

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特許公報(B2)

(11) 特許番号

特許第3636463号
(P3636463)

(45) 発行日 平成17年4月6日(2005.4.6)

(24) 登録日 平成17年1月14日(2005.1.14)

(51) Int. Cl.⁷

F I

CO7C	51/09	CO7C	51/09	
CO7C	63/26	CO7C	63/26	L
// BO1J	31/02	BO1J	31/02	X
CO7B	61/00	BO1J	31/02	102X
		CO7B	61/00	300

請求項の数 6 (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願平7-511281
 (86) (22) 出願日 平成6年10月10日(1994.10.10)
 (65) 公表番号 特表平9-503769
 (43) 公表日 平成9年4月15日(1997.4.15)
 (86) 国際出願番号 PCT/EP1994/003357
 (87) 国際公開番号 W01995/010499
 (87) 国際公開日 平成7年4月20日(1995.4.20)
 審査請求日 平成13年8月6日(2001.8.6)
 (31) 優先権主張番号 136,636
 (32) 優先日 平成5年10月14日(1993.10.14)
 (33) 優先権主張国 米国(US)

(73) 特許権者
 エム・アンド・ジー・ポリメリ・イタリア
 ・エッセ・ピー・アー
 イタリア国 フロシノーネ、パトリカ O
 3010、ヴァイア・モロレンセ・ケーエ
 ム 10
 (74) 代理人
 弁理士 川原田 一穂
 (72) 発明者
 ロリック、ケヴィン・ルイス
 アメリカ合衆国オハイオ州44262 ム
 ンロー・フオールズ、ルーデン・アヴェニ
 ュー 102

審査官 穴吹 智子

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステルポリマーから低不純物でジカルボン酸を回収する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリエステル供給流からジカルボン酸を回収する方法であって、

(a) ポリエステルを、アルカリ金属水酸化物、及び水酸化第4アンモニウム又は非イオン界面活性剤そして必要であれば水と接触させて、アルカリ金属カルボン酸塩とジオール又はグリコールとを含む加水分解混合物を形成し、

(b) 酸化剤の添加により前記加水分解混合物を酸化して、不溶性不純物を含む酸化混合物を形成し、

(c) 前記酸化混合物から不溶性不純物を除去し、

(d) 前記酸化混合物を酸性化して酸性化混合物を形成し、該酸性化混合物からジカルボン酸を沈殿させ、

(e) 前記酸性化混合物からジカルボン酸を回収する操作を含む前記方法。

【請求項2】

ポリエステルがポリエチレンテレフタレートであり、ジカルボン酸がテレフタル酸である請求項1に記載の方法。

【請求項3】

酸化剤を、空気、過酸化水素、オゾン、酸素及びこれらの物質2種類以上の混合物の中から選択する請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】

酸化剤が空気である請求項 3 に記載の方法。

【請求項 5】

加水分解混合物を酸化するステップを、加水分解混合物中に空気を分散させることによって実施する請求項 1 から 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

加水分解混合物を形成するための別の成分としてアルコールを含ませる請求項 1 から 5 のいずれか一項に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

本発明は、加水分解によってポリエステルポリマーを解重合する方法に関する。本発明はより特定的には、塩基加水分解を介してポリエチレンテレフタレートからテレフタル酸及びエチレングリコールを回収する方法に関する。

ポリエチレンテレフタレート (PET) のような高分子量ポリエステルの加水分解は当業界で良く知られている。例えば、英国特許明細書第 822,834 号参照。加水分解プロセスは本質的に重合プロセスを逆にしたものであり、PET の場合は結果としてテレフタル酸及びエチレングリコールが得られる。

総てのポリマー再処理の場合と同様に、使用後 PET 再処理流は、回収及び再使用を容易にするために除去するか又は最少にしなければならない種々の物質に汚染されている。PET 容器の場合は、容器の元の中味の残渣が、容器製造プロセスで使用された他のプラスチック、樹脂及びグレーと共に存在する。ポリマー自体の中には、PET の製造に由来する触媒残渣及び添加物 (例えば染料及び顔料) が存在する。加えて、使用及び再生経路で付着した汚れ及び油も様々な量で存在する。現在使用されている再処理方法は、これらの汚染物を除去する能力が様々である。ある方法はコストのかかる精製ステップを必要とし、そのため再生製品の値段が未使用材料より遥かに高くなる。塩基加水分解は、着色不純物を除去するために、炭素吸着床を含むか又はアルコールで抽出するステップを含む。例えば欧州特許明細書第 497,662 号参照。

