



(21) 申請案號：112143821

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 14 日

(51) Int. Cl. :

C08J11/06 (2006.01)

C08J11/16 (2006.01)

C07C29/09 (2006.01)

C07C51/09 (2006.01)

C07C31/20 (2006.01)

C07C63/26 (2006.01)

C08L67/02 (2006.01)

(30) 優先權：2022/11/15 南韓

10-2022-0152963

2023/09/25 南韓

10-2023-0128165

(71) 申請人：南韓商可隆工業股份有限公司 (南韓) KOLON INDUSTRIES, INC. (KR)
南韓

(72) 發明人：慶忠顯 GYOUNG, CHUNG-HYOUN (KR)；李元熙 LEE, WON HEE (KR)；李東
殷 LEE, DONG EUN (KR)；朴日鎬 PARK, IL-HO (KR)

(74) 代理人：葉璟宗；鄭婷文；詹富閔

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：23 項 圖式數：1 共 32 頁

(54) 名稱

對聚酯進行化學機械去聚合的方法，用於使再循環聚酯聚合的組成物以及再循環聚酯

(57) 摘要

提供一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法包括：在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇；以及藉由使用熱量對伸烷基二醇進行蒸發來分離伸烷基二醇。

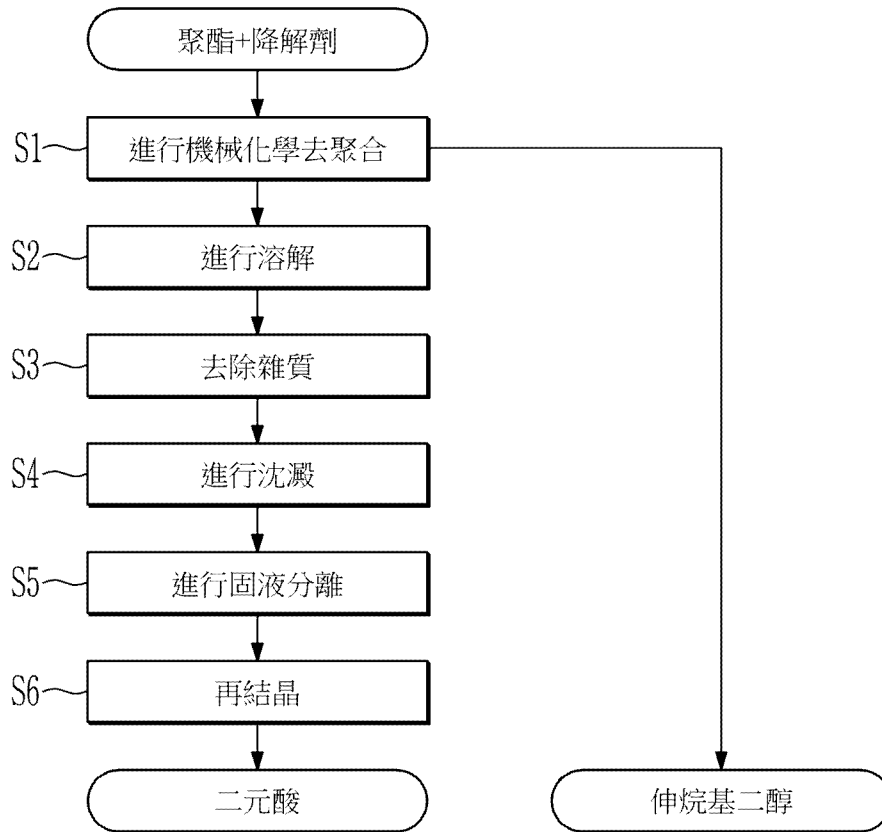
Provided is a method for mechanochemical depolymerizing polyester including pulverizing polyester in the presence of a degradation agent, generating heat, and depolymerizing the polyester into dibasic acid and alkylene glycol, and separating the alkylene glycol by vaporizing it using the heat.

指定代表圖：

符號簡單說明：

S1、S2、S3、S4、

S5、S6: 步驟



【圖1】

【發明摘要】

【中文發明名稱】化學機械去聚合化聚酯方法

【英文發明名稱】METHOD FOR CHEMICAL-MECHANICAL

DEPOLYMERISING POLYESTER

【中文】提供一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法包括：在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇；以及藉由使用熱量對伸烷基二醇進行蒸發來分離伸烷基二醇。

【英文】 Provided is a method for mechanochemical depolymerizing polyester including pulverizing polyester in the presence of a degradation agent, generating heat, and depolymerizing the polyester into dibasic acid and alkylene glycol, and separating the alkylene glycol by vaporizing it using the heat.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

S1、S2、S3、S4、S5、S6:步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】化學機械去聚合化聚酯方法

【英文發明名稱】METHOD FOR CHEMICAL-MECHANICAL

DEPOLYMERISING POLYESTER

【技術領域】

【0001】本揭露是有關於一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法。

【先前技術】

【0002】以聚對苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate，PET）為代表的聚酯具有優異的化學穩定性，且因此用於纖維、織物、衣服、膜、片材、飲料瓶或類似領域。

【0003】隨著聚酯的使用量迅速增加，對用於回收及再利用聚酯廢料的各種方法進行回顧。作為其中一種方法，藉由以下方式來實行所謂的化學再循環方法：對聚酯及類似物的廢料進行去聚合以將其轉化成單體並作為單體回收，並使用所述單體作為原材料將所述單體再聚合成再循環聚酯（例如聚對苯二甲酸乙二醇酯及類似物）。

【0004】可分離再循環聚酯並確保再循環聚酯的品質與作為原材料的原始聚酯的品質沒有太大差異的此種聚酯的化學再循環預期能夠達成資源的再利用。

【0005】將聚酯去聚合成單體有三種主要方法：使用水作為溶劑

的水解法 (hydrolysis method)、使用醇作為溶劑的醇解法 (alcoholysis method) 以及使用二元醇 (glycol) 作為溶劑的醱解法 (glycolysis method)。

【0006】 水解法可為例如藉由使聚對苯二甲酸乙二醇酯融於水進行反應且然後使其與氫氧化銨進行反應來將聚酯分解成對苯二甲酸及乙二醇 (參見專利文獻 1)。此方法的優點在於既不使用二元醇亦不使用醇進行反應，所述反應在高壓條件下進行，且因此需要特殊的高壓反應器。

【0007】 醇解法是例如藉由在醇溶劑中 (若需要，藉由添加觸媒) 對聚酯進行加熱來對聚酯進行去聚合 (參見專利文獻 2 及專利文獻 3)。當藉由使用例如甲醇作為溶劑對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合時，此方法的優點在於藉由去聚合反應直接生成對苯二甲酸二甲酯 (dimethylterephthalate , DMT) (其為一種有用且易於處理的單體)，所述去聚合反應進行得相對快。然而，當使用醇作為溶劑時，醇具有低沸點且需要加壓才能使反應進行 (例如，在超臨界或次臨界甲醇中的反應)，而所述反應需要特殊的高壓反應器。

【0008】 醱解法是藉由在伸烷基二醇溶劑中利用去聚合觸媒 (例如碳酸鈉及類似觸媒) 進行加熱來對聚酯進行去聚合來生成雙 (β-羥烷基) 對苯二甲酸及乙二醇 (專利文獻 4 及專利文獻 5)。舉例而言，當使用乙二醇作為溶劑時，藉由去聚合反應生成雙 (β-羥乙基) 對苯二甲酸 (bis(β-hydroxyethyl) terephthalate , BHET)，且可藉由在酯交換觸媒下向其中添加甲醇施行酯交換反應來回收二甲基對

苯二甲酸 (DMT)。醱解法可在常壓下施行反應，但是需要相對較長的反應時間，需要縮短反應時間，且存在由於長時間加熱使溶劑的二元醇劣化的問題。

【0009】 另外，該些已知的對聚酯進行去聚合的方法需要至少若干個小時的反應時間，且因此在對大量的聚酯廢料進行加工時存在困難，且亦在高溫條件或高壓條件下進行反應，且因此需要能夠承受該些條件的特殊設備。因此，尚未達成商業化。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 (專利文獻 1) 日本專利揭露出版物第 2003-527363 號
(出版日期：2003 年 09 月 16 日)

(專利文獻 2) 日本專利揭露出版物第 1999-100336 號 (出版日期：1999 年 04 月 13 日)

(專利文獻 3) 日本專利揭露出版物第 2003-300916 號 (出版日期：2003 年 10 月 21 日)

(專利文獻 4) 日本專利揭露出版物第 2002-167468 號 (出版日期：2002 年 06 月 11 日)

(專利文獻 5) 日本專利揭露出版物第 2004-300115 號 (出版日期：2004 年 10 月 28 日)

【發明內容】

【0011】 [技術問題]

【0012】 本揭露的一個態樣可提供一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法可縮短製程且減少熱能以確保環境優勢並降低製造成本。

【0013】 本揭露的另一態樣可提供一種用於使根據對聚酯進行機械化學去聚合的方法再循環的聚酯聚合的組成物。

【0014】 本揭露的又一態樣可提供藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得及藉由使用二元酸及伸烷基二醇製備的再循環聚酯。

【0015】 [技術解決方案]

【0016】 根據一個態樣，對聚酯進行機械化學去聚合的方法包括：在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇；以及藉由使用熱量對伸烷基二醇進行蒸發來分離伸烷基二醇。

【0017】 可在包含旋轉盤的粉碎反應器（pulverizing reactor）中實行去聚合。

【0018】 粉碎反應器可更包括附接至盤的刀片。

【0019】 粉碎反應器可更包括位於內壁上的擋板（baffle）。

【0020】 粉碎反應器可更包括用於排出經蒸發的伸烷基二醇的出口。

【0021】 熱量可包括藉由對聚酯進行粉碎而產生的粉碎熱量、藉由聚酯與粉碎反應器的摩擦而產生的摩擦熱量或以上兩種熱量。

【0022】 去聚合可為一種無需添加溶劑進行的無溶劑反應（solvent-free reaction）。

【0023】除了上述熱量之外，可在不自外部施加額外熱量的情況下實行去聚合。

【0024】對聚酯進行機械化學去聚合的方法可不更包括在去聚合之前或之後對聚酯進行粉碎、壓碎或切割的製程。

【0025】可藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘對盤進行旋轉來實行去聚合。

【0026】粉碎反應器的內部溫度由於熱量而可為 130°C 至 300°C。

【0027】可實行去聚合達 5 分鐘與 120 分鐘。

【0028】降解劑可包括鹼、酸、其鹽、一元醇、多元醇或其混合物。

【0029】鹼可包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨或其混合物。

【0030】酸可包括鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸 (HClO) 或其混合物。

【0031】鹽可包括碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽、甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物。

【0032】一元醇可包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物。

【0033】多元醇可包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。

【0034】降解劑可為固態或水溶液。

【0035】在聚酯中每 1.0 莫耳的二元酸可以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳添加降解劑。

【0036】 在對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，可將伸烷基二醇分離且可以固相鹽的形式獲得剩餘的二元酸。

【0037】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可更包括自固相二元酸鹽中額外分離出剩餘的伸烷基二醇。

【0038】 在對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，將所獲得的固相二元酸鹽溶解於水中，利用酸將二元酸鹽的水溶液中中和，以沈澱二元酸晶體，且藉由固液分離將二元酸晶體與所沈澱的產物分離。

【0039】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可自二元酸鹽的水溶液中去除雜質。

【0040】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可使二元酸晶體再結晶。

【0041】 根據另一態樣的用於使再循環聚酯聚合的組成物包括：藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【0042】 根據另一態樣的再循環聚酯是使用二元酸及伸烷基二醇生成，所述二元酸及伸烷基二醇藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法而獲得。

【0043】 再循環聚酯的顏色可具有 45 或高於 45 的 L 值。

【0044】 [有利效果]

