



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103458999 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 18

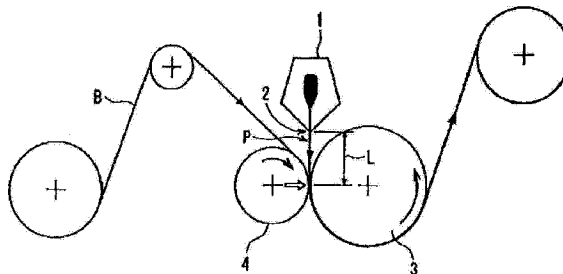
- (21) 申请号 201280018017. 9 C07C 29/76(2006. 01)
- (22) 申请日 2012. 02. 10 C07C 31/04(2006. 01)
- (30) 优先权数据 C07C 31/08(2006. 01)
 - 2011-027981 2011. 02. 11 JP C07C 31/10(2006. 01)
 - C07C 31/12(2006. 01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日
2013. 10. 11
- (86) PCT申请的申请数据
PCT/JP2012/053167 2012. 02. 10
- (87) PCT申请的公布数据
W02012/108535 JA 2012. 08. 16
- (71) 申请人 日清食品控股株式会社
地址 日本大阪府
- (72) 发明人 山内邦夫
- (74) 专利代理机构 北京林达刘知识产权代理事
务所(普通合伙) 11277
代理人 刘新宇 李茂家
- (51) Int. Cl.
B01D 61/36(2006. 01)
B01D 69/12(2006. 01)
B29C 47/02(2006. 01)
B32B 27/36(2006. 01)

权利要求书1页 说明书16页 附图3页

(54) 发明名称
醇浓缩方法

(57) 摘要

本发明涉及醇浓缩方法,其中通过在透气性膜状基材的至少一个表面上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体来密封和保存醇水溶液预定的时间,而简单地浓缩醇水溶液。



1. 一种醇浓缩方法,其包括以下步骤:

通过在透气性膜状基材的至少一个表面上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体来密封包含醇类的水溶液;和

在所述层压体中保存所述包含醇类的水溶液预定的时间。

2. 根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法,其中所述聚对苯二甲酸乙二酯为均聚对苯二甲酸乙二酯。

3. 根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法,其中所述通过挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体中的层压表面为热封性的。

4. 根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法,其中所述基材为纸或无纺布。

5. 根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法,其中所述聚对苯二甲酸乙二酯的固有粘度为 0.72 至 0.88dL/g。

6. 根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法,其中通过包括使熔融的聚对苯二甲酸乙二酯挤出通过层压用模头的层压方法进行所述挤出层压,其中从所述模头的开口部到支持基材的空气隙为 25cm 以下。

7. 用于根据权利要求 1 所述的醇浓缩方法中的层压体,其中所述层压体通过在透气性膜状基材的至少一个表面上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成。

醇浓缩方法

技术领域

[0001] 本发明涉及用于在包含醇类的水溶液中浓缩醇,例如甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的方法。

背景技术

[0002] 乙醇或甲醇为可燃液体,并且当处理为具有较高浓度时,其燃烧能升高。因此,其可变为用于内燃机等中的汽油或轻油等的替代燃料。另外,近年来,由于化石资源例如汽油、轻油和煤油的量有限,并且由于环境问题,已加速发展利用醇燃料作为汽车等燃料。在这种情况下,同样需要例如高浓度的乙醇。

[0003] 作为用于浓缩乙醇的方法,通常已知蒸馏法。然而,为了加热、加压等,该方法需要非常大量的能量。

[0004] 另外,作为用于低成本浓缩乙醇的方法,已提出利用超临界状态的醇浓缩方法(专利文献 1),和聚合物膜分离法(专利文献 2)。

[0005] 还公开了包括使在包含醇类的水溶液中的醇与预定的脂肪酸反应以使醇转换为疏水性酯化合物,并将疏水性酯化合物水解以获得乙醇的方法(专利文献 3)。

[0006] 现有技术文献:

[0007] 专利文献:

[0008] 专利文献 1:JP-A-4-193304

[0009] 专利文献 2:JP-A-7-777

[0010] 专利文献 3:JP-A-2010-235505

发明内容

[0011] 发明要解决的问题

[0012] 然而,上述专利文献 1 和 2 中所述的方法仍存在高成本的问题和分离膜的耐久性的问题。即使专利文献 3 中所述的方法,也需要预定的有机溶剂和预定的化学品,并且必须小心操作,从而需要大量时间和劳动力。

[0013] 如上所述,用于浓缩乙醇的常规方法需要大量能量和某些植物。因此,已期望更简单且便宜的浓缩方法。

[0014] 在这些背景下,本发明人的目的在于开发更简单地浓缩包含醇类的水溶液中的醇的方法。

[0015] 用于解决问题的方案

[0016] 本发明人等研究了通过将熔融的聚对苯二甲酸乙二酯直接挤出层压于纸基材上,而不使用锚涂剂来获得层压体的方法。当他们使用通过该方法获得的层压体进行各种试验时,他们发现该层压体可用于醇的浓缩。

[0017] 即,他们发现当使用层压体制备容器,将包含醇类的水溶液密封入容器以得到密封状态,并将溶液在该状态中保存预定时间时,仅溶液中的水挥发从而浓缩乙醇。

[0018] 因此,根据本发明,提供醇组分的浓缩方法,其包括以下步骤:

[0019] 通过在透气性膜状基材的至少一个表面上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体来密封包含醇类的水溶液;和

[0020] 在层压体中保存包含醇类的水溶液预定的时间。

[0021] 本发明的醇组分浓缩方法中,优选

[0022] 1. 聚对苯二甲酸乙二酯为均聚对苯二甲酸乙二酯;

[0023] 2. 通过挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体中的层压表面为热封性的;

[0024] 3. 基材为纸、无纺布或网状物;

[0025] 4. 聚对苯二甲酸乙二酯的固有粘度为 0.72 至 0.88dL/g;和

[0026] 5. 通过包括使熔融的聚对苯二甲酸乙二酯挤出通过层压用模头(例如 T-模头)的层压方法进行所述挤出层压,其中从所述模头的开口部到支持基材的空气隙为 25cm 以下。

[0027] 根据本发明,还提供用于醇组分浓缩方法的层压体,其中所述层压体通过在透气性膜状基材的至少一个表面上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成。

[0028] 发明的效果

[0029] 根据本发明的醇组分浓缩方法,即使低浓度的包含醇类的水溶液也可通过简便方法浓缩为高浓度,而无需大量能量、化学品或植物。因此,本发明的方法可有助于醇燃料的利用。

[0030] 根据本发明的醇组分浓缩方法中利用的层压体,由于层压体具有热封性,可容易地密封醇水溶液。

附图说明

[0031] [图 1] 为示出在用于生产本发明的层压体的方法中使用的设备的实例的配置的示意图。

[0032] [图 2] 为示出各种醇的水溶液的保存试验中重量变化的图。

[0033] [图 3] 为示出包含杂质的醇水溶液的保存试验中重量变化的图。

具体实施方式

[0034] 下面将描述本发明的实施方案。

[0035] (聚对苯二甲酸乙二酯)

[0036] 在用于本发明的醇组分浓缩方法的层压体中,重要特征在于将聚对苯二甲酸乙二酯直接涂布于透气性膜状基材的至少一个表面上。

[0037] 本发明中的聚对苯二甲酸乙二酯基本上由聚酯构成,所述聚酯通过作为二醇组分的乙二醇和作为二羧酸组分的对苯二甲酸的缩聚形成,并且其具有彼此连接的酯键。即使通过与对苯二甲酸二甲酯的酯交换反应也可进行酯键的形成。

[0038] 用于本发明的层压体中,优选使用均聚对苯二甲酸乙二酯作为聚对苯二甲酸乙二酯。该均聚对苯二甲酸乙二酯指通过作为二醇组分的乙二醇和作为二羧酸组分的对苯二甲酸的缩聚反应而形成的通用聚对苯二甲酸乙二酯,并且其不积极地包含其它组分。均聚对

苯二甲酸乙二酯并不意味着排除在制备聚对苯二甲酸乙二酯期间作为副产物形成的杂质。

[0039] 即,在均聚对苯二甲酸乙二酯中的“均”的含义是达到排除特殊的聚酯树脂例如共聚酯树脂或共混树脂的效果。例如,日本专利第 3749000 号公报中列举了特殊聚酯树脂的实例。