英国特許公開明細書第 1476539 号には、感光性銀乳化ポリエステルフィルム材料からのテレフタル酸の回収方法であって、銀成分が固相として残留するような水性アルカリ媒体中で該ポリエステルを酸化し、固相を分離し、液相を酸性化して溶解しているテレフタル酸成分を沈殿させる方法が開示されている。

本発明は、ポリエステル供給流からジカルボン酸を回収する方法であって、

(a) ポリエステルを、アルカリ金属水酸化物、及び水酸化第 4 アンモニウム又は非イオン界面活性剤そして必要であれば水と接触させて、アルカリ金属カルボン酸塩とジオール又はグリコールとを含む加水分解混合物を形成し、

(b) 酸化剤の添加により前記加水分解混合物を酸化して、不溶性不純物を含む酸化混合物を形成し、

(c) 前記酸化混合物から不溶性不純物を除去し、

(d) 前記酸化混合物を酸性化して酸性化混合物を形成し、該酸性化混合物からジカルボン酸を沈殿させ、

(e) 前記酸性化混合物からジカルボン酸を回収する

操作を含む方法を提供する。

本発明は、ポリエステルポリマーを解重合して、原料、即ちジカルボン酸及びグリコールに戻すための、改善された方法である。加水分解反応の速度は、少量の水酸化第四アンモニウム又は非イオン界面活性剤を加えることにより増加させ得る。本発明がもたらす別の改良点は、加水分解混合物中に存在する不純物を酸化するための酸化ステップの付加にある。この酸化ステップは、加水分解混合物中に空気を分散 (sparge) させることによって実施するのが好ましい。不純物は酸化されて不溶性不純物となるため、濾過又は他の一般的な方法で分離し得る。

より好ましくは、本発明は、PET をその原料であるテレフタル酸及びエチレングリコールに解重合しこれらの原料を回収するための改善された方法である。本発明は、PET をアルカリ金属水酸化物の水溶液と接触させてアルカリ金属テレフタレートとエチレングリコー

10

20

30

40

50

ルとを含む加水分解溶液を形成する塩基加水分解プロセスを使用する。不純物の分離後、酸化混合物を無機酸で酸性化してテレフタル酸を沈殿させ、これを濾過又は他の一般的な方法で分離する。エチレングリコールは、全体的プロセス図式の任意の地点で、一般的な方法により回収する。不純物の除去の結果、より純粋なポリマーグレードのテレフタル酸生成物が得られる。この生成物はより高い価値を有し、新しいPET材料への再生がより容易である。このように、本発明が提案する方法は、PET製造で再使用するのに適した、純度のより高いテレフタル酸生成物を、コストのかかる精製ステップを使用せずに製造する。本発明の実施に使用される供給流は、再処理PETのようなポリエステル供給流を含む。しかしながら、別のプラスチック、例えばポリ塩化ビニル、高密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、ポリプロピレン及びエチレン酢酸ビニルも再処理流中に存在し得る。ポリエステルには、ジカルボン酸又はそのジエステルと二塩基酸もしくはグリコールとの化合により生成した種々の縮合ポリマーが包含される。PETは現在再処理されている最も一般的なポリエステルであるため、本明細書では、本発明の方法をPETの再処理に適用した場合を採り上げて説明を行う。但し、本発明は種々のポリエステルの処理に使用でき、これらの処理を包含し、製造されたポリエステルの精製及び再生ポリエステルの処理も包含する。