【0045】 根據本發明態樣的對聚酯進行機械化學去聚合的方法不限於廢料的類型，在將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程之前不需要進行額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製

程)，且不需要大量額外的溶劑或單獨的熱源來進行反應，所述反應利用簡單的裝置配置及低投資成本進行，且亦由於不存在溶劑的處理及廢棄而是環境友好的。

【圖式簡單說明】

【0046】 圖 1 是示出對聚酯進行機械化學去聚合的方法的製程流程圖。

【實施方式】

【0047】 參考以下示例性實施例以及附圖，本揭露的優點及特性以及達成所述優點及特性的方法將變得顯而易見。然而，實施例不應被解釋為限於本文中闡述的實施例。若沒有另外定義，則說明書中的所有用語（包括技術用語及科學用語）可被定義為本領域技術人員通常所理解的含義。除非明確定義，否則在通用詞典中定義的用語可不被理想地或誇大地解釋。

【0048】 另外，除非有相反的明確闡述，否則詞語「包括（comprise）」以及例如「包括（comprises 或 comprising）」等變型將被理解為暗示包括所陳述的元件而並非排除任何其他元件。此外，除非另有說明，否則單數包括複數。

【0049】 圖 1 是示出根據一個態樣的對聚酯進行機械化學去聚合的方法的製程流程圖。參照圖 1，闡述對聚酯進行機械化學去聚合的方法。

【0050】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法是在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎、產生熱量並對聚酯進行去聚合（S1）。

【0051】 聚酯可藉由對二元酸與伸烷基二醇進行聚合來製成，且聚酯可為聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯或藉由對己內酯進行聚合製成的聚己內酯。藉由對該些聚酯進行去聚合，可額外回收二元酸、伸烷基二醇或己內酯作為單體。

【0052】 可藉由對聚酯進行去聚合而獲得的伸烷基二醇可包括例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇及二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、聚四亞甲基二醇、1,4-環己二醇、1,4-苯二醇及類似物。舉例而言，若聚酯是聚對苯二甲酸乙二醇酯，則可回收乙二醇作為伸烷基二醇，且若聚酯是聚對苯二甲酸丁二醇酯，則可回收丁二醇作為單體。

【0053】 可藉由對聚酯進行去聚合而獲得的二元酸可包括例如對苯二甲酸、鄰苯二甲酸（鄰）、間苯二甲酸、二溴間苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、伸苯基二氧基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基酮二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二碳酸、4,4'-二苯基磺酸二碳酸及芳香族二羧酸（例如 2,6-萘二羧酸、偏苯三酸及均苯四酸）。其他二羧酸可包括例如脂肪族環二羧酸（例如六氫對苯二甲酸及六氫間苯二甲酸）以及脂肪族二羧酸（例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一碳

酸（Undecacarbonic acid）及十二烷二羧酸。

【0054】 作為用於聚酯去聚合的原材料，可使用包括聚酯、尤其是廢料的模製品。廢料可為在製造模製品期間產生的殘餘物及缺陷品以及在使用包括聚酯的模製品後產生的廢料。舉例而言，廢料可包括經使用的 PET 瓶、杯子、細繩、包裝袋等、或在其模製期間形成的毛刺及澆口、真空模製後的杯子、切割後的片材、纖維、織物、衣服、膜、片材等。

【0055】 在本文中，在聚酯廢料中，以聚酯廢料的總重量計，聚酯的含量可為 60 重量%至 100 重量%。當聚酯的含量小於 60 重量%時，去聚合製程獲得的輔助原材料的量可能較副反應物及不可再循環的經分離及純化的廢料的量少得多，而此實質上是不經濟的。

【0056】 當使用聚酯廢料作為用於去聚合的原料（feedstock）時，可視需要在去聚合之前對廢料進行洗滌並進行預處理以去除附著於廢料的污染物（例如染料、內含物、土壤或類似物）。

【0057】 另外，由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法同時包括去聚合及粉碎，因此自其回收的聚酯廢料可對其自身進行去聚合或去聚合成相對大的碎片，而作為另外一種選擇，機械切割、粉碎或加工成適當的大小。粉碎可藉由使用已知的合適方式（例如鎚磨機（hammer mill）等）施行，以將聚酯廢料粉碎成具有 2 毫米至 8 毫米的大小的碎片，並將其提供用於去聚合反應。

【0058】 另外，若需要，可將聚酯浸入於溶劑中以提取染料及類似物或分離出較溶劑輕的組分，或者可被風吹走或進行篩選以回收

具有預定大小的組分，提供該些組分用於去聚合反應。

【0059】 然而，如上所述，對聚酯進行機械化學去聚合的方法對聚酯進行粉碎，且同時藉由由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，所述方法既不需要額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製程）來將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程，亦不需要額外的加工（製成薄片、爆米花（popcorn））製程，且使用各種形式的所有廢料作為原料。

【0060】 降解劑可包含鹼、酸、其鹽、一元醇、多元醇或其混合物。另外，如稍後將述，當去聚合反應作為無溶劑反應進行時，可以固態或水溶液狀態添加降解劑。

【0061】 舉例而言，鹼可包括鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物、氨或其混合物。鹼金屬可為一價金屬，例如鋰、鈉、鉀、銣或銿，其中鈉或鉀相對便宜。鹼土金屬可為鈹、鎂、鈣、鋇、鋇或鐳。鹼金屬的氫氧化物可包括氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰。其中，當與乙二醇等結合使用時，氫氧化鈉具有優異的反應速率及反應產率。

【0062】 酸可為有機酸或無機酸，例如鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸（HClO）或其混合物。

【0063】 鹽可包括：無機鹽，例如碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽；有機鹽，例如甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物，且鹽可包括例如碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、磷酸三鈉（水合物）、次氯酸鈉或其混合物。

【0064】 多元醇可包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。在該些多元醇中，可使用具有高沸點及相對反應性的乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇及丙三醇。

【0065】 一元醇可包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物，且可包括多元醇（例如上述二醇及三醇）的烷基醚化合物，例如二乙二醇單甲醚、苯甲醇、2-乙基己醇及類似化合物。

【0066】 由於降解劑與聚酯及染料二者反應，因此以聚酯中的 1.0 莫耳的二元酸計，可以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳的量添加降解劑，且舉例而言，可以 1.5 莫耳至 3.0 莫耳的量添加一價降解劑（例如，氫氧化鈉），且可以 0.75 莫耳至 1.5 莫耳的量添加二價降解劑（例如，碳酸鈣）。

【0067】 舉例而言，當藉由使用氫氧化鈉作為降解劑對苯二甲酸乙二醇酯進行分解時，由於其反應圖式為 $\text{PET (聚對苯二甲酸乙二醇酯)} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{TPA 鹽 (對苯二甲酸二鈉)} + \text{EG (乙二醇)}$ ，因此每 1 莫耳的 TPA 需要 2 莫耳（420 克）的 NaOH 來分解 1 千克的 PET。

【0068】 另外，當聚酯原料是纖維時，在加工期間添加的染料自聚酯纖維的重量的 0.5 重量%至 20 重量%（基於織物的重量（o.w.f.））變化，降解劑的量可為聚酯中包含的二元酸的 2.0 莫耳或大於 2.0 莫耳至 1.0 莫耳，以將染料及聚酯纖維完全分解。

【0069】 由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，且同時藉由使用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，所述反應不需要高壓反應器，因此裝置可被配置為間歇型反應器或連續式反應器。舉例而言，反應器在內部利用氮氣（ N_2 ）進行取代，以抑制向其中添加原材料之後的副反應，使得反應可在整個製程時間期間在氮氣（ N_2 ）氣氛下進行。

【0070】 可在包括能夠粉碎聚酯的設備的粉碎反應器內實行去聚合。舉例而言，粉碎反應器可在底部包括旋轉盤。盤可藉由旋轉對聚酯進行粉碎，使得聚酯與粉碎反應器的內壁可相互磨搓。

【0071】 為了進一步有效地對聚酯進行粉碎，盤可具有附接至表面的刀片（例如以混合器的形式）。另外，粉碎反應器可更包括位於內壁上的擋板，以增加由聚酯與粉碎反應器的內壁之間的摩擦而產生的摩擦熱量。

【0072】 在粉碎反應器內，由聚酯的粉碎產生粉碎熱量，而由聚酯與粉碎反應器的內壁的摩擦產生摩擦熱量。產生的熱使聚酯與降解劑反應，藉此對聚酯進行去聚合。舉例而言，熱量可包括粉碎熱量、摩擦熱量或以上兩種熱量。

【0073】 以此方式，由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，且同時利用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，因此所述反應可作為無溶劑反應進行，而不需要添加大量溶劑，且除了其內部產生的熱量之外亦不需要施加額外的熱量。舉例而言，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在不添加

溶劑（例如水或乙二醇）的情況下應用。

【0074】 另外，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可以簡單的裝置配置及低投資成本應用，不需要單獨的熱控制、不需要添加大量的溶劑來提高反應的均勻性或者不需要單獨的熱源用於進行反應，且亦可達成環境優勢而不需要溶劑的處理或廢棄。此外，二元酸（去聚合產物）可作為呈糊狀、粉末狀或丸狀的形式的鹽獲得，易於以較小的體積儲存及運輸。

【0075】 舉例而言，可藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘、例如 700 轉每分鐘至 2500 轉每分鐘、或 1000 轉每分鐘至 1200 轉每分鐘旋轉盤來實行去聚合。當在去聚合期間盤具有小於 500 轉每分鐘的轉速時，會導致無效粉碎，粉碎及摩擦所產生的熱量可能不足，但當轉速高於 5000 轉每分鐘時，粉碎及摩擦所產生的熱量可能過多。

【0076】 舉例而言，反應器由於產生的熱量可具有 130°C 至 300°C、舉例而言 170°C 至 280°C、或 200°C 至 250°C 的內部溫度。當粉碎反應器的內部溫度低於 130°C 時，去聚合的效率可能變差，但是當內部溫度高於 300°C 時，可能會出現去聚合的副反應物。

【0077】 可實行去聚合達 5 分鐘至 120 分鐘、5 分鐘至 60 分鐘或 10 分鐘至 40 分鐘。去聚合反應時間可在 120 分鐘的範圍內增加，當包括聚酯的染料的雜質具有較高的濃度時，以較大的量對聚酯進行加工，且粉碎反應器具有較低的內部溫度。

【0078】 另一方面，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可藉由利

用去聚合期間產生的熱量將伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇。

【0079】 用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可藉由在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎並藉由使用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合而作為無溶劑反應進行，且由於粉碎反應器的內部溫度可藉由粉碎熱量及/或摩擦熱量達到最高 300°C，因此可藉由在去聚合期間將由此產生的伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇。

【0080】 然而，本發明不限於此，但是為了藉由將伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇，可自外部供應額外的熱量。換言之，聚酯的去聚合可藉由粉碎反應器內部產生的粉碎熱量及摩擦熱量充分地施行，但是粉碎熱量及摩擦熱量可能不足以確保伸烷基二醇的氣化。在本文中，可自外部供應額外的熱量。

【0081】 相反，傳統的鹼水解去聚合方法是在反應器中在高溫下藉由添加大量的去聚合溶劑對聚酯進行去聚合。在本文中，需要自在去聚合期間獲得的去聚合產物中分離液相的伸烷基二醇及固相的二元酸鹽的單獨製程。另外，將去聚合溶劑及聚酯加熱至反應溫度，而此會消耗大量能量。此外，經使用的去聚合溶劑可與將被再利用的產物分離，但是此可藉由單獨的純化製程來控制，而此會帶來大量成本。另外，可依據所使用的去聚合溶劑的類型添加副反應材料，而此可能帶來關於控制由此產生雜質的問題。

