常上記のごとき水酸基アニオンを持つものに変換される。

【0055】

また陰イオン交換樹脂としてはゲル型では亀裂タイプと無亀裂タイプのものがあるが、無亀裂タイプの方がビスーβーヒドロキシエチルテレフタレート（BET）の吸着量が少なく、より好ましい。

【0056】

さらに、ゲル型に比べ物理的耐久性に優れ、交換吸着速度の大きいイオン交換樹脂である多孔体いわゆるMR型（マイクロポラス型）を使用することもできる。

【0057】

カチオン交換体とアニオン交換体とはいずれか一方のみを使用することができ、また両者

を使用することもできる。例えば不純物としてカチオンとアニオンを含む溶液組成物が一方のイオンのみを他方のイオンに比べて非常に多い重量で含有し、他方のイオンの含有量が問題とならない程度であるときには、該一方のイオンを除去するためのイオン交換体のみを使用することができる。

【0058】

通常、好ましくはカチオン交換体とアニオン交換体の両者が使用される。その場合、溶液組成物はカチオン交換体とアニオン交換体とに同時にあるいは逐次的に接触せしめることができる。例えば、カチオン交換樹脂とアニオン交換樹脂の混合物と溶液組成物を接触させれば同時であり、カチオン交換樹脂の充填したカラムとアニオン交換樹脂を充填したカラムに順次接触させれば逐次的である。まず、カチオン交換体と接触せしめ次いでアニオン交換体と接触せしめる逐次的接触法が好ましい。

10

【0059】

カチオン交換体およびアニオン交換体と溶液組成物の接触は、溶媒中からビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの結晶が析出せず、かつイオン交換樹脂の最高使用温度以下であることが必要であり、好ましくは20～120℃の温度で、より好ましくは30～70℃の温度で実施される。

【0060】

接触は、常圧下、減圧下および加圧下で実施することができる。いうまでもなく、接触は溶液組成物が溶液状態を維持する濃度、温度、圧力等の条件下で実施される。

【0061】

20

本発明では、イオン交換体と接触したのち、ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートに対し不純物としてのカチオンを50ppm以下程度でしか含有しない、イオン含有量の少ないビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートが得られる。

【0062】

本発明者の検討結果によれば、本発明の方法を適用することによって得たビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレート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することが可能である。

【0063】

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、それは通常、前述のごとく過剰量の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ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートの液状組成物として得ることができ、その組成物をそのまま、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高品質のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを容易に得ることができやすい。

30

【0064】

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。そのような具体的な例を挙げれば、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、染料や顔料のごとき各種物質を含んでいたりする状況、ポリエステルがフィルム状の形態であった場合に他種フィルム材料と混在したり、ポリエステル中に用いられている各種滑剤などの各種添加剤を含んでいたりする状況、ポリエステ

40

50

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などに用いられたポリエチレンなどの他種材料とともに破碎されて混在するような状況や、ラベルなどに用いられた紙やプラスチック類のような他種材料と混在しているような状況などは、むしろ通常にある状況であるが、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、かつ本発明の方法と、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、所期の目的を十二分に達することが可能となるのである。

【0065】

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ないことは当然のことである。

【0066】

10

【実施例】

実施例1

(1) 使用済みのポリエステル布団綿（中空タイプ、6デニール×51mm、酸化チタン含有量0.397重量%、極限粘度=0.630のもの）12kgとビスーβーヒドロキシエチルテレフタレート6kgとを150リッターのジャケット付きオートクレーブ（アンカー型攪拌機付）に仕込み、攪拌機の回転数5rpmにて徐々に昇温しポリエステルの予備分解を行い、約30分で225℃の溶融状態のオリゴマーを得た。

【0067】

次いで、得られたオリゴマーにエチレングリコール70kg、ナトリウムメチレート60g、水酸化カルシウム60gを加えて、常圧、エチレングリコールの沸点下で約60分間オリゴマーの解重合を行いポリエチレンテレフタレートの解重合物を得た。