再処理流中のPETは典型的には、テレフタル酸又はそのジエステルとエチレングリコール(1,2-エタンジオール)とから誘導される反復単位からなる。しかしながら、PETは少量の別のモノマーで改質することもできる。このような改質PETは、エチレングリコールの他に、テレフタル酸及び/又はグリコール以外の二酸から誘導される反復単位を少量含み得る。例えば、少量のイソフタル酸又はナフタレンジカルボン酸を、PETの製造で使用される二酸成分中で使用し得る。炭素原子数3~8のジオールを少量加えて改質したPETも、この種の改質PETを代表するものである。例えば、少量の1,4-ブタンジオールを、改質PETの製造で使用されるグリコール成分中で使用し得る。通常は、この種の改質PETの反復単位の約15重量%以下が、テレフタル酸及びエチレングリコール以外の二酸又はジオールからなる。別のポリエステルとしては、ポリプロピレンテフタレート(PPT)、ポリブチレンテフタレート(PBT)、ポリエチレンナフタレート(PEN)及びポリブチレンナフタレート(PBN)が挙げられる。PPTは、テレフタル酸又はそのジエステルとプロピレングリコール(1,3-プロパンジオール)とから誘導される。PBTは、テレフタル酸又はそのジエステルと1,4-ブタンジオールとから誘導される。PENは、ナフタレンジカルボン酸又はそのジエステル、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸と、エチレングリコール(1,2-エタンジオール)とから誘導される。PBNは、ナフタレンジカルボン酸又はそのジエステル、例えば2,6-ナフタレンジカルボン酸と1,4-ブタンジオールとから誘導される。

再処理供給流中のPETは主に、壘及び他の容器に配合されたPETに由来するが、別の用途、例えば繊維及びフィルムに由来するものであってもよい。再処理するPET製品は、典型的には、更に処理するための「フレーク」に機械的に変換される。例えば、PET飲料壘は典型的には、断面積 $4\text{mm}^2 \sim 100\text{mm}^2$ のフレーク状に粉碎される。この種のフレークは、より典型的には、 $15\text{mm}^2 \sim 65\text{mm}^2$ の断面積を有する。フレークの厚さは、再処理する壘の壁の厚さによって異なる。PETは、ホスフェートのような触媒失活剤、並びに別の添加剤、例えば耐衝撃性改良剤、加工助剤、充填剤、顔料及び染料(有機及び無機)、紫外線安定剤及び分解防止剤(antidegradant)を含み得る。

本発明の塩基加水分解プロセスは、このようなポリエステルフレークに直接適用できる。あるいは、塩基加水分解の前に、ポリエステルのオリゴマー(モノマー単位数が少ないポリマー鎖)に部分的に解重合してもよい。このステップでは標準的解重合方法を使用することができる。例えば、米国特許明細書第3,703,488号及び米国特許明細書第3,884,850号に記載の方法をPETの解重合に使用し得る。一般的には、2重量%~50重量%のエチレングリコールをPET供給流に加え、得られたPET/エチレングリコール混合物を $180 \sim 310$ の温度で加熱して解重合を生起させることによりPETを解重合するのが望ましい。好ましくは $220 \sim 270$ の温度を使用し、通常は7重量%~20重量%のエチレングリコールを使用するのが好ましい。エチレングリコールに代えて、ポリエステルの解重合することがで

10

20

30

40

50

きる別の極性溶媒、例えばプロピレングリコールもしくはブタンジオール、水又は酸を使用する解重合操作も使用できる。

特にPETの場合は、回収した原料中の不純物の存在が大きな問題となる。PETポリマー自体の中に含まれる不純物は、使用後PET再処理流中に存在する不純物と共に、回収テレフタル酸中で色の源となる。特定のPET用途のためには、回収テレフタル酸はできるだけ無色であることが極めて望ましい。なぜなら、テレフタル酸中に存在する色は総て、テレフタル酸をPETの製造に再使用した場合にPET製品に移行するからである。例えば透明な壘を製造するためには、PETは無色のポリマーでなければならない。

テレフタル酸生成物の色は、種々の一般的な方法、例えば下記の分光側光によって測定し得る。透過光中で着色して見える物質（例えばガラス又は壘）は、スペクトルの補色光部分の光を吸収するためにそう見える。例えば、黄色に見える物体は、紫/青光を吸収している。黄色の度合いは、試料に紫/青光を通し、試料を透過する前の光 (I_0) 及び透過した後の光 (I) の強度を比較することにより定量できる。この操作のために設計された道具は分光光度計、この場合は可視又は紫外線可視分光光度計と称する。

実際の操作では、試料を透過する前及び透過した後の光の強度の比、即ち $T = I/I_0$ で示されることがある。

あるいは、吸光度 (A) 又は透過率 (T) の逆数の対数、即ち $A = -\log T = \log(1/T) = \log(I_0/I)$ で示されることが多い。