【0082】 以伸烷基二醇的總重量計，用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在去聚合製程期間回收大於或等於 0 重量%或者小

於或等於 100 重量% (例如 30 重量%至 95 重量%、或 50 重量%至 98 重量%) 的量的伸烷基二醇。當在去聚合期間回收 0 重量%的伸烷基二醇時，由於伸烷基二醇與生成的二元酸作為混合物排出，因此需要在溶解前用於將伸烷基二醇分離的單獨製程，但是當回收 100 重量%的伸烷基二醇時，由於伸烷基二醇不與生成的二元酸混合，因此可將二元酸立即溶解以進行下一製程。

【0083】 另外，粉碎反應器可更包括用於排出經氣化的伸烷基二醇的出口。經氣化的伸烷基二醇可處於常壓條件下，且因此藉由向其中注入氮氣 (N_2) 以在冷凝器中利用氣流對其進行液化來回收。

【0084】 去聚合反應之後，可以固體鹽的形式獲得分離伸烷基二醇之後剩餘的二元酸。

【0085】 然而，端視粉碎反應器的盤的轉速而定，伸烷基二醇可能根本沒有被回收或者其一部分可能被回收，其中去聚合產物可包括二元酸鹽與殘餘伸烷基二醇的混合物。對聚酯進行機械化學去聚合的方法視需要可更包括在自去聚合產物中分離伸烷基二醇及二元酸鹽之後回收伸烷基二醇的製程。舉例而言，在本發明中對自降解劑中分離由去聚合反應生成的伸烷基二醇的方法不進行特別限制，但是可依據目標化合物選擇適當的方法，例如蒸餾濃縮法。可藉由使用例如真空蒸餾連續裝置、真空蒸餾間歇裝置及類似裝置等傳統的蒸餾濃縮裝置來實行蒸餾濃縮。然後，可藉由乾燥製程獲得固相二元酸鹽。

【0086】 另外，依據去聚合期間使用的降解劑的類型，可分為使用

鹼的水解法、使用醇的醇解法及使用二元醇的醣解法，且因此獲得的二元酸的類型亦不同。

【0087】 當使用醣解法來對聚酯進行去聚合時，由此獲得的產物可依據去聚合反應中所使用的降解劑的類型而變化。舉例而言，當使用乙二醇作為用於對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合的降解劑時，可獲得作為單體的雙(β -羥乙基)對苯二甲酸 (BHET)，且當使用丙二醇作為用於去聚合的降解劑時，可主要獲得作為單體的雙(β -羥乙基異丙基)對苯二甲酸 (bis(β -hydroxyethyl isopropyl)terephthalate, BHEPT)。

【0088】 另外，當使用苯甲醇及磷酸三鉀作為降解劑時，由此獲得的低聚物的酯化合物在氯仿及類似溶劑中具有良好的溶解性，且因此可藉由溶劑提取有效地回收。此外，可藉由使用用於過濾、蒸餾或類似用途的裝置來回收二元酸或低聚物的酯化合物。

【0089】 因此而獲得的二元酸或低聚物的酯化合物（例如 BHET）亦可藉由與甲醇的酯交換反應而作為二元酸或低聚物的甲酯（例如 DMT）而被回收。

【0090】 可藉由適當地使用例如在酯交換觸媒（鹼金屬化合物等）下在 65°C 至 85°C 下使去聚合濃縮物與甲醇進行酯交換的已知方法來實行酯交換反應 0.5 小時至 5 小時，並製備其中固體 DMT 分散於甲醇、伸烷基二醇及類似化合物的混合溶液中的懸浮液。另外，可藉由使用固液分離器及類似裝置將包含 DMT 的濾餅分離，且然後藉由蒸餾進行純化，回收經純化的 DMT。

【0091】 另一方面，當使用水解法來對聚酯進行去聚合時，可生成二元酸或二元酸鹽（例如低聚物的二鹼金屬鹽），其中該些產物可依據去聚合反應中所使用的鹼金屬的類型而變化。舉例而言，當使用氫氧化鈉作為降解劑來對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合時，會生成具有乙二醇的對苯二甲酸鈉。

【0092】 其中，二元酸鹽（例如對苯二甲酸鈉）不溶於伸烷基二醇中且形成固體晶體，可藉由過濾方法（例如固液分離）容易地自溶劑中分離出固體晶體。此外，可藉由利用醇（例如甲醇或乙醇）進行洗滌來去除附著於所獲得粉末狀晶體的醇。

【0093】 隨後，可將二元酸鹽的晶體溶解於水中（S2），隨後與酸的混合物進行中和反應以沈澱二元酸（例如對苯二甲酸）（S4）。可藉由使用例如離心（centrifugation）等方法將水與固體液體分離來回收所沈澱的二元酸（S5）。

【0094】 以 1 重量份的二元酸鹽計，在回收製程期間添加的水的量可為 3 重量份至 10 重量份。為了自其中分離二元酸，向其中添加的酸的含量可等於或大於二元鹽中所包含鹼金屬的莫耳含量，其中酸的類型可為具有 pH 為 2 的強酸的無機酸（例如鹽酸、硫酸、磷酸及類似酸，或者為有機酸（例如甲酸、乙酸、草酸及類似酸），其中無機酸、特別是鹽酸或硫酸可適於減少所生成的單體中的雜質。可在 20°C 至 85°C 下實行中和反應，且一般而言在 10 分鐘至 5 小時內完成。

【0095】 另一方面，對聚酯進行機械化學去聚合的方法視需要可

更包括自二元酸的水溶液中去除包含於聚酯模製品或廢料中的雜質（S3）。

【0096】 去除雜質的方式沒有特別限制，但是可包括任何適當的技術及裝置。舉例而言，可藉由使用網或類似物去除除聚酯之外的例如未反應的樹脂等固體（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等）及例如鹼金屬及類似物等不溶解的降解劑。另外，網不能去除染料、填料及類似雜質，可藉由離心分離及藉由吸附劑（例如活性炭及類似物）等進行過濾來去除染料、填料及類似雜質。

【0097】 由於所獲得的二元酸晶體顯示出若干微米至數百微米的顆粒分佈特性，因此可視需要包括對具有可商購顆粒大小（100 微米或大於 100 微米）的二元酸晶體進行再結晶（S6）。再結晶方法沒有特別限制，但是可例如在將二元酸晶體與水混合之後在高溫高壓下實行。

【0098】 可將藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇作為用於對再循環聚酯進行聚合的單體再利用。具體而言，可將用於對再循環聚酯進行機械化學聚合的組成物酯化及縮聚，製備出再循環聚酯，所述再循環聚酯包含在對聚酯進行去聚合的方法中獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【0099】 酯化是二元酸與伸烷基二醇之間的反應，所述伸烷基二醇是經回收單體（例如對苯二甲酸及乙二醇）。此反應可在沒有觸媒的情況下進行，但是亦可在鹼土金屬化合物（例如鎂、鈣及類似金屬）、金屬化合物（例如鈦、鋅、錳及類似金屬）等的觸媒下實

行。

【0100】 隨後，對自酯化製程獲得的產物進行縮聚，製備出再循環聚酯樹脂。在本文中，可使用溶液聚合或固體聚合。

【0101】 另外，在固體聚合之後，若需要可添加能夠促進水處理及/或結晶的化合物以調節品質，且另外，可在縮聚製程開始時或期間添加縮聚觸媒或穩定劑。

【0102】 在本文中，可例如藉由使具有樹脂固體顆粒的再循環聚酯與水、水蒸氣、含水蒸氣的惰性氣體、含水蒸氣的空氣等接觸來施行水處理。促進結晶的化合物可為例如聚烯烴系熱塑性樹脂（例如聚對苯二甲酸六亞甲基酯（polyhexamethylene terephthalate））、無機化合物、高級脂肪族化合物、聚醚系化合物、聚丙烯、聚乙烯及類似化合物，且可以 1 百萬分率至 100 百萬分率的量將該些化合物添加至再循環聚酯樹脂。

【0103】 縮聚觸媒可包括例如鍺、銻、鈦、鋁及類似物等化合物。縮聚觸媒的量可為 2 百萬分率至 800 百萬分率或例如 4 百萬分率至 500 百萬分率，以催化金屬元素的重量相對於二元酸組分的總重量計。

【0104】 再循環聚酯亦可包括磷酸酯（例如磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三苯酯及磷醯基乙酸三乙酯）、亞磷酸酯（例如亞磷酸三苯酯及亞磷酸三鈉）、或磷化合物（例如磷酸甲酯、磷酸二丁酯、磷酸單丁酯、磷酸、亞磷酸、次磷酸及多磷酸）作為穩定劑。穩定劑的量可小於或等於 1000 百萬分率、例如小於或等於 500 百萬分

率、或者小於或等於 300 百萬分率，以穩定劑中磷元素的重量相對於再循環聚酯的總重量計。

【0105】 另一方面，如上所述，由於根據一個實施例的用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法對聚酯進行粉碎且同時藉由由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，因此藉由使用由此獲得的二元酸及伸烷基二醇生成的再循環聚酯可具有 L 大於或等於 45、例如大於或等於 60 或者 65 至 95 的顏色。

【0106】 L、a 及 b 顏色系統在國際上用作用於聚酯的顏色評估的標準。該些顏色值是將顏色量測標準化並闡述可感知的顏色及顏色差異的顏色系統中的一者。在此系統中，L 是亮度因子，且 a 及 b 是顏色量測值。在本文中，L 是代表亮度的數值因子且在製造纖維、織物或衣服中非常重要。另外，正 b 意指微黃色，負 b 意指微藍色，正 a 意指微紅色，且負 a 意指微綠色。

【0107】 L、a 及 b 值在韓國工業標準 (Korean Industrial Standard, KS) 中定義，與 KS A 0061、0063、0064、0065、0066、0067、0084、0085、0089、0114 等的顏色量測相關，且舉例而言，可藉由以下方式來獲得：使用 50 克的聚酯樹脂，在空氣中去除來自其的水分，並將其放入色度計 SA-2000 中量測其顏色 10 次並計算其平均值。

【0108】 再循環聚酯的 L 值與再循環二元酸及伸烷基二醇的純度有關。舉例而言，L 值越低，其中的雜質或消光劑（例如氧化鈦 (TiO_2)) 越多。當 L 值小於 45 時，雜質的量太大，此可能使聚合或纖維化之後獲得的聚酯著色或者在聚合期間產生許多副反應，

因此聚酯可能不能用作高附加值材料，而是主要應用於與機械再循環聚酯相同的用途。另一方面，當 L 值大於 95 時，即使現有的原始材料亦難以達到該值，再循環聚酯可藉由脫色、增加純化製程或增加停留時間等來達到該 L 值，而此可能會增加單位產量及製程成本，且變得不太經濟。

【0109】 在下文中，呈現本發明的具體實例。然而，下述實例僅旨在具體例示或闡述本發明，且此不應對本發明的範圍進行限制。

[製備例：對聚酯進行機械化學去聚合]

(實例 1)

【0110】 將 1 千克的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯（廢 PET）及 416.3 克的氫氧化鈉（NaOH）添加至粉碎反應器。

【0111】 粉碎反應器在內部經氮氣（N₂）取代，以抑制添加原材料之後的副反應，並在氮氣（N₂）氣氛下在整個製程期間實行反應。

【0112】 隨後，粉碎反應器的盤以 1,200 轉每分鐘旋轉，藉由摩擦及研磨產生熱量，並將廢 PET 去聚合成對苯二甲酸（terephthalic acid，TPA）鹽及乙二醇（EG）。同時，使用藉由摩擦及研磨產生的 240°C 的熱量以藉由對 EG 進行氣化來回收 EG。