[0040] 不言而喻,本发明所提及的“均聚对苯二甲酸乙二酯”还包括就本发明的技术范围而言故意混入的微量第三组分的那些。

[0041] 就成膜性而言,重要的是用于本发明的层压体中的均聚对苯二甲酸乙二酯的固有粘度(IV)在 0.72 至 0.88dL/g,特别是 0.80 至 0.83dL/g 的范围内。如果固有粘度低于该范围,则成膜性将不良。如果固有粘度高于该范围,则将引起挤出性不良。

[0042] 此外,根据公知的配方,用于本发明的层压体的均聚对苯二甲酸乙二酯可混入本身公知的膜用配合剂,例如,防结块剂、抗静电剂、滑润剂、抗氧化剂和紫外线吸收剂。

[0043] (透气性膜状基材)

[0044] 本发明中,使用通过在透气性膜状基材上挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯形成的层压体来浓缩醇。通过将聚对苯二甲酸乙二酯层压至膜状基材,基材充当聚对苯二甲酸乙二酯层的保护基材,由此防止对层引起的破损等,并且有利于其加工。

[0045] 本发明中,膜状基材需要具有透气性以使用层压体密封包含醇的溶液并使包含于醇中的水挥发。

[0046] 本发明中的透气性膜状基材的具体实例包括,但不局限于,纸、布和无纺布。

[0047] 在层压体中使用纸作为膜状基材的情况中,可完全使用通常用于纸容器中的纸板,并且根据用途可采用其各种形式。例如,还可使用象牙纸板(ivory board)、纸杯基纸(cup stock base paper)、马尼拉纸板、纸盒纸和合成纸,尽管不局限于这些。

[0048] 基纸的基重不限定,但优选,通常在 180 至 500g/m² 的范围内。

[0049] 如果基重小于该范围,则所得容器的机械强度可能比使用上述范围获得的那些差。另一方面,如果基重大于上述范围,则所得容器过重以致与所述范围内的基重相比其操作性能和经济性可能不良并且其成型性可能差。

[0050] 为增强纸基材表面的湿润性和改善其对聚对苯二甲酸乙二酯的粘着,纸基材可进行表面处理例如电晕放电处理、火焰处理、等离子体处理或臭氧化。

[0051] 对于无纺布或网状物,可使用各种类型。例如,例举纺粘聚酯(spun bonded polyester)或聚烯烃无纺布或网状物。

[0052] (层压体)

[0053] 在用于本发明的醇浓缩方法中的层压体中,包括上述聚对苯二甲酸乙二酯(以下可简称为“PET”)的涂层形成于膜状基材的至少一个表面上。优选,PET 层涂布于膜状基材的两个表面上。

[0054] PET 层的厚度不能仅仅根据层压体的用途,和由层压体形成的容器的形状等而定。然而,从成膜性、耐热性、耐水性、保香性或热封性的方面,其厚度优选在 10 至 60 μm 的范围内。更优选的范围为 12 至 50 μm。

[0055] 在任意该范围内,可确保在与随后所述的热密封相关的充足的热封性,并且可调节密封度。

[0056] 对于用于本发明中的其中层压聚对苯二甲酸乙二酯的层压体,需要保持水蒸汽透

过性。因此,不能提供具有高水蒸汽阻挡性的层,例如铝箔或烯烃树脂层。

[0057] (热封性)

[0058] 本发明中使用的通过挤出层压聚对苯二甲酸乙二酯而形成的层压体优选具有热封性。即,如稍后所述,本发明中需要将醇水溶液收纳于上述层压体中,然后密封层压体,并在密封的层压体中保存醇水溶液。

[0059] 为了密封具有与醇水溶液接触的聚对苯二甲酸乙二酯表面的层压体,可允许聚对苯二甲酸乙二酯表面彼此热封,由此可容易实现密封状态。通过根据稍后所述的制造方法设定条件,可维持本发明中的层压体的热封性。

[0060] (层压体的生产方法)

[0061] 在用于本发明的层压体的生产方法中,不是通过使用粘合剂等将拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜结合到膜状基材。相反,熔融挤出聚对苯二甲酸乙二酯,并直接涂布(层压)于膜状基材表面上。