任意の波長での吸光度は、一般にピアの法則として知られている方程式 $A = (a)(b)(c)$ に従い、吸光分子又はイオンの数に直接関連している。

前記式中、 a は吸光物質の吸光係数であり、 b は測定される溶液の光路の長さであり、 c は溶液中の吸光物質濃度である。係数 a は、所与の溶液中、所与の波長での物質の固有特性である。実際の操作では、 b は、所与の寸法、通常は1cmの試料ホルダーの使用により一定に維持される。以上の説明から、所与の波長における溶液の吸光度の増加は、吸光物質の濃度の増加、又はより高い吸光係数を有する新しい物質の導入に起因すると結論される。また、吸光度が大きければ大きいほど、所与の波長で吸収される光が多くなるため、溶液の補色の強さも増加する。

塩基加水分解プロセスでは、ポリエステル、例えばPETを、典型的にはアルカリ金属水酸化物の水溶液と接触させて、アルカリ金属塩、例えばテレフタレートと、ジオール又はグリコール、例えばエチレングリコールとを含む加水分解混合物を形成する。ポリエステルは、アルカリ金属水酸化物中で解重合するにつれて溶解する。ポリエステル粒子の大きさは解重合速度に影響する（小さい粒子は、大きい粒子と比べると、水酸化物に暴露される表面積がより大きいため、より速く解重合する）。該反応は典型的には約100 で、大気圧条件下で、1時間以下～10時間の範囲の反応時間にわたり、又はポリエステルの大半が解重合するまで実施する。より高い圧力及び温度を使用して、ポリエステルの解重合に必要な時間を短縮してもよい。

アルカリ金属水酸化物は典型的には過剰量で、例えばPETのようなポリエステル1モル当たり3モルのアルカリ金属水酸化物（50%過剰）で供給する。アルカリ金属水酸化物は100%過剰又は150%過剰で使用してもよいが、好ましくは、水酸化物のモル対ポリエステルのモルの比、又はジカルボン酸の当量モルに基づいて、10%過剰～50%過剰のレベルにする。

水酸化物の使用量は、妥当な長さの時間でポリエステルの溶解するのに十分なものでなければならない。アルカリ金属水酸化物は例えば、水酸化ナトリウムもしくは水酸化カリウム又はこれらの混合物である。コスト及び入手の容易さの観点で好ましいのは水酸化ナトリウムである。

加水分解反応の速度を高めるために、水酸化第四アンモニウム、例えば未置換又はフェニル置換 ($C_1 \sim C_4$) アルキルアンモニウムヒドロキシド、好ましくはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド又はベンジルトリメチルアンモニウムヒドロキシドを、アルカリ金属水酸化物と組み合わせて使用してもよい。水酸化第四アンモニウムは少量、例えばアルカリ金属水酸化物の総モル + 水酸化第四アンモニウムのモルの1モル%の量で使用するのが適

10

20

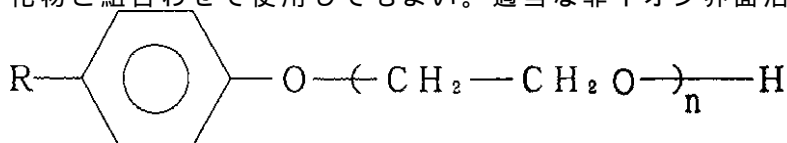
30

40

50

当である。本発明では、アルカリ金属水酸化物の総モル + 水酸化第四アンモニウムのモルの0.1モル% ~ 10モル%、好ましくは0.5モル% ~ 2モル%の量で水酸化第四アンモニウムを使用すると適切である。

あるいは、加水分解反応の速度を高めるために、非イオン界面活性剤をアルカリ金属水酸化物と組合わせて使用してもよい。適当な非イオン界面活性剤類の一つは、下記の式



を有する。前記式中、nは1~40の整数であり、Rは炭素原子数6~12、好ましくは炭素原子数8又は9の分枝アルキル基である。この種の非イオン界面活性剤は、Rohm & Haas社から商品名TRITONで市販されている。例えば、本発明ではオクトキシノール、Triron X-100が有用であることが判明した。別の適当な非イオン界面活性剤としては、炭素原子数5~22、好ましくは10~18の脂肪アルコールが挙げられる。この種の非イオン界面活性剤は、Shell Chemical Companyから商品名NEODOLで市販されている。本発明では、例えばNeodol 91-6が有用であろう。別の適当な非イオン界面活性剤類としては、酸化エチレン、酸化プロピレン及び酸化ブチレンの単純ポリエーテルが挙げられる。本発明では、例えばDow Chemical Companyから市販されているPolyglycol E200が有用と思われる。非イオン界面活性剤は任意に少量で、例えば、充填したポリエステル、例えばPETの総量の0.1重量%で使用する。本発明では、充填したポリエステルの総重量の0.001重量% ~ 0.5重量%、好ましくは0.01重量% ~ 0.2重量%の非イオン界面活性剤を使用するのが適当である。