【0113】 經氣化的 EG 處於常壓條件下，且在製程期間向其中注入氮氣（N₂）以進行液化並在冷凝器中利用氣流對其進行回收。

【0114】 分離 EG 之後，自粉碎反應器中排出 TPA 鹽粉末。

【0115】 將 TPA 鹽溶解於水中，且然後進行純化及沈澱，以回收對苯二甲酸（TPA）。

(實例 2)

【0116】 將 1 千克的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯 (廢 PET) 添加至粉碎反應器。

【0117】 隨後，當粉碎反應器的盤以 500 轉每分鐘旋轉時，藉由噴霧向其中均勻添加 832.6 克的氫氧化鈉水溶液 (NaOH 50 重量%)。

【0118】 粉碎反應器在內部經氮氣 (N₂) 取代，以抑制添加原材料之後的副反應，並在氮氣 (N₂) 氣氛下在整個製程期間實行反應。

【0119】 隨後，粉碎反應器的盤以 1,200 轉每分鐘旋轉，藉由摩擦及研磨產生熱量，並將廢 PET 去聚合成對苯二甲酸 (TPA) 鹽及乙二醇 (EG)。同時，使用藉由摩擦及研磨產生的 240°C 的熱量以藉由對 EG 及水 (H₂O) 進行氯化來回收 EG 及水 (H₂O)。經氯化的 EG 處於常壓條件下，且在製程期間向其中注入氮氣 (N₂) 以進行液化並在冷凝器中利用氣流對其進行回收。

【0120】 分離 EG 之後，自粉碎反應器中排出 TPA 鹽粉末。

【0121】 將 TPA 鹽溶解於水中，且然後進行純化及沈澱，以回收對苯二甲酸 (TPA)。

(比較例 1)

【0122】 將廢聚對苯二甲酸乙二醇酯 (廢 PET) 粉碎成小於 10 毫米的大小。

【0123】 將 1 千克的經粉碎的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 及 416.3 克的氫氧化鈉 (NaOH) 溶解於 6 千克的乙二醇 (EG) 中，

且然後供應至去聚合反應器，並在 180°C 下進行去聚合 60 分鐘，同時利用攪拌器攪拌。

【0124】 隨後，藉由使用傾析裝置將去聚合產物、對苯二甲酸(TPA) 鹽及乙二醇 (EG) 分離成固體與液體，其中藉由蒸餾去除雜質來回收液相的乙二醇 (EG)，且將固相的對苯二甲酸 (TPA) 鹽溶解於水中以去除雜質。

【0125】 然後，將氫氧化鈉 (NaOH) 添加至不具有雜質的對苯二甲酸 (TPA) 鹽水溶液，以將其 pH 降低至 3.0 或小於 3.0，進而回收對苯二甲酸 (TPA)。

[實驗例：對苯二甲酸的物理性質]

【0126】 量測根據實例 1 及實例 2 以及比較例 1 製備的對苯二甲酸的物理性質，且將結果示於表 1 中。

1) ΔY (德爾塔 Y)

【0127】 將再生對苯二甲酸 (rTPA) 樣品中的每一者取少量放入燒杯中，且使其溶解於濃度為 2.8% 的 NH_4OH 氨水溶液中 1 小時或長於 1 小時，且在溶解完成時，使溶液經過玻璃濾紙 (孔徑：0.4 微米) 後，將濾紙在 50°C 下乾燥 1 小時並冷卻。將經冷卻的濾紙放置於量測位置上，藉由使用彩色光譜儀量測 Y 值 (A)，且然後由空白測試溶液 (僅含 NH_4OH 而不含 rTPA 樣品的溶液) 經過，並進行乾燥，量測另一 Y 值 (B) 作為參考，使用 Y 值 (A) 及 Y 值 (B) 來計算 $\Delta Y = A - B$ 。

2) 鹼透過率 (%)

【0128】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量放入燒杯中，且然後與 2 當量濃度 (N) KOH 水溶液以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至 rTPA 完全溶解，且藉由在紫外光-可見光 (Ultraviolet-visible, UV-VIS) 光譜儀的空格中僅添加 2 當量濃度 KOH 溶液以將透過率校正為 100% 並取完全溶解於 2 當量濃度 KOH 中的 rTPA，重複量測該溶液在 40 奈米下的透過率三次，使用所述值來計算透過率平均值。

3) 強制耐熱性 (耐熱性透過率, %)

【0129】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量添加至強制耐熱試管，且在將試管放置於塊加熱器 (block heater) 中後，在 280°C 下對其進行加熱 3 小時，並使其冷卻，取少量經熱處理的樣品放入至 100 毫升燒杯中，且然後利用 2 當量濃度 KOH 水溶液以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至其完全溶解於其中。將溶解的樣品運送至離心管，且以 3000 轉每分鐘離心 15 分鐘，取上清液，藉由向 UV-VIS 光譜儀的空格僅添加 2 當量濃度 KOH 溶液以將透過率校正為 100%，並取完全溶解於 2 當量濃度 KOH 中的 rTPA，重複量測三次 40 奈米下的透過率，使用所述值來計算透過率平均值。

4) 酸值

【0130】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量 (A 克) 放入至燒杯中，且將吡啶及純水 (DIW) 添加至對應的燒杯，且然後以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至樣品完全溶解，且在向空測試燒杯施加三滴吡啶、純水及酚酞指示劑後，對溶液進行滴定，同

時藉由使用配有 0.5 當量濃度（因子= 1）NaOH 標準溶液的自動滴定管裝置（道斯麥特（Dosimat））進行攪拌。在本文中，當顏色自無色變為紫色時，檢查終點以量測 0.5 當量濃度 NaOH 的消耗量（b 毫升），且亦以相同的方法檢查其中溶解 rTPA 樣品的燒杯的終點以量測 0.5 當量濃度 NaOH 的消耗量（a 毫升），使用所述值來計算酸值（KOHmg/g） $= (a-b)ml \times F \times 28.06 \div Ag$ 。

【0131】 [表 1]

	強制耐熱性	鹼透過率	酸值	ΔY
實例 1	80	83.6	673.3	33
實例 2	82.5	91.1	675.1	18.1
比較例 1	82.2	81.9	672.8	46.5

【0132】 參照表 1，相較於比較例 1，實例 1 及實例 2 顯示出相似的特性，此證實實例藉由不使用溶劑並回收藉由去聚合製程分解的 EG，是相較於比較例而言更經濟的方法。

【0133】 儘管上面已經闡述本發明的示例性實施例，但是本發明不限於此，而是可在申請專利範圍的範圍內進行各種修改來實施，而此亦屬於本發明。

[工業適用性]

【0134】 本揭露是有關於一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法不限於廢料的類型，在將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程中之前不需要進行額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製程），且不需要大量額外的溶劑或單獨的熱源來進行

反應，所述反應利用簡單的裝置配置及低投資成本進行，且亦由於不存在溶劑的處理及廢棄而是環境友好的。

【符號說明】

【0135】

S1、S2、S3、S4、S5、S6:步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，包括：

在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將所述聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇，以及

藉由使用所述熱量對所述伸烷基二醇進行蒸發來分離所述伸烷基二醇。

【請求項2】 如請求項1所述的方法，其中

在包含旋轉盤的粉碎反應器中實行所述去聚合。

【請求項3】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器更包括附接至所述盤的刀片。

【請求項4】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器更包括位於所述內壁上的擋板。

【請求項5】 如請求項1所述的方法，其中

所述熱量包括藉由對所述聚酯進行粉碎而產生的粉碎熱量、藉由所述聚酯與所述粉碎反應器的摩擦而產生的摩擦熱量或以上兩種熱量。

【請求項6】 如請求項1所述的方法，其中

藉由透過自外部額外供熱對所述伸烷基二醇進行蒸發來分離所述伸烷基二醇。

【請求項7】 如請求項1所述的方法，其中

所述去聚合是一種無需添加溶劑而進行的無溶劑反應。

【請求項8】 如請求項1所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法並不更包括在去聚合之前或之後對所述聚酯進行粉碎、壓碎或切割的製程。

【請求項9】 如請求項2所述的方法，其中

藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘對所述盤進行旋轉來實行所述去聚合。

【請求項10】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器的所述內部溫度由於熱量而為 130°C 至 300°C。

【請求項11】 如請求項1所述的方法，其中

實行所述去聚合達 5 分鐘與 120 分鐘。

【請求項12】 如請求項1所述的方法，其中

所述降解劑包括鹼、酸、其鹽、一元醇、多元醇或其混合物。

【請求項13】 如請求項12所述的方法，其中

所述鹼包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨或其混合物，

所述酸包括鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸 (HClO) 或其混合物，

所述鹽包括碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽、甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物，

所述一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物，且

所述多元醇包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三

醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。

【請求項14】 如請求項1所述的方法，其中

所述降解劑為固態或水溶液。

【請求項15】 如請求項1所述的方法，其中

在所述聚酯中每 1.0 莫耳的二元酸以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳添加所述降解劑。

【請求項16】 如請求項1所述的方法，其中

在所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，將伸烷基二醇分離且以固相鹽的形式獲得剩餘的所述二元酸。

【請求項17】 如請求項16所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法更包括自所述固相二元酸鹽中額外分離出剩餘的所述伸烷基二醇。

【請求項18】 如請求項16所述的方法，其中

在所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，
將所述固相二元酸鹽溶解於水中，
利用酸將所述二元酸鹽的水溶液中和，以沈澱二元酸晶體，
且

藉由固液分離將所述二元酸晶體與所沈澱的產物分離。

【請求項19】 如請求項18所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法自二元酸鹽的水溶液中去除雜質。