20

【0068】

この解重合物を85℃まで冷却した後、オートクレーブ内に窒素ガスにてゲージ圧力19,600Pa（0.2kg/cm²）の圧力を加えて解重合物を押出し、同時にオートクレーブの抜出し口に設置した10μmのポリプロピレン繊維カートリッジ式フィルターで保温濾過した。得られた解重合物の濾過溶液は目視で十分な透明であり、酸化チタンの沈殿は皆無であった。

【0069】

(2) 次いで、この解重合溶液に常温のエチレングリコール80kgを追加してエチレングリコールを主たる溶媒としビスーβーヒドロキシエチルテレフタレート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、さらにカチオンイオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト IR120-B）により脱カチオン、続いてアニオンイオン交換樹脂（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リッターの攪拌機付・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0.5m²の真空薄膜蒸発機にて、150℃、200Pa（1.5mmHg）の条件でビスーβー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ーβーヒドロキシエチルテレフタレートを含む組成物を得、さらにこの粗ビスーβー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0.5m²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、精製ビスーβーヒドロキシエチルテレフタレートを得た。得られた精製ビスーβー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。次いで、得られた精製ビスーβー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℃まで加温してビスーβーヒドロキシエチルテレフタレートを溶融した後、あらかじめ沸騰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

30

40

50

レンテレフタレートオリゴマーを得た。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。

【0070】

【表1】

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

【0071】

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、着色物含量に比例的とする量である。10%メタノール溶液の吸光度を波長380nm、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。

【0072】

【表2】

表 2

1	極限粘度 ($[\eta]$)	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 ($\mu\text{eq/g}$)	9.9
4	白度	L=83.0, a=-2.2, b=-4.5

【0073】

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。

【0074】

実施例2

実施例1の水酸化カルシウムの代わりに炭酸カルシウム微粉末を用いて実施例1と同じ条件でポリエチレンテレフタレートの解重合物を得た。得られた解重合物の濾過溶液も目視で十分な透明であり、酸化チタンの沈殿は皆無であった。

【0075】

この濾過溶液を原料として実施例1と同じ条件で精製ビス-β-ヒドロキシエチルテレフ

10

20

30

40

50

タレートおよびポリエチレンテレフタレートを生成了が、いずれも実用上極めて優れた品質レベルであった。

【0076】

比較例 1

艶消し剤としての酸化チタン 0.4% を含有する使用済みポリエチレンテレフタレート短繊維 10 kg とエチレングリコール 72 kg とを 240 リッターの攪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 0.07 kg を添加して 200℃、常圧の条件で 3 時間加熱・攪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酸化チタンの凝集物が存在し、解重合溶液は白濁していた。この解重合溶液を 55℃ の温度で全量活性炭による脱色処理、さらにカチオンイオン交換樹脂（オルガノ社製アンバーライト IR120-B）により脱カチオン、続いてアニオンイオン交換樹脂（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、酸化チタンの凝集物がイオン交換樹脂の充填塔に閉塞し、連続的な安定操作が不可能であった。

10

【0077】

実施例 3

ポリエチレンテレフタレート樹脂に顔料グレードのベンガラとカーボンプラックを 2 重量% 添加した着色シートを粉碎したもの 400 g に、2,840 g のエチレングリコールおよび触媒としてナトリウムメチラート 2 g、酸化チタン 8 g を加えて圧力 0.15 MPa、220℃ の温度で 4 L のオートクレーブ中で 3 時間解重合を行った。得られた解重合液を冷却して 55±3℃ に 3 時間保ってオリゴマーの晶析を行い、0.8~1 μm のメンブレンフィルターによって保温濾過を行い、ベンガラ、カーボンプラックおよび酸化チタンの凝集した粗大粒子および晶出したオリゴマーを除いた。次いで脱色、脱イオン処理を行ったのち、-5℃ のブラインで 0~5℃ まで冷却して粗ビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを晶析、分離したのち、結晶を 9.31 KPa (70 Torr)、133℃ で、低沸物を留去したのち、13 Pa (0.1 Torr)、187℃ で分子蒸留を行って純度 99.0%、色相（ハンター値）L=97.0、a=-0.60、b=0.90 のビス-β-ヒドロキシエチルテレフタレートを得た。

20

フロントページの続き

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C07C 67/56

C07C 67/28

C07C 69/82

C08J 11/16

C08J 11/24