加水分解混合物を形成するためには、成分の混合を容易にするのに十分な量の液体が望まれる。典型的には、アルカリ金属水酸化物を水溶液形態で提供するか、又はアルカリ金属水酸化物の他に水を加えて、ポリエステル及びアルカリ金属水酸化物の混合を容易にし、解重合生成物、即ちアルカリ金属塩及びグリコールを生成する。しかしながら、ポリエステル及びアルカリ金属水酸化物を、例えば押出機内で、存在する最少量の水と混合する比較的乾式の加水分解プロセスも考えれる。

本発明では、加水分解混合物中に存在し、当該プロセスをPETポリエステルに適用した場合に得られるテレフタル酸生成物に色を与え得る不純物を、除去し易いように、不溶性不純物に酸化し得ることが判明した。酸化は、ある種の不純物を水溶性生成物に変換させることもあり得、これらの生成物は得られた酸から洗浄によって除去する。酸化ステップで使用する酸化剤は、空気、オゾン、塩素、酸素、過酸化水素、次亜塩素酸ナトリウム及び過マンガン酸カリウムの中から選択し得る。好ましくは、空気、過酸化水素、オゾン、酸素及びこれらの物質2種類以上の混合物の中から酸化剤を選択する。より好ましくは、酸化剤は空気である。酸化剤の使用量は使用する酸化剤の種類に依存し、ジカルボン酸、例えばテレフタル酸生成物中の不純物を妥当な時間内で所望のレベルに減少させるのに十分なものでなければならない。コスト及び入手の容易さの観点から、空気を酸化剤として使用するのが特に好ましい。

酸化処理を容易にするために、酸化ステップ時に存在する水の量は、存在する液体の総量の5重量% ~ 30重量%のアルカリ金属塩、例えばアルカリ金属テレフタレートを含む溶液、好ましくはアルカリ金属塩の10重量% ~ 20重量%溶液を形成するのに十分なものでなければならない。比較的乾式の加水分解プロセスを使用する場合は、水を酸化ステップの一部として添加し得る。加水分解混合物は一般的な方法で酸化剤と接触させ得る。酸化ステップは、例えば、加水分解混合物中に空気を数分~数時間、適当には30分~5時間、好ましくは1~4時間分散させることにより実施する。分散は、空気容積流量を1~10、好ましくは3~6立方フィート/時(7~80×10⁻⁶、好ましくは2~5×10⁻⁵m³/s)にして生起させ得る。あるいは、加水分解混合物を、充填塔のような薄膜反応器内で酸化剤と接触させてもよい。得られる酸化混合物は、濾過又は他の一般的な方法で適当な除去される不溶性不純物(有機及び無機の両方)を含む。

10

20

30

40

50

不溶性不純物を除去した後の酸化混合物を無機酸で酸性化して、生成された酸、例えばテレフタル酸を一般的な方法で沈殿させる。無機酸は例えば、硫酸、塩酸又は硝酸である。あるいは、炭酸又は二酸化炭素を用いて酸化混合物を酸性化してもよい。ジカルボン酸は濾過又は他の適当な方法で酸性化混合物から回収し、次いで洗浄し、乾燥し得る。

任意的な別のステップで、やはり加水分解反応で生成されたジオール又はグリコール、例えばエチレングリコールを抽出、蒸留又は他の一般的な方法で回収してもよい。この回収ステップは、解重合反応後に、全体的プロセス図式の任意のの地点で実施し得る。PETの場合は、エチレングリコールの回収を例えばアルコールでの抽出によって行うと、テレフタル酸の沈殿の前であれば、テレフタル酸生成物中に存在する不純物が更に減少するという利点が得られる。