【請求項20】 如請求項18所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法使二元酸晶體再結晶。

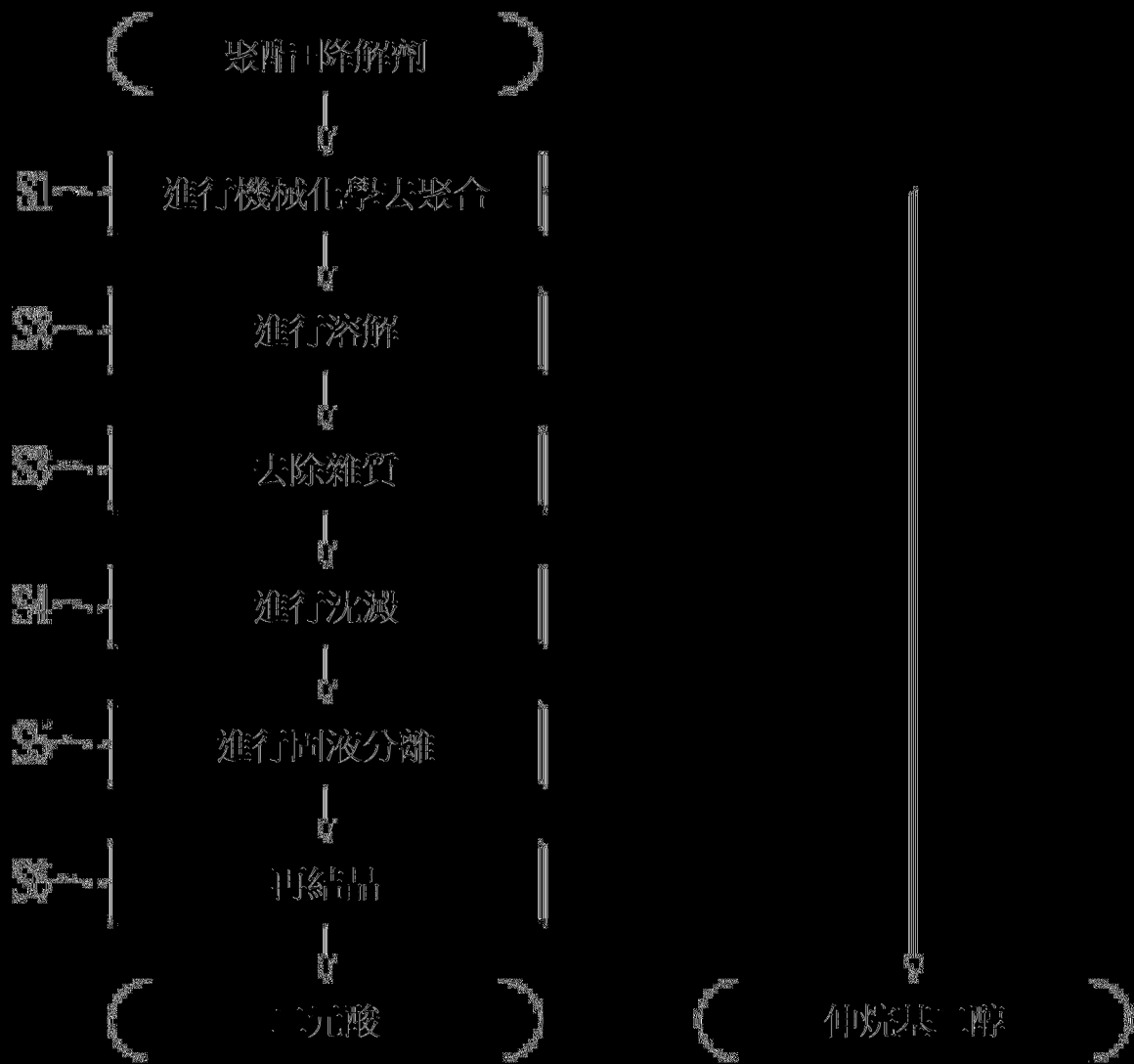
【請求項21】 一種用於使再循環聚酯聚合的組成物，包括：

藉由如請求項 1 所述的對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【請求項22】 一種再循環聚酯，使用二元酸及伸烷基二醇生成，所述二元酸及所述伸烷基二醇是藉由如請求項1所述的對聚酯進行機械化學去聚合的方法而獲得。

【請求項23】 如請求項22所述的再循環聚酯，其中
所述再循環聚酯的顏色具有 45 或高於 45 的 L 值。

〔發明圖式〕



〔圖1〕



【發明摘要】

【中文發明名稱】對聚酯進行化學機械去聚合的方法，用於使再循環聚酯聚合的組成物以及再循環聚酯

【英文發明名稱】METHOD FOR MECHANOCHEMICAL
DEPOLYMERIZING POLYESTER, COMPOSITION FOR
POLYMERIZING RECYCLED POLYESTER AND RECYCLED
POLYESTER

【中文】提供一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，用於使再循環聚酯聚合的組成物以及再循環聚酯，所述方法包括：在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇；以及藉由使用熱量對伸烷基二醇進行蒸發來分離伸烷基二醇。

【英文】Provided is a method for mechanochemical depolymerizing polyester, composition for polymerizing recycled polyester and recycled polyester. The method includes pulverizing polyester in the presence of a degradation agent, generating heat, and depolymerizing the polyester into dibasic acid and alkylene glycol, and separating the alkylene glycol by vaporizing it using the heat.

【指定代表圖】圖1。

【代表圖之符號簡單說明】

S1、S2、S3、S4、S5、S6:步驟

【特徵化學式】

無

【發明說明書】

【中文發明名稱】對聚酯進行化學機械去聚合的方法，用於使再循環聚酯聚合的組成物以及再循環聚酯

【英文發明名稱】METHOD FOR MECHANOCHEMICAL
DEPOLYMERIZING POLYESTER, COMPOSITION FOR
POLYMERIZING RECYCLED POLYESTER AND RECYCLED
POLYESTER

【技術領域】

【0001】本揭露是有關於一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法。

【先前技術】

【0002】以聚對苯二甲酸乙二醇酯（polyethylene terephthalate，PET）為代表的聚酯具有優異的化學穩定性，且因此用於纖維、織物、衣服、膜、片材、飲料瓶或類似領域。

【0003】隨著聚酯的使用量迅速增加，對用於回收及再利用聚酯廢料的各種方法進行回顧。作為其中一種方法，藉由以下方式來實行所謂的化學再循環方法：對聚酯及類似物的廢料進行去聚合以將其轉化成單體並作為單體回收，並使用所述單體作為原材料將所述單體再聚合成再循環聚酯（例如聚對苯二甲酸乙二醇酯及類似物）。

【0004】可分離再循環聚酯並確保再循環聚酯的品質與作為原材

料的原始聚酯的品質沒有太大差異的此種聚酯的化學再循環預期能夠達成資源的再利用。

【0005】 將聚酯去聚合成單體有三種主要方法：使用水作為溶劑的水解法（hydrolysis method）、使用醇作為溶劑的醇解法（alcoholysis method）以及使用二元醇（glycol）作為溶劑的醣解法（glycolysis method）。

【0006】 水解法可為例如藉由使聚對苯二甲酸乙二醇酯融於水進行反應且然後使其與氫氧化銨進行反應來將聚酯分解成對苯二甲酸及乙二醇（參見專利文獻 1）。此方法的優點在於既不使用二元醇亦不使用醇進行反應，所述反應在高壓條件下進行，且因此需要特殊的高壓反應器。

【0007】 醇解法是例如藉由在醇溶劑中（若需要，藉由添加觸媒）對聚酯進行加熱來對聚酯進行去聚合（參見專利文獻 2 及專利文獻 3）。當藉由使用例如甲醇作為溶劑對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合時，此方法的優點在於藉由去聚合反應直接生成對苯二甲酸二甲酯（dimethylterephthalate, DMT）（其為一種有用且易於處理的單體），所述去聚合反應進行得相對快。然而，當使用醇作為溶劑時，醇具有低沸點且需要加壓才能使反應進行（例如，在超臨界或次臨界甲醇中的反應），而所述反應需要特殊的高壓反應器。

【0008】 醣解法是藉由在伸烷基二醇溶劑中利用去聚合觸媒（例如碳酸鈉及類似觸媒）進行加熱來對聚酯進行去聚合來生成雙(β-羥烷基)對苯二甲酸及乙二醇（專利文獻 4 及專利文獻 5）。舉例而

言，當使用乙二醇作為溶劑時，藉由去聚合反應生成雙(β -羥乙基)對苯二甲酸 (bis(β -hydroxyethyl) terephthalate, BHET)，且可藉由在酯交換觸媒下向其中添加甲醇施行酯交換反應來回收二甲基對苯二甲酸 (DMT)。醱解法可在常壓下施行反應，但是需要相對較長的反應時間，需要縮短反應時間，且存在由於長時間加熱使溶劑的二元醇劣化的問題。

【0009】 另外，該些已知的對聚酯進行去聚合的方法需要至少若干個小時的反應時間，且因此在對大量的聚酯廢料進行加工時存在困難，且亦在高溫條件或高壓條件下進行反應，且因此需要能夠承受該些條件的特殊設備。因此，尚未達成商業化。

[現有技術文獻]

[專利文獻]

【0010】 (專利文獻 1) 日本專利揭露出版物第 2003-527363 號
(出版日期：2003 年 09 月 16 日)

(專利文獻 2) 日本專利揭露出版物第 1999-100336 號 (出版日期：1999 年 04 月 13 日)

(專利文獻 3) 日本專利揭露出版物第 2003-300916 號 (出版日期：2003 年 10 月 21 日)

(專利文獻 4) 日本專利揭露出版物第 2002-167468 號 (出版日期：2002 年 06 月 11 日)

(專利文獻 5) 日本專利揭露出版物第 2004-300115 號 (出版日期：2004 年 10 月 28 日)

【發明內容】**【0011】 [技術問題]**

【0012】 本揭露的一個態樣可提供一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法可縮短製程且減少熱能以確保環境優勢並降低製造成本。

【0013】 本揭露的另一態樣可提供一種用於使根據對聚酯進行機械化學去聚合的方法再循環的聚酯聚合的組成物。

【0014】 本揭露的又一態樣可提供藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得及藉由使用二元酸及伸烷基二醇製備的再循環聚酯。

【0015】 [技術解決方案]

【0016】 根據一個態樣，對聚酯進行機械化學去聚合的方法包括：在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，產生熱量，並將聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇；以及藉由使用熱量對伸烷基二醇進行蒸發來分離伸烷基二醇。

【0017】 可在包含旋轉盤的粉碎反應器（pulverizing reactor）中實行去聚合。

【0018】 粉碎反應器可更包括附接至旋轉盤的刀片。

【0019】 粉碎反應器可更包括位於內壁上的擋板（baffle）。

【0020】 粉碎反應器可更包括用於排出經蒸發的伸烷基二醇的出口。

【0021】 熱量可包括藉由對聚酯進行粉碎而產生的粉碎熱量、藉

由聚酯與粉碎反應器的摩擦而產生的摩擦熱量或以上兩種熱量。

【0022】 去聚合可為一種無需添加溶劑進行的無溶劑反應 (solvent-free reaction)。

【0023】 除了上述熱量之外，可在不自外部施加額外熱量的情況下實行去聚合。

【0024】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可不更包括在所述去聚合之前或之後對聚酯進行粉碎、壓碎或切割的製程。

【0025】 可藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘對旋轉盤進行旋轉來實行去聚合。

【0026】 粉碎反應器的內部溫度由於熱量而可為 130°C 至 300°C。

【0027】 可實行去聚合達 5 分鐘與 120 分鐘。

【0028】 降解劑可包括鹼、酸、鹽、一元醇、多元醇或其混合物。

【0029】 鹼可包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨或其混合物。

【0030】 酸可包括鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸 (HClO) 或其混合物。

【0031】 鹽可包括碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽、甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物。

【0032】 一元醇可包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物。

【0033】 多元醇可包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。

【0034】 降解劑可為固態或水溶液。

【0035】 在聚酯中每 1.0 莫耳的二元酸可以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳添加降解劑。

【0036】 在對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，可將伸烷基二醇分離且可以固相鹽的形式獲得剩餘的二元酸。

【0037】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可更包括自固相二元酸鹽中額外分離出剩餘的伸烷基二醇。

【0038】 在對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，將所獲得的固相二元酸鹽溶解於水中，利用酸將固相二元酸鹽的水溶液中和，以沈澱二元酸晶體，且藉由固液分離將二元酸晶體與所沈澱的產物分離。

【0039】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可自二元酸鹽的水溶液中去除雜質。

【0040】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法可使二元酸晶體再結晶。

【0041】 根據另一態樣的用於使再循環聚酯聚合的組成物包括：藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【0042】 根據另一態樣的再循環聚酯是使用二元酸及伸烷基二醇生成，所述二元酸及伸烷基二醇藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法而獲得。

【0043】 再循環聚酯的顏色可具有 45 或高於 45 的 L 值。

【0044】 [有利效果]

【0045】 根據本發明態樣的對聚酯進行機械化學去聚合的方法不限於廢料的類型，在將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程之前不需要進行額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製程），且不需要大量額外的溶劑或單獨的熱源來進行反應，所述反應利用簡單的裝置配置及低投資成本進行，且亦由於不存在溶劑的處理及廢棄而是環境友好的。

【圖式簡單說明】

【0046】 圖 1 是示出對聚酯進行機械化學去聚合的方法的製程流程圖。

【實施方式】

【0047】 參考以下示例性實施例以及附圖，本揭露的優點及特性以及達成所述優點及特性的方法將變得顯而易見。然而，實施例不應被解釋為限於本文中闡述的實施例。若沒有另外定義，則說明書中的所有用語（包括技術用語及科學用語）可被定義為本領域技術人員通常所理解的含義。除非明確定義，否則在通用詞典中定義的用語可不被理想地或誇大地解釋。