[0062] 在该情况中,即使当在上面层压聚对苯二甲酸乙二酯的膜状基材的表面上没有涂布锚涂剂时也可进行层压。

[0063] 在本发明所用的层压体的生产中,在通过挤出涂布将由聚对苯二甲酸乙二酯形成的熔融树脂层压到膜状基材上时,重要的是选择加工条件。

[0064] 特别地,模唇开口部和膜状基材之间的距离是重要的。优选将从模头的模唇开口部到膜状基材的距离(即,空气隙)设定于 25cm 以下,优选在 5 至 20cm 的范围内。

[0065] 而且,从挤出机挤出的熔融树脂的挤出温度基于使用的聚对苯二甲酸乙二酯的熔点(T_m) 优选设定于在接近 $T_m+25^\circ\text{C}$ 以上,但低于 $T_m+70^\circ\text{C}$ 的范围内的值。

[0066] 此外,在挤出期间的挤出压力优选设定于 3.5 至 6.5MPa,特别是 4.0 至 6.0MPa。

[0067] 优选,实测温度距各温度设定的偏差应当小。同样压力调节应当优选精确进行。

[0068] 通过将所述参数设定在上述范围内,可抑制膜起皱(film shaking)的发生,并且可容易地生产膜厚度均匀性优异或涂布密合性优异的层压体。从稍后所述的实施例的结果也可清楚地看见这些事实。

[0069] 即,从稍后所述的实施例的结果可清楚地看出,如果空气隙大于 25cm,则在 4mm 以上宽度中发生膜两边缘(边端)的边端起皱,即,两边起皱,并且膜厚度中的波动范围为所需厚度的 $\pm 20\%$ 以上,从而难以形成均匀厚度的膜(PET 层)(比较例 1,表 1)。而且,热封性也不足(比较例 1,表 4)。

[0070] 如果在熔融挤出期间聚对苯二甲酸乙二酯的挤出温度偏离 $T_m+25^\circ\text{C}$ 至 $T_m+70^\circ\text{C}$ 的范围,则难以形成均匀膜厚度的涂布,并且所得膜在边端起皱和与满足上述范围的那些相比的粘合性方面明显较差(比较例 2 和 3,表 2)。而且,如果挤出压力偏离 3.5 至 6.5MPa 的范围,则与满足上述范围的那些相比,所得膜在边端起皱和膜厚均匀性方面明显不满意(比较例 4 和 5,表 3)。

[0071] 相反,在满足全部上述条件的生产方法中,明显的是边端起皱的宽度局限于小于 4mm,膜厚度的波动范围窄至小于所需膜厚度的 $\pm 20\%$,并且粘合性优异(实施例 1 至 18)。

[0072] 图 1 为用于本发明的层压体的生产方法中的设备的实例的示意图。通过挤出机(未示出)熔融-捏合聚对苯二甲酸乙二酯,并作为熔融树脂膜 P 挤出通过 T-模头 1 的模唇 2 到纸基材 B 的表面上。然后,在冷轧辊 3 和加压辊 4 之间夹持膜-基材结合体,由此生

产本发明的层压体。空气隙表示为从 T- 模头的模唇 2 至纸基材 B 的表面的距离 L。

[0073] 本发明中,在将 PET 熔融树脂膜 P 挤出到膜状基材 B 上后,如上所述,所得复合体在冷轧辊 3 和加压辊 4 之间夹持。在该情况中期望通过冷轧辊猝灭 PET 层以抑制聚对苯二甲酸乙二酯的结晶化。这能够确保 PET 层的热封性。冷轧辊的表面温度优选在 10 至 35℃ 的范围内,然而其不受限制。

[0074] 同样重要的是维持熔融树脂膜的挤出压力在恒定值,并且另外期望在挤出机和模头之间提供齿轮泵,尽管这没有示出。

[0075] 作为用于挤出聚对苯二甲酸乙二酯的模头,可使用通常用于树脂的挤出涂布的模头。优选,模唇的开口宽度在 0.4 至 1.4mm 范围内,并且模头宽度在 90 至 180cm 范围内。而且,在本发明的条件下,根据 PET 层的均匀膜厚度和粘合性,优选以 50 至 100m/min 的线速度层压。