10

加水分解混合物の形成では、任意に、アルコールを水の添加と組み合わせるか、又はアルコールの代わりに水を添加し得る。好ましくは、PETの場合は、添加したアルコールがPETの解重合で生成したエチレングリコールの抽出にも使用される。適当なアルコールとしては、炭素原子数1～8の脂肪族又は脂環式アルコール、例えばメタノール、エタノール、イソプロパノール又はブタノール、好ましくは、PETの場合には、エチレングリコールが可溶性を示すアルコール、例えばイソプロパノールが挙げられる。水の代わりにアルコールを使用する場合は、成分の混合を容易にするのに十分な量のアルコールが望ましい。また、アルコールが唯一の希釈剤であり且つ抽出ステップが酸化の前に実施される場合は、酸化ステップを容易にするために、別の希釈剤、例えば水を加える必要がある。酸化ステップを容易にするために加える水の量は、存在する液体の総量に基づいて、アルカリ金属塩、例えばテレフタレート5重量%～30重量%溶液、好ましくは10重量%～20重量%溶液を形成するのに十分なものでなければならない。PETの場合には、エチレングリコール抽出ステップをテレフタル酸の沈殿の前に実施する時は、アルコールで別の不純物を除去して、回収されるテレフタル酸の質を更に改善し得る。

20

以下に比較及び非限定的実施例を挙げて本発明をより詳細に説明する。

実施例 1

ステンレス鋼ビーカー内で180.0gの水酸化ナトリウムを同量の脱イオン水に加えることにより、水酸化ナトリウム溶液を調製した。該溶液に透明なポリエチレンテレフタレート(PET)フレーク(288g)を加え、得られた混合物を加熱し、112～118で1.5時間にわたり還流で攪拌し、次いで水で約800mlに希釈した。該混合物を更に6時間にわたり95～100で加熱し、次いで3lに希釈した。溶液はすぐに沈殿物を形成し始めた。

30

前記溶液の約半分(実施例1A)をデカンテーションによって除去し、空気を3時間分散させた。試料1Aを濾過して(Whatman 3濾紙を使用)0.138gの不溶性不純物を除去し、次いで約2.5のpHに酸性化した。沈殿したテレフタル酸(TPA)を濾過し(Whatman 1濾紙を使用)、洗浄し、乾燥すると、100.0gのTPAが得られた。試料1Aから除去された不純物の量は 1.38×10^{-3} g/g回収TPAであった。

溶液の残りの半分(実施例1B)を3時間還流させ、次いで濾過して(粗いワイヤメッシュスクリーン及びWhatman 3濾紙を使用)27.6gの非反応PETフレークと、0.064gの不溶性不純物とを除去した。濾液を約2.5のpHに酸性化し、沈殿TPAを濾過し(Whatman 1濾紙を使用)、洗浄し、乾燥した。試料1Bから回収されたTPAの量は110.1gであった。試料1Bから除去された不純物の量は 0.579×10^{-3} g/g回収TPAであった。

40

試料1A及び1BからのTPA総収率は93.3%であった。TPA生成物の色を測定するために、脱イオン水中12.5重量%水酸化カリウム溶液を調製し、この溶液10.00gをバイアル内で1.500gのTPAに加えた。得られた混合物を溶解するまで振盪し、次いで1アリコートにキュベット内に配置し、紫外線可視分光光度計(Hewlett Packardモデル8450A)内に挿入した。吸光度を350nmで測定した。この波長での吸光度が大きければ大きいほど、より多くの紫/青光が吸収され、試料がより濃く黄色に見える。試料1Aは0.281の吸収度を示し、試料1Bは0.356の吸収度を示した。これらの値は、酸化ステップの使用を介して着色状態が改善されたことを示すものである。参考までに、未使用TPAは約0.045の吸収度を示す。視覚検査では、再生TPA試料は未使用TPAと区別がつかなかった。

50

実施例 2

水酸化ナトリウム (180g)、脱イオン水 (180g) 及び透明PETフレーク (288g) を実施例 1 に記載のように混合した。得られた混合物を 100 ~ 110 で 6 時間還流させ、その間混合物を攪拌可能にしておくために定期的に水を加えた。次いで、混合物を約 800ml に希釈し、80 ~ 90 に加熱し、粗いワイヤメッシュスクリーンで濾過して 24.4g の非反応 PET を除去した。残りの溶液は沈殿物を形成し始めた。