【0048】 另外，除非有相反的明確闡述，否則詞語「包括（comprise）」以及例如「包括（comprises 或 comprising）」等變型將被理解為暗示包括所陳述的元件而並非排除任何其他元件。此外，除非另有說

明，否則單數包括複數。

【0049】 圖 1 是示出根據一個態樣的對聚酯進行機械化學去聚合的方法的製程流程圖。參照圖 1，闡述對聚酯進行機械化學去聚合的方法。

【0050】 對聚酯進行機械化學去聚合的方法是在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎、產生熱量並對聚酯進行去聚合（S1）。

【0051】 聚酯可藉由對二元酸與伸烷基二醇進行聚合來製成，且聚酯可為聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚對苯二甲酸丁二醇酯及聚萘二甲酸乙二醇酯或藉由對己內酯進行聚合製成的聚己內酯。藉由對該些聚酯進行去聚合，可額外回收二元酸、伸烷基二醇或己內酯作為單體。

【0052】 可藉由對聚酯進行去聚合而獲得的伸烷基二醇可包括例如乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、聚乙二醇、丙二醇及二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、3-甲基-1,5-戊二醇、1,6-己二醇、1,9-壬二醇、新戊二醇、聚四亞甲基二醇、1,4-環己二醇、1,4-苯二醇及類似物。舉例而言，若聚酯是聚對苯二甲酸乙二醇酯，則可回收乙二醇作為伸烷基二醇，且若聚酯是聚對苯二甲酸丁二醇酯，則可回收丁二醇作為單體。

【0053】 可藉由對聚酯進行去聚合而獲得的二元酸可包括例如對苯二甲酸、鄰苯二甲酸（鄰）、間苯二甲酸、二溴間苯二甲酸、磺基間苯二甲酸鈉、伸苯基二氧基二羧酸、4,4'-二苯基二羧酸、4,4'-二苯基醚二羧酸、4,4'-二苯基酮二羧酸、4,4'-二苯氧基乙烷二碳酸、

4,4'-二苯基磺酸二碳酸及芳香族二羧酸（例如 2,6-萘二羧酸、偏苯三酸及均苯四酸）。其他二羧酸可包括例如脂肪族環二羧酸（例如六氫對苯二甲酸及六氫間苯二甲酸）以及脂肪族二羧酸（例如琥珀酸、戊二酸、己二酸、庚二酸、辛二酸、壬二酸、癸二酸、十一烷二羧酸（Undecanedioic acid）及十二烷二羧酸）。

【0054】 作為用於聚酯去聚合的原材料，可使用包括聚酯、尤其是廢料的模製品。廢料可為在製造模製品期間產生的殘餘物及缺陷品以及在使用包括聚酯的模製品後產生的廢料。舉例而言，廢料可包括經使用的 PET 瓶、杯子、細繩、包裝袋等、或在其模製期間形成的毛刺及澆口、真空模製後的杯子、切割後的片材、纖維、織物、衣服、膜、片材等。

【0055】 在本文中，在聚酯廢料中，以聚酯廢料的總重量計，聚酯的含量可為 60 重量%至 100 重量%。當聚酯的含量小於 60 重量%時，去聚合製程獲得的輔助原材料的量可能較副反應物及不可再循環的經分離及純化的廢料的量少得多，而此實質上是不經濟的。

【0056】 當使用聚酯廢料作為用於去聚合的原料（feedstock）時，可視需要在去聚合之前對廢料進行洗滌並進行預處理以去除附著於廢料的污染物（例如染料、內含物、土壤或類似物）。

【0057】 另外，由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法同時包括去聚合及粉碎，因此自其回收的聚酯廢料可對其自身進行去聚合或去聚合成相對大的碎片，而作為另外一種選擇，機械切割、粉碎或加工成適當的大小。粉碎可藉由使用已知的合適方式（例如鎚磨

機（hammer mill）等）施行，以將聚酯廢料粉碎成具有 2 毫米至 8 毫米的大小的碎片，並將其提供用於去聚合反應。

【0058】 另外，若需要，可將聚酯浸入於溶劑中以提取染料及類似物或分離出較溶劑輕的組分，或者可被風吹走或進行篩選以回收具有預定大小的組分，提供該些組分用於去聚合反應。

【0059】 然而，如上所述，對聚酯進行機械化學去聚合的方法對聚酯進行粉碎，且同時藉由由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，所述方法既不需要額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製程）來將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程，亦不需要額外的加工（製成薄片、爆米花（popcorn））製程，且使用各種形式的所有廢料作為原料。

【0060】 降解劑可包含鹼、酸、鹽、一元醇、多元醇或其混合物。另外，如稍後將述，當去聚合反應作為無溶劑反應進行時，可以固態或水溶液狀態添加降解劑。

【0061】 舉例而言，鹼可包括鹼金屬或鹼土金屬的氫氧化物、氨或其混合物。鹼金屬可為一價金屬，例如鋰、鈉、鉀、銣或銻，其中鈉或鉀相對便宜。鹼土金屬可為鈹、鎂、鈣、鋇、鋇或鐳。鹼金屬的氫氧化物可包括氫氧化鈉、氫氧化鉀或氫氧化鋰。其中，當與乙二醇等結合使用時，氫氧化鈉具有優異的反應速率及反應產率。

【0062】 酸可為有機酸或無機酸，例如鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸（HClO）或其混合物。

【0063】 鹽可包括：無機鹽，例如碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫

酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽；有機鹽，例如甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物，且鹽可包括例如碳酸鈉、碳酸氫鈉、碳酸鉀、碳酸氫鉀、磷酸三鈉（水合物）、次氯酸鈉或其混合物。

【0064】 多元醇可包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。在該些多元醇中，可使用具有高沸點及相對反應性的乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇及丙三醇。

【0065】 一元醇可包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物，且可包括多元醇（例如上述二醇及三醇）的烷基醚化合物，例如二乙二醇單甲醚、苯甲醇、2-乙基己醇及類似化合物。

【0066】 由於降解劑與聚酯及染料二者反應，因此以聚酯中的 1.0 莫耳的二元酸計，可以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳的量添加降解劑，且舉例而言，可以 1.5 莫耳至 3.0 莫耳的量添加一價降解劑（例如，氫氧化鈉），且可以 0.75 莫耳至 1.5 莫耳的量添加二價降解劑（例如，碳酸鈣）。

【0067】 舉例而言，當藉由使用氫氧化鈉作為降解劑對苯二甲酸乙二醇酯進行分解時，由於其反應圖式為 $\text{PET} + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{TPA 鹽} + \text{EG}$ （聚對苯二甲酸乙二醇酯）+ 2NaOH → TPA 鹽（對苯二甲酸二鈉）+ EG（乙二醇），因此每 1 莫耳的 TPA 需要 2 莫耳（420 克）的 NaOH 來分解 1 千克的 PET。

【0068】 另外，當聚酯原料是纖維時，在加工期間添加的染料自聚酯纖維的重量的 0.5 重量%至 20 重量%（基於織物的重量（o.w.f.））變化，降解劑的量可為聚酯中包含的二元酸的 2.0 莫耳或大於 2.0 莫耳至 1.0 莫耳，以將染料及聚酯纖維完全分解。

【0069】 由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，且同時藉由使用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，所述反應不需要高壓反應器，因此裝置可被配置為間歇型反應器或連續式反應器。舉例而言，反應器在內部利用氮氣（N₂）進行取代，以抑制向其中添加原材料之後的副反應，使得反應可在整個製程時間期間在氮氣（N₂）氣氛下進行。

【0070】 可在包括能夠粉碎聚酯的設備的粉碎反應器內實行去聚合。舉例而言，粉碎反應器可在底部包括旋轉盤。盤可藉由旋轉對聚酯進行粉碎，使得聚酯與粉碎反應器的內壁可相互磨搓。

【0071】 為了進一步有效地對聚酯進行粉碎，盤可具有附接至表面的刀片（例如以混合器的形式）。另外，粉碎反應器可更包括位於內壁上的擋板，以增加由聚酯與粉碎反應器的內壁之間的摩擦而產生的摩擦熱量。

【0072】 在粉碎反應器內，由聚酯的粉碎產生粉碎熱量，而由聚酯與粉碎反應器的內壁的摩擦產生摩擦熱量。產生的熱使聚酯與降解劑反應，藉此對聚酯進行去聚合。舉例而言，熱量可包括粉碎熱量、摩擦熱量或以上兩種熱量。

【0073】 以此方式，由於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在

降解劑的存在下對聚酯進行粉碎，且同時利用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，因此所述反應可作為無溶劑反應進行，而不需要添加大量溶劑，且除了其內部產生的熱量之外亦不需要施加額外的熱量。舉例而言，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在不添加溶劑（例如水或乙二醇）的情況下應用。

【0074】 另外，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可以簡單的裝置配置及低投資成本應用，不需要單獨的熱控制、不需要添加大量的溶劑來提高反應的均勻性或者不需要單獨的熱源用於進行反應，且亦可達成環境優勢而不需要溶劑的處理或廢棄。此外，二元酸（去聚合產物）可作為呈糊狀、粉末狀或丸狀的形式的鹽獲得，易於以較小的體積儲存及運輸。

【0075】 舉例而言，可藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘、例如 700 轉每分鐘至 2500 轉每分鐘、或 1000 轉每分鐘至 1200 轉每分鐘旋轉盤來實行去聚合。當在去聚合期間盤具有小於 500 轉每分鐘的轉速時，會導致無效粉碎，粉碎及摩擦所產生的熱量可能不足，但當轉速高於 5000 轉每分鐘時，粉碎及摩擦所產生的熱量可能過多。

【0076】 舉例而言，反應器由於產生的熱量可具有 130°C 至 300°C、舉例而言 170°C 至 280°C、或 200°C 至 250°C 的內部溫度。當粉碎反應器的內部溫度低於 130°C 時，去聚合的效率可能變差，但是當內部溫度高於 300°C 時，可能會出現去聚合的副反應物。

【0077】 可實行去聚合達 5 分鐘至 120 分鐘、5 分鐘至 60 分鐘或

10 分鐘至 40 分鐘。去聚合反應時間可在 120 分鐘的範圍內增加，當包括聚酯的染料的雜質具有較高的濃度時，以較大的量對聚酯進行加工，且粉碎反應器具有較低的內部溫度。

【0078】 另一方面，對聚酯進行機械化學去聚合的方法可藉由利用去聚合期間產生的熱量將伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇。

【0079】 用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可藉由在降解劑的存在下對聚酯進行粉碎並藉由使用由此產生的熱量對聚酯進行去聚合而作為無溶劑反應進行，且由於粉碎反應器的內部溫度可藉由粉碎熱量及/或摩擦熱量達到最高 300°C，因此可藉由在去聚合期間將由此產生的伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇。

【0080】 然而，本發明不限於此，但是為了藉由將伸烷基二醇氣化來分離及回收伸烷基二醇，可自外部供應額外的熱量。換言之，聚酯的去聚合可藉由粉碎反應器內部產生的粉碎熱量及摩擦熱量充分地施行，但是粉碎熱量及摩擦熱量可能不足以確保伸烷基二醇的氣化。在本文中，可自外部供應額外的熱量。

【0081】 相反，傳統的鹼水解去聚合方法是在反應器中在高溫下藉由添加大量的去聚合溶劑對聚酯進行去聚合。在本文中，需要自在去聚合期間獲得的去聚合產物中分離液相的伸烷基二醇及固相的二元酸鹽的單獨製程。另外，將去聚合溶劑及聚酯加熱至反應溫度，而此會消耗大量能量。此外，經使用的去聚合溶劑可與將被再利用的產物分離，但是此可藉由單獨的純化製程來控制，而此會帶