[0076] (包含醇类的水溶液)

[0077] 本发明中提及的包含醇类的水溶液(本文可简称“醇水溶液”)指包含至少水和醇组分的溶液。醇的类型不限定,但是例举乙醇、甲醇、丙醇和丁醇作为实例。

[0078] 特别是近年来生物乙醇的普及,需要浓缩任何此类醇水溶液(例如,乙醇水溶液)。根据通过使用谷类等作为原料的发酵来获得乙醇的方法,醇的浓度通常为约 10% 左右的低浓度。用本发明的浓缩方法,即使从该粗乙醇水溶液的浓缩也是可以的。

[0079] 此外,由包含乙醇的各种废液的浓缩也是可以的。如果包含大量杂质,不言而喻,如果需要,可增加纯化步骤,例如过滤或离心。

[0080] (醇的浓度)

[0081] 作为本发明方法的浓缩对象的醇水溶液中的醇的浓度没有限定。即,只要醇水溶液包含甚至几个百分数的浓度的乙醇,即可浓缩。

[0082] 浓缩操作后的乙醇浓度没有限定,而且如果设置为长保存期,可将醇浓度浓缩至高达 99% 以上。

[0083] 即使醇水溶液在浓缩以及浓缩之前包含杂质,醇水溶液也不产生问题。特别地,如果杂质为固体,则在浓缩之前或浓缩期间其可通过例如过滤或倾析等手段除去。

[0084] 如果在醇水溶液中包含盐、蛋白质等,则将醇水溶液浓缩至一定程度可使其沉淀为固体。因此,通过使其分离和继续浓缩,可降低杂质。

[0085] (醇水溶液的密封)

[0086] 本发明中,使用的层压体的聚对苯二甲酸乙二酯层具有热封性。因此,醇水溶液可通过形成由聚对苯二甲酸乙二酯制成的密闭件(enclosure)的内表面,在所述密闭件的内部收纳醇水溶液,然后使密闭件的聚对苯二甲酸乙二酯层表面彼此热封来密封。

[0087] 由于以上述方式可比较容易地密封醇水溶液,所以可容易地调节密封状态。

[0088] 具体地,使用层压体制备容器,并施加热到聚对苯二甲酸乙二酯的表面,由此可密封由层压体制备的容器的开口部。

[0089] 热封的温度没有规定,但是可通常为 160℃ 以上左右。可将脉冲热封机等用于热封。

[0090] 除了上述通过使用层压体的热封等的密封方法以外,还可使用包括如下的方法:将作为浓缩对象的醇水溶液放入硬质容器例如金属或塑料容器,将本发明的层压体作为盖

施加到容器开口上部,并加热密封容器的开口部和层压体的聚对苯二甲酸乙二酯部分。由于本发明特别地涉及聚对苯二甲酸乙二酯,所以其优选使用由聚对苯二甲酸乙二酯制成的塑料容器。

[0091] 可选地,将醇水溶液收纳于由聚对苯二甲酸乙二酯等材料形成的袋中,然后加热密封具有本发明的层压体的袋的开口部是适宜的。

[0092] (保存条件、保存温度和保存期间)

[0093] 本发明中,用于容器收纳并密封醇水溶液的保存条件没有限定,但优选保存温度为常温至 70℃左右。特别地,更优选 30 至 60℃左右的温度。保存温度越高,浓缩所需的时间越短。

[0094] 本发明中,通过使容器在上述温度条件下简单地保存(静置)可发生浓缩。因此,无需任何其它多余操作等。

[0095] 在保存预定时间后,开封容器,并可回收浓缩的乙醇。

[0096] 实施例:

[0097] 下面将示出具有层压到膜状基材的聚对苯二甲酸乙二酯的层压体的制造实施例以及使用层压体的乙醇浓缩的实施例作为本发明的实施例。

[0098] 1. 聚对苯二甲酸乙二酯层压体的制备

[0099] (实施例 1)