前記溶液の一部 (実施例 2A) をデカンテーションによって除去し、濾過にかけて (Whatman 3 濾紙を使用) 0.159g の不溶性不純物を除去し、次いで約 2.5 の pH に酸性化して TPA を沈殿させた。TPA 沈殿物を濾過し (Whatman 1 濾紙を使用)、洗浄し、乾燥すると、159.5g の TPA が得られた。試料 2A から除去された不純物の量は 0.996×10^{-3} g/g 回収 TPA であった。

溶液の残部 (実施例 2B) に空気を 4 時間分散させ、次いで濾過して 0.0867g の不溶性不純物を除去した。濾液を約 2.5 の pH に酸性化して TPA を沈殿させ、TPA 沈殿物を濾過し、洗浄し、乾燥すると、63.3g の TPA が回収された。試料 2B から除去された不純物の量は 1.37×10^{-3} g/g 回収 TPA であった。

試料 2A 及び 2B からの TPA 総収率は 97.8% であった。

実施例 3

透明 PET フレーク (288g)、水酸化ナトリウム (132g) 及び脱イオン水 (130g) を 1l 反応器内で混合し、圧力下で 165 に加熱した。(35分でこの温度に到達した)。165 で 3 時間後、300ml の水を反応器に充填し、温度を 90 以下に下げた。反応器から懸濁液を取り出し、反応器内に 250ml/回で水を 2 回かけた。次いで反応器を分解し、残りの物質を回収した。洗浄液をまとめて約 80 に加熱してテレフタル酸ナトリウムを溶解し、該溶液を 15 メッシュスクリーンに通して非反応 PET フレークを分離した。非反応フレーク (57.8g、充填量の 20.0%) を水で洗浄し、乾燥した。

次いで、テレフタル酸ナトリウム溶液及び洗浄液に空気を 3 ~ 6 標準立方フィート/時 ($2.4 \times 10^{-5} \sim 4.7 \times 10^{-5}$ m³/s) の速度で 1 時間分散させた。次いで溶液を濾過し (Whatman 3 濾紙を使用)、0.3224g の不純物を回収した。濾過した溶液を 50% 硫酸で pH 2.0 ~ 3.0 に酸性化して TPA を沈殿させた。TPA を濾過し、洗浄し、乾燥した。回収された TPA の量は 191.1g、即ち理論値の 96.0% であった。除去された不純物の量は 1.69×10^{-3} g/g 回収 TPA であった。

実施例 4

実施例 3 の方法を用いて、透明 PET フレーク (288g)、水酸化ナトリウム (130.7g)、水酸化カリウム (1.9g) 及び脱イオン水 (130g) を反応器に充填した。温度を 60 分間で 165 にし、この温度に 3 時間維持した。ワークアップ後、47.7g の PET フレーク (充填量の 16.6%) が回収された。空気酸化後、0.3465g の不純物が除去され、酸性化後に 199.9g の TPA が回収された (理論値の 96.2%)。除去された不純物の量は 1.73×10^{-3} g/g 回収 TPA であった。

実施例 5

実施例 3 の方法を用いて、透明 PET フレーク (288g)、水酸化ナトリウム (126g)、水酸化カリウム (8.4g) 及び脱イオン水 (130g) を反応器に充填した。反応器温度を 45 分間で 165 に上げ、この温度に 3 時間維持した。回収された非反応 PET フレークは 42.8g (充填量の 14.9%) であった。空気酸化後、0.3612g の不純物が除去され、203.6g の TPA (理論値の 96.0%) が回収された。除去された不純物の量は 1.77×10^{-3} g/g 回収 TPA であり、テレフタル酸は 0.284 の吸光度を示した。

実施例 6 本発明例

実施例 3 の方法を用いて、透明 PET フレーク (288g)、水酸化ナトリウム (130.7g)、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド 25 重量% 水溶液 (12.0g) 及び脱イオン水 (130g) を反応器に充填した。反応器温度を 30 分間で 165 に上げ、この温度に 3 時間維持した。回収された非反応 PET フレークは 39.1g (充填量の 13.6%) であった。空気酸化後、0.3644g の不純物が除去され、207.8g の TPA (理論値の 96.6%) が回収された。除去された不純物

10

20

30

40

50

の量は 1.75×10^{-3} g/g回収TPAであった。

実施例 6 の非反応PET量（充填量の13.6%）は、反応温度及び時間が同じであるのに、実施例 3 の量（充填量の20%）よりかなり少ない。これは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドが解重合反応の速度を増加させたことを意味する。