來大量成本。另外，可依據所使用的去聚合溶劑的類型添加副反應材料，而此可能帶來關於控制由此產生雜質的問題。

【0082】 以伸烷基二醇的總重量計，用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法可在去聚合製程期間回收大於或等於 0 重量%或者小於或等於 100 重量% (例如 30 重量%至 95 重量%、或 50 重量%至 98 重量%) 的量的伸烷基二醇。當在去聚合期間回收 0 重量%的伸烷基二醇時，由於伸烷基二醇與生成的二元酸作為混合物排出，因此需要在溶解前用於將伸烷基二醇分離的單獨製程，但是當回收 100 重量%的伸烷基二醇時，由於伸烷基二醇不與生成的二元酸混合，因此可將二元酸立即溶解以進行下一製程。

【0083】 另外，粉碎反應器可更包括用於排出經氣化的伸烷基二醇的出口。經氣化的伸烷基二醇可處於常壓條件下，且因此藉由向其中注入氮氣 (N_2) 以在冷凝器中利用氣流對其進行液化來回收。

【0084】 去聚合反應之後，可以固體鹽的形式獲得分離伸烷基二醇之後剩餘的二元酸。

【0085】 然而，端視粉碎反應器的盤的轉速而定，伸烷基二醇可能根本沒有被回收或者其一部分可能被回收，其中去聚合產物可包括二元酸鹽與殘餘伸烷基二醇的混合物。對聚酯進行機械化學去聚合的方法視需要可更包括在自去聚合產物中分離伸烷基二醇及二元酸鹽之後回收伸烷基二醇的製程。舉例而言，在本發明中對自降解劑中分離由去聚合反應生成的伸烷基二醇的方法不進行特別限制，但是可依據目標化合物選擇適當的方法，例如蒸餾濃縮法。

可藉由使用例如真空蒸餾連續裝置、真空蒸餾間歇裝置及類似裝置等傳統的蒸餾濃縮裝置來實行蒸餾濃縮。然後，可藉由乾燥製程獲得固相二元酸鹽。

【0086】 另外，依據去聚合期間使用的降解劑的類型，可分為使用鹼的水解法、使用醇的醇解法及使用二元醇的醱解法，且因此獲得的二元酸的類型亦不同。

【0087】 當使用醱解法來對聚酯進行去聚合時，由此獲得的產物可依據去聚合反應中所使用的降解劑的類型而變化。舉例而言，當使用乙二醇作為用於對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合的降解劑時，可獲得作為單體的雙(β -羥乙基)對苯二甲酸 (BHET)，且當使用丙二醇作為用於去聚合的降解劑時，可主要獲得作為單體的雙 (β -羥乙基異丙基) 對苯二甲酸 (bis(β -hydroxyethyl isopropyl)terephthalate, BHEPT)。

【0088】 另外，當使用苯甲醇及磷酸三鉀作為降解劑時，由此獲得的低聚物的酯化合物在氯仿及類似溶劑中具有良好的溶解性，且因此可藉由溶劑提取有效地回收。此外，可藉由使用用於過濾、蒸餾或類似用途的裝置來回收二元酸或低聚物的酯化合物。

【0089】 因此而獲得的二元酸或低聚物的酯化合物（例如 BHET）亦可藉由與甲醇的酯交換反應而作為二元酸或低聚物的甲酯（例如 DMT）而被回收。

【0090】 可藉由適當地使用例如在酯交換觸媒（鹼金屬化合物等）下在 65°C 至 85°C 下使去聚合濃縮物與甲醇進行酯交換的已知方法

來實行酯交換反應 0.5 小時至 5 小時，並製備其中固體 DMT 分散於甲醇、伸烷基二醇及類似化合物的混合溶液中的懸浮液。另外，可藉由使用固液分離器及類似裝置將包含 DMT 的濾餅分離，且然後藉由蒸餾進行純化，回收經純化的 DMT。

【0091】 另一方面，當使用水解法來對聚酯進行去聚合時，可生成二元酸或二元酸鹽（例如低聚物的二鹼金屬鹽），其中該些產物可依據去聚合反應中所使用的鹼金屬的類型而變化。舉例而言，當使用氫氧化鈉作為降解劑來對聚對苯二甲酸乙二醇酯進行去聚合時，會生成具有乙二醇的對苯二甲酸鈉。

【0092】 其中，二元酸鹽（例如對苯二甲酸鈉）不溶於伸烷基二醇中且形成固體晶體，可藉由過濾方法（例如固液分離）容易地自溶劑中分離出固體晶體。此外，可藉由利用醇（例如甲醇或乙醇）進行洗滌來去除附著於所獲得粉末狀晶體的醇。

【0093】 隨後，可將二元酸鹽的晶體溶解於水中（S2），隨後與酸的混合物進行中和反應以沈澱二元酸（例如對苯二甲酸）（S4）。可藉由使用例如離心（centrifugation）等方法將水與固體液體分離來回收所沈澱的二元酸（S5）。

【0094】 以 1 重量份的二元酸鹽計，在回收製程期間添加的水的量可為 3 重量份至 10 重量份。為了自其中分離二元酸，向其中添加的酸的含量可等於或大於二元酸鹽中所包含鹼金屬的莫耳含量，其中酸的類型可為具有 pH 為 2 的強酸的無機酸（例如鹽酸、硫酸、磷酸及類似酸，或者為有機酸（例如甲酸、乙酸、草酸及類似

酸)，其中無機酸、特別是鹽酸或硫酸可適於減少所生成的單體中的雜質。可在 20°C 至 85°C 下實行中和反應，且一般而言在 10 分鐘至 5 小時內完成。

【0095】 另一方面，對聚酯進行機械化學去聚合的方法視需要可更包括自二元酸的水溶液中去除包含於聚酯模製品或廢料中的雜質（S3）。

【0096】 去除雜質的方式沒有特別限制，但是可包括任何適當的技術及裝置。舉例而言，可藉由使用網或類似物去除除聚酯之外的例如未反應的樹脂等固體（聚乙烯、聚丙烯、聚氯乙烯等）及例如鹼金屬及類似物等不溶解的降解劑。另外，網不能去除染料、填料及類似雜質，可藉由離心分離及藉由吸附劑（例如活性炭及類似物）等進行過濾來去除染料、填料及類似雜質。

【0097】 由於所獲得的二元酸晶體顯示出若干微米至數百微米的顆粒分佈特性，因此可視需要包括對具有可商購顆粒大小（100 微米或大於 100 微米）的二元酸晶體進行再結晶（S6）。再結晶方法沒有特別限制，但是可例如在將二元酸晶體與水混合之後在高溫高壓下實行。

【0098】 可將藉由對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇作為用於對再循環聚酯進行聚合的單體再利用。具體而言，可將用於對再循環聚酯進行機械化學聚合的組成物酯化及縮聚，製備出再循環聚酯，所述再循環聚酯包含在對聚酯進行去聚合的方法中獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【0099】 酯化是二元酸與伸烷基二醇之間的反應，所述伸烷基二醇是經回收單體（例如對苯二甲酸及乙二醇）。此反應可在沒有觸媒的情況下進行，但是亦可在鹼土金屬化合物（例如鎂、鈣及類似金屬）、金屬化合物（例如鈦、鋅、錳及類似金屬）等的觸媒下實行。

【0100】 隨後，對自酯化製程獲得的產物進行縮聚，製備出再循環聚酯樹脂。在本文中，可使用溶液聚合或固體聚合。

【0101】 另外，在固體聚合之後，若需要可添加能夠促進水處理及/或結晶的化合物以調節品質，且另外，可在縮聚製程開始時或期間添加縮聚觸媒或穩定劑。

【0102】 在本文中，可例如藉由使具有樹脂固體顆粒的再循環聚酯與水、水蒸氣、含水蒸氣的惰性氣體、含水蒸氣的空氣等接觸來施行水處理。促進結晶的化合物可為例如聚烯烴系熱塑性樹脂（例如聚對苯二甲酸六亞甲基酯（polyhexamethylene terephthalate））、無機化合物、高級脂肪族化合物、聚醚系化合物、聚丙烯、聚乙烯及類似化合物，且可以 1 百萬分率至 100 百萬分率的量將該些化合物添加至再循環聚酯樹脂。

【0103】 縮聚觸媒可包括例如鍺、銻、鈦、鋁及類似物等化合物。縮聚觸媒的量可為 2 百萬分率至 800 百萬分率或例如 4 百萬分率至 500 百萬分率，以催化金屬元素的重量相對於二元酸組分的總重量計。

【0104】 再循環聚酯亦可包括磷酸酯（例如磷酸三甲酯、磷酸三乙

酯、磷酸三苯酯及磷醯基乙酸三乙酯)、亞磷酸酯(例如亞磷酸三苯酯及亞磷酸三鈉)、或磷化合物(例如磷酸甲酯、磷酸二丁酯、磷酸單丁酯、磷酸、亞磷酸、次磷酸及多磷酸)作為穩定劑。穩定劑的量可小於或等於 1000 百萬分率、例如小於或等於 500 百萬分率、或者小於或等於 300 百萬分率，以穩定劑中磷元素的重量相對於再循環聚酯的總重量計。

【0105】 另一方面，如上所述，由於根據一個實施例的用於對聚酯進行機械化學去聚合的方法對聚酯進行粉碎且同時藉由由此產生的熱量對聚酯進行去聚合，因此藉由使用由此獲得的二元酸及伸烷基二醇生成的再循環聚酯可具有 L 大於或等於 45、例如大於或等於 60 或者 65 至 95 的顏色。

【0106】 L、a 及 b 顏色系統在國際上用作用於聚酯的顏色評估的標準。該些顏色值是將顏色量測標準化並闡述可感知的顏色及顏色差異的顏色系統中的一者。在此系統中，L 是亮度因子，且 a 及 b 是顏色量測值。在本文中，L 是代表亮度的數值因子且在製造纖維、織物或衣服中非常重要。另外，正 b 意指微黃色，負 b 意指微藍色，正 a 意指微紅色，且負 a 意指微綠色。

【0107】 L、a 及 b 值在韓國工業標準(Korean Industrial Standard, KS)中定義，與 KS A 0061、0063、0064、0065、0066、0067、0084、0085、0089、0114 等的顏色量測相關，且舉例而言，可藉由以下方式來獲得：使用 50 克的聚酯樹脂，在空氣中去除來自其的水分，並將其放入色度計 SA-2000 中量測其顏色 10 次並計算其平均值。

【0108】 再循環聚酯的 L 值與再循環二元酸及伸烷基二醇的純度有關。舉例而言，L 值越低，其中的雜質或消光劑（例如氧化鈦（ TiO_2 ））越多。當 L 值小於 45 時，雜質的量太大，此可能使聚合或纖維化之後獲得的聚酯著色或者在聚合期間產生許多副反應，因此聚酯可能不能用作高附加值材料，而是主要應用於與機械再循環聚酯相同的用途。另一方面，當 L 值大於 95 時，即使現有的原始材料亦難以達到該值，再循環聚酯可藉由脫色、增加純化製程或增加停留時間等來達到該 L 值，而此可能會增加單位產量及製程成本，且變得不太經濟。

【0109】 在下文中，呈現本發明的具體實例。然而，下述實例僅旨在具體例示或闡述本發明，且此不應對本發明的範圍進行限制。

[製備例：對聚酯進行機械化學去聚合]

（實例 1）

【0110】 將 1 千克的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯（廢 PET）及 416.3 克的氫氧化鈉（ NaOH ）添加至粉碎反應器。

【0111】 粉碎反應器在內部經氮氣（ N_2 ）取代，以抑制添加原材料之後的副反應，並在氮氣（ N_2 ）氣氛下在整個製程期間實行反應。

【0112】 隨後，粉碎反應器的盤以 1,200 轉每分鐘旋轉，藉由摩擦及研磨產生熱量，並將廢 PET 去聚合成對苯二甲酸（terephthalic acid, TPA）鹽及乙二醇（EG）。同時，使用藉由摩擦及研磨產生的 240°C 的熱量以藉由對 EG 進行氣化來回收 EG。