[0100] 调节挤出层压机以使相对于具有调节至 0.8mm 的模唇开口宽度的模头(宽度:约 110cm)的空气隙(空气隙=从 T-模头的模唇开口部到要涂布的纸杯基纸的距离)为 10cm。将 300℃挤出温度下的均聚对苯二甲酸乙二酯在 6.0MPa 的挤出压力下从模头挤出,并涂布于纸杯基纸(电晕放电处理的;基重 320g/m²)上。用于实施例 1 至 14 和比较例 1 至 5 的均聚对苯二甲酸乙二酯具有 0.83dL/g 固有粘度和 250℃熔点(NOVAPEX BK6180,由 Mitsubishi Chemical Corp. 生产)。

[0101] 均聚 PET 的涂布厚度为 25 μm,并且涂布线速度为 65m/min。与基纸上的涂布同时,使涂布的基纸在冷轧辊(表面温度:22℃)和橡胶辊之间通过以完成层压体。对于这些步骤,评价挤出的层压体的状态。结果示于表 1 中。

[0102] (实施例 2 至 5 和比较例 1)

[0103] 除了将空气隙设置于表 1 所示的值以外,进行与实施例 1 相同的操作。评价挤出的层压体的状态。结果示于表 1 中。

[0104] (实施例 6)

[0105] 除了设置空气隙于 15cm 并将均聚对苯二甲酸乙二酯的挤出温度设置于 280℃以外,进行与实施例 1 中相同的操作。评价挤出的层压体的状态。结果示于表 2 中。

[0106] (实施例 7 至 9 和比较例 2 至 3)

[0107] 除了将均聚对苯二甲酸乙二酯的挤出温度设置于表 2 所示的温度以外,进行与实施例 6 中相同的操作。评价挤出的层压体的状态。结果示于表 2 中。

[0108] (实施例 10)

[0109] 除了设置空气隙于 15cm 并将挤出压力设置于 4.0MPa 以外,进行与实施例 1 中相同的操作。评价挤出的层压体的状态。结果示于表 3 中。

[0110] (实施例 11 至 14 和比较例 4 至 5)

[0111] 除了将挤出压力设置于表 3 所示的压力以外,进行与实施例 10 中相同的操作。评价挤出的层压体的状态。结果示于表 3 中。

[0112] (评价方法)

[0113] 1. 均聚 PET 层的边端起皱宽度

[0114] ○边端起皱宽度在 2mm 内

[0115] △边端起皱宽度小于 4mm

[0116] × 边端起皱宽度 4mm 以上

[0117] 具有小于 4mm 边端起皱宽度的层压体可进行实际使用。

[0118] 2. 膜厚度的均匀性

[0119] ○均聚 PET 层的膜厚度的波动范围在所需膜厚度的 ±15% 内。

[0120] △均聚 PET 层的膜厚度的波动范围小于所需膜厚度的 ±20%。

[0121] × 均聚 PET 层的膜厚度的波动范围在所需膜厚度的 ±20% 以上。

[0122] 具有小于 ±20% 波动范围的层压体可进行实际使用。

[0123] 3. 粘合性

[0124] ○均聚 PET 层和纸基材之间有足够的粘合性。

[0125] △均聚 PET 层和纸基材之间有粘合性。

[0126] × 在有些情况中,在均聚 PET 层和纸基材之间发生轻微剥落。

[0127] 在均聚 PET 层和纸基材之间没有剥落的层压体可进行实际使用。

[0128] 4. 热封性

[0129] 对于实施例 1 至 14 和比较例 1 至 2 中获得的层压体,叠置均聚对苯二甲酸乙二醇酯层压的表面,并通过脉冲热封机将调节至 160°C、170°C、190°C 和 220°C 各加热密封温度的加热板保持于 2kg/cm² 的压力下 2 秒,以加热密封复合体。

[0130] 然后,剥离进行热封的层压体的加热密封表面,并观察纸基材的表面破损状态。评价标准如下:

[0131] ◎纸基材表面上的破损为焊接面积的 90% 以上

[0132] ○纸基材表面上的破损为焊接面积的 60% 以上,但是小于 90%

[0133] △纸基材表面上的破损为焊接面积的 30% 以上,但是小于 60%

[0134] × 纸基材表面上的破损小于焊接面积的 30%

[0135] 结果示于表 4 中。

[0136] 表 1

[0137]