実施例 7

透明PETフレーク（288g）、水酸化ナトリウム（130.7g）、水酸化カリウム（1.9g）及び脱イオン水（130g）を1l反応器内で混合し、圧力下で100 に加熱した。反応器が100 に達した時点で、250mlのイソプロパノールを注入口を介して加えた。得られた混合物を35分間で150 に加熱した。該混合物を3時間150 に維持し、次いで80 以下に冷却した。次いで反応器を空にし、イソプロパノールで濯いた。スラリーを濾過し、フィルターケーキをイソプロパノールで洗浄した。

10

フィルターケーキを2.5lの熱水に溶解し、15メッシュスクリーンに通して、非反応PETを除去した（14.4g、即ち充填量の5.0%が回収された）。濾液に空気を3～6標準立方フィート/時（ $2.4 \times 10^{-5} \sim 4.7 \times 10^{-5} \text{ m}^3/\text{s}$ ）の速度で1時間分散させ、次いで濾過し（Whatman 3濾紙を使用）、0.2236gの不純物を除去した。濾液をpH2.5に酸性化してテレフタル酸を沈殿させ、これを濾過し、洗浄し、乾燥した。TPAの収率は230.5g（理論値の97.4%）であり、吸光度は0.299であった。

イソプロパノール画分をまとめて回転蒸発器で濃縮すると、グルー等での汚染が目に見えるパラ色のエチレングリコールが88.9g得られた。この溶液の一部（83.1g）を80 で真空蒸留すると53.0g（理論値の64%）のエチレングリコールが得られ、蒸留ポット内に25.1gの残渣（淡褐色ペースト）が残った。

20

この方法では、除去された不純物の量は、濾過によって除去された量 + エチレングリコール回収後に残った残渣の一部であった。

実施例 8 本発明例

実施例 3 の方法を用いて、透明PETフレーク（288g）、水酸化ナトリウム（132g）、非イオン界面活性剤Triron X - 100（0.28g）及び脱イオン水（130g）を反応器に充填した。反応器温度を35分間で165 に上げ、この温度に3時間維持した。回収された非反応PETフレークは34.5g（充填量の12.0%）であった。空気酸化後、0.4582gの不純物が除去され、209.9gのTPA（理論値の97.7%）が回収された。除去された不純物の量は 2.18×10^{-3} g/g回収TPAであった。

30

実施例 8 の非反応PET量（充填量の12.0%）は、反応温度及び時間が殆ど同じであるのに、実施例 3 の量（充填量の20%）よりかなり少ない。これは、非イオン界面活性剤が解重合反応の速度を増加させたことを意味する。

前記実施例中、実施例1A、2B、3、4、5、6、7及び8は本発明の実施例であり、実施例1B及び2Aは比較実施例である。下記の表は、前述の種々の方法によって除去された不純物の量、及び得られたテレフタル酸生成物の色を測定した場合の結果をまとめて示すものである。通気ステップの付加は明らかにTPA再処理流からの不純物除去を促進し、従ってTPA生成物の質を高めている。

実施例	方法	回収不純物* g/g TPA	色吸光度* (@ 350 nm)
1A 請求項外	加熱 (7.5 時間) + 通気 (3 時間)	1.38×10^{-3}	0.281
1B 比較例	加熱 (10.5 時間)	0.579×10^{-3}	0.356
2A 比較例	加熱 (6 時間)	0.996×10^{-3}	—
2B 請求項外	加熱 (6 時間) + 通気 (4 時間)	1.37×10^{-3}	—
3 請求項外	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	1.69×10^{-3}	—
4 請求項外	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	1.73×10^{-3}	—
5 請求項外	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	1.77×10^{-3}	0.284
6	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	1.75×10^{-3}	—
7 請求項外	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	—	0.299
8	加熱 (3 時間) + 通気 (1 時間)	2.18×10^{-3}	—

* 測定した場合

10

20

30

40

フロントページの続き

(56)参考文献 特開昭50-142234(JP,A)

特開昭48-061446(JP,A)

化学大辞典編集委員会編, テレフタル酸, 化学大辞典6, 共立出版株式会社, 1989年 8月
15日, 縮刷版第32刷, P220、221

(58)調査した分野(Int.Cl.⁷, DB名)

C07C 51/09

C07C 63/26

C08J 11/10