【0113】 經氣化的 EG 處於常壓條件下，且在製程期間向其中注入

氮氣 (N₂) 以進行液化並在冷凝器中利用氣流對其進行回收。

【0114】 分離 EG 之後，自粉碎反應器中排出 TPA 鹽粉末。

【0115】 將 TPA 鹽溶解於水中，且然後進行純化及沈澱，以回收對苯二甲酸 (TPA)。

(實例 2)

【0116】 將 1 千克的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯 (廢 PET) 添加至粉碎反應器。

【0117】 隨後，當粉碎反應器的盤以 500 轉每分鐘旋轉時，藉由噴霧向其中均勻添加 832.6 克的氫氧化鈉水溶液 (NaOH 50 重量%)。

【0118】 粉碎反應器在內部經氮氣 (N₂) 取代，以抑制添加原材料之後的副反應，並在氮氣 (N₂) 氣氛下在整個製程期間實行反應。

【0119】 隨後，粉碎反應器的盤以 1,200 轉每分鐘旋轉，藉由摩擦及研磨產生熱量，並將廢 PET 去聚合成對苯二甲酸 (TPA) 鹽及乙二醇 (EG)。同時，使用藉由摩擦及研磨產生的 240°C 的熱量以藉由對 EG 及水 (H₂O) 進行氣化來回收 EG 及水 (H₂O)。經氣化的 EG 處於常壓條件下，且在製程期間向其中注入氮氣 (N₂) 以進行液化並在冷凝器中利用氣流對其進行回收。

【0120】 分離 EG 之後，自粉碎反應器中排出 TPA 鹽粉末。

【0121】 將 TPA 鹽溶解於水中，且然後進行純化及沈澱，以回收對苯二甲酸 (TPA)。

(比較例 1)

【0122】 將廢聚對苯二甲酸乙二醇酯（廢 PET）粉碎成小於 10 毫米的大小。

【0123】 將 1 千克的經粉碎的廢聚對苯二甲酸乙二醇酯（PET）及 416.3 克的氫氧化鈉（NaOH）溶解於 6 千克的乙二醇（EG）中，且然後供應至去聚合反應器，並在 180°C 下進行去聚合 60 分鐘，同時利用攪拌器攪拌。

【0124】 隨後，藉由使用傾析裝置將去聚合產物、對苯二甲酸（TPA）鹽及乙二醇（EG）分離成固體與液體，其中藉由蒸餾去除雜質來回收液相的乙二醇（EG），且將固相的對苯二甲酸（TPA）鹽溶解於水中以去除雜質。

【0125】 然後，將氫氧化鈉（NaOH）添加至不具有雜質的對苯二甲酸（TPA）鹽水溶液，以將其 pH 降低至 3.0 或小於 3.0，進而回收對苯二甲酸（TPA）。

[實驗例：對苯二甲酸的物理性質]

【0126】 量測根據實例 1 及實例 2 以及比較例 1 製備的對苯二甲酸的物理性質，且將結果示於表 1 中。

1) ΔY （德爾塔 Y）

【0127】 將再生對苯二甲酸（rTPA）樣品中的每一者取少量放入燒杯中，且使其溶解於濃度為 2.8% 的 NH_4OH 氨水溶液中 1 小時或長於 1 小時，且在溶解完成時，使溶液經過玻璃濾紙（孔徑：0.4 微米）後，將濾紙在 50°C 下乾燥 1 小時並冷卻。將經冷卻的濾紙放置於量測位置上，藉由使用彩色光譜儀量測 Y 值（A），且然

後由空白測試溶液(僅含 NH_4OH 而不含 rTPA 樣品的溶液)經過，並進行乾燥，量測另一 Y 值 (B) 作為參考，使用 Y 值 (A) 及 Y 值 (B) 來計算 $\Delta Y = A - B$ 。

2) 鹼透過率 (%)

【0128】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量放入燒杯中，且然後與 2 當量濃度 (N) KOH 水溶液以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至 rTPA 完全溶解，且藉由在紫外光-可見光(Ultraviolet-visible, UV-VIS) 光譜儀的空格中僅添加 2 當量濃度 KOH 溶液以將透過率校正為 100%並取完全溶解於 2 當量濃度 KOH 中的 rTPA，重複量測該溶液在 40 奈米下的透過率三次，使用所述值來計算透過率平均值。

3) 強制耐熱性 (耐熱性透過率, %)

【0129】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量添加至強制耐熱試管，且在將試管放置於塊加熱器 (block heater) 中後，在 280°C 下對其進行加熱 3 小時，並使其冷卻，取少量經熱處理的樣品放入至 100 毫升燒杯中，且然後利用 2 當量濃度 KOH 水溶液以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至其完全溶解於其中。將溶解的樣品運送至離心管，且以 3000 轉每分鐘離心 15 分鐘，取上清液，藉由向 UV-VIS 光譜儀的空格僅添加 2 當量濃度 KOH 溶液以將透過率校正為 100%，並取完全溶解於 2 當量濃度 KOH 中的 rTPA，重複量測三次 40 奈米下的透過率，使用所述值來計算透過率平均值。

4) 酸值

【0130】 將 rTPA 樣品中的每一者取少量 (A 克) 放入至燒杯中，且將吡啶及純水 (DIW) 添加至對應的燒杯，且然後以 300 轉每分鐘至 500 轉每分鐘攪拌 1 小時，直至樣品完全溶解，且在向空測試燒杯施加三滴吡啶、純水及酚酞指示劑後，對溶液進行滴定，同時藉由使用配有 0.5 當量濃度 (因子= 1) NaOH 標準溶液的自動滴定管裝置 (道斯麥特 (Dosimat)) 進行攪拌。在本文中，當顏色自無色變為紫色時，檢查終點以量測 0.5 當量濃度 NaOH 的消耗量 (b 毫升)，且亦以相同的方法檢查其中溶解 rTPA 樣品的燒杯的終點以量測 0.5 當量濃度 NaOH 的消耗量 (a 毫升)，使用所述值來計算酸值 (KOHmg/g) = (a-b)ml × F × 28.06 ÷ Ag。

【0131】 [表 1]

	強制耐熱性	鹼透過率	酸值	ΔY
實例 1	80	83.6	673.3	33
實例 2	82.5	91.1	675.1	18.1
比較例 1	82.2	81.9	672.8	46.5

【0132】 參照表 1，相較於比較例 1，實例 1 及實例 2 顯示出相似的特性，此證實實例藉由不使用溶劑並回收藉由去聚合製程分解的 EG，是相較於比較例而言更經濟的方法。

【0133】 儘管上面已經闡述本發明的示例性實施例，但是本發明不限於此，而是可在申請專利範圍的範圍內進行各種修改來實施，而此亦屬於本發明。

[工業適用性]

【0134】 本揭露是有關於一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，所述方法不限於廢料的類型，在將自工業或普通家庭收集的廢料添加至化學製程中之前不需要進行額外的製程（例如洗滌、粉碎、加工或類似製程），且不需要大量額外的溶劑或單獨的熱源來進行反應，所述反應利用簡單的裝置配置及低投資成本進行，且亦由於不存在溶劑的處理及廢棄而是環境友好的。

【符號說明】

【0135】

S1、S2、S3、S4、S5、S6:步驟

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種對聚酯進行機械化學去聚合的方法，包括：

在降解劑的存在下對所述聚酯進行粉碎，產生熱量，並將所述聚酯去聚合成二元酸及伸烷基二醇，以及

藉由使用所述熱量對所述伸烷基二醇進行蒸發來分離所述伸烷基二醇。

【請求項2】 如請求項1所述的方法，其中

在包含旋轉盤的粉碎反應器中實行所述去聚合。

【請求項3】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器更包括附接至所述旋轉盤的刀片。

【請求項4】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器更包括位於內壁上的擋板。

【請求項5】 如請求項1所述的方法，其中

所述熱量包括藉由對所述聚酯進行粉碎而產生的粉碎熱量、藉由所述聚酯與粉碎反應器的摩擦而產生的摩擦熱量或以上兩種熱量。

【請求項6】 如請求項1所述的方法，其中

藉由透過自外部額外供熱對所述伸烷基二醇進行蒸發來分離所述伸烷基二醇。

【請求項7】 如請求項1所述的方法，其中

所述去聚合是一種無需添加溶劑而進行的無溶劑反應。

【請求項8】 如請求項1所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法並不更包括在所述去聚合之前或之後對所述聚酯進行粉碎、壓碎或切割的製程。

【請求項9】 如請求項2所述的方法，其中

藉由以 500 轉每分鐘至 5000 轉每分鐘對所述旋轉盤進行旋轉來實行所述去聚合。

【請求項10】 如請求項2所述的方法，其中

所述粉碎反應器的內部溫度由於所述熱量而為 130°C至 300°C。

【請求項11】 如請求項1所述的方法，其中

實行所述去聚合達 5 分鐘與 120 分鐘。

【請求項12】 如請求項1所述的方法，其中

所述降解劑包括鹼、酸、鹽、一元醇、多元醇或其混合物。

【請求項13】 如請求項12所述的方法，其中

所述鹼包括氫氧化鈉、氫氧化鉀、氫氧化鋰、氨或其混合物，

所述酸包括鹽酸、硝酸、硫酸、碳酸、磷酸、乙酸、次氯酸（HClO）或其混合物，

所述鹽包括碳酸鹽、碳酸氫鹽、磷酸鹽、硫酸鹽、亞硫酸鹽、硝酸鹽、矽酸鹽、次氯酸鹽、甲酸鹽、乙酸鹽、檸檬酸鹽、草酸鹽或其混合物，

所述一元醇包括甲醇、乙醇、丙醇、丁醇或其混合物，且

所述多元醇包括乙二醇、正丙二醇、異丙二醇、二乙二醇、聚乙二醇、三乙二醇、二丙二醇、1,3-丁二醇、1,4-丁二醇、丙三

醇、苯甲醇、聚丙二醇、季戊四醇、三羥甲基丙烷或其混合物。

【請求項14】 如請求項1所述的方法，其中

所述降解劑為固態或水溶液。

【請求項15】 如請求項1所述的方法，其中

在所述聚酯中每 1.0 莫耳的所述二元酸以 0.75 莫耳至 3.0 莫耳添加所述降解劑。

【請求項16】 如請求項1所述的方法，其中

在所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，將所述伸烷基二醇分離且以固相鹽的形式獲得剩餘的所述二元酸。

【請求項17】 如請求項16所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法更包括自固相二元酸鹽中額外分離出剩餘的所述伸烷基二醇。

【請求項18】 如請求項16所述的方法，其中

在所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法中，
將固相二元酸鹽溶解於水中，
利用酸將所述固相二元酸鹽的水溶液中和，以沈澱二元酸晶體，且

藉由固液分離將所述二元酸晶體與所沈澱的產物分離。

【請求項19】 如請求項18所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法自所述固相二元酸鹽的所述水溶液中去除雜質。

【請求項20】 如請求項18所述的方法，其中

所述對聚酯進行機械化學去聚合的方法使所述二元酸晶體再結晶。

【請求項21】 一種用於使再循環聚酯聚合的組成物，包括：

藉由如請求項 1 所述的對聚酯進行機械化學去聚合的方法獲得的二元酸及伸烷基二醇。

【請求項22】 一種再循環聚酯，使用二元酸及伸烷基二醇生成，所述二元酸及所述伸烷基二醇是藉由如請求項1所述的對聚酯進行機械化學去聚合的方法而獲得。

【請求項23】 如請求項22所述的再循環聚酯，其中

所述再循環聚酯的顏色具有 45 或高於 45 的 L 值。