	空气隙 (cm)	涂膜的边端起皱宽度	膜厚度的均匀性	粘合性
实施例 2	5	○	△	○
实施例 1	10	○	○	○
实施例 3	15	○	○	○
实施例 4	20	○	○	○

实施例 5	25	△	△	△
比较例 1	30	×	×	△

[0138] (挤出温度 :300℃,挤出压力 :6.0MPa)

[0139] 表 2

[0140]

	挤出温度 (°C)	涂膜的边端起皱宽度	膜厚度的均匀性	粘合性
比较例 2	270	△	×	△
实施例 6	280	○	○	○
实施例 7	290	○	○	○
实施例 8	300	○	○	○
实施例 9	310	△	△	○
比较例 3	320	×	×	△

[0141] (空气隙 :15cm,挤出压力 :6.0MPa)

[0142] 表 3

[0143]

	压力 (MPa)	涂膜的边端起皱宽度	膜厚度的均匀性	粘合性
比较例 4	3.5	△	△	△
实施例 10	4.0	○	△	○
实施例 11	4.5	○	○	○
实施例 12	5.0	○	○	○
实施例 13	5.5	○	○	○
实施例 14	6.0	○	○	○
比较例 5	6.5	△	△	○

[0144] (空气隙 :15cm,挤出温度 :300℃)

[0145] 表 4

[0146]

	PET表面/PET表面			
	160°C	170°C	190°C	220°C
实施例 1	◎	◎	◎	◎
实施例 2	◎	◎	◎	◎
实施例 3	◎	◎	◎	◎
实施例 4	◎	◎	◎	◎
实施例 5	△	○	◎	◎
实施例 6	◎	◎	◎	◎
实施例 7	◎	◎	◎	◎
实施例 8	◎	◎	◎	◎
实施例 9	◎	◎	◎	◎
实施例 10	◎	◎	◎	◎
实施例 11	◎	◎	◎	◎
实施例 12	◎	◎	◎	◎
实施例 13	◎	◎	◎	◎
实施例 14	◎	◎	◎	◎
比较例 1	×	×	△	○
比较例 2	△	△	○	◎

[0147] (实施例 15 至 18)

[0148] 使用的均聚对苯二甲酸乙二酯为具有 0.88dL/g 固有粘度和 250°C 熔点的均聚对苯二甲酸乙二酯 (NEH-2070, 由 UNITIKA LTD. 生产) (实施例 15)、具有 0.80dL/g 固有粘度和 236°C 熔点的均聚对苯二甲酸乙二酯 (BR8040, 由 SKChemicals Co., Ltd. 生产) (实施例 16)、具有 0.76dL/g 固有粘度和 252°C 熔点的均聚对苯二甲酸乙二酯 (TRN-8550FF, 由 Teijin Chemicals Ltd. 生产) (实施例 17) 和具有 0.72dL/g 固有粘度和 251°C 熔点的均聚对苯二甲酸乙二酯 (NES-2040, 由 UNITIKA, Ltd. 生产) (实施例 18)。除了仅对于 SK Chemicals 的 BR8040 的挤出温度为 290°C 以外, 挤出条件与实施例 1 中的那些相同。在这些条件下, 如实施例 1 中相同的方式制备层压体, 并如实施例 1 中相同的方式评价。结果示于表 5 和 6。

[0149] 表 5

[0150]

	压力	涂膜的边端起皱宽度	膜厚度的均匀性	粘合性
实施例 15	5.0	○	○	○
实施例 16	5.0	○	○	○
实施例 17	5.0	○	○	○
实施例 18	5.0	○	○	○

[0151] 表 6

[0152]

	PET表面/PET表面			
	160°C	170°C	190°C	220°C
实施例 15	◎	◎	◎	◎
实施例 16	◎	◎	◎	◎
实施例 17	◎	◎	◎	◎
实施例 18	◎	◎	◎	◎

[0153] 2. 乙醇的浓缩试验

[0154] (1) 使用各种层压体的保存试验

[0155] (实施例 19)

[0156] 关于实施例 1 中获得的层压体,将均聚对苯二甲酸乙二酯层压到没有层压聚均对苯二甲酸乙二酯的表面,从而实现 40 μm 的涂布厚度,由此完成层压体。层压体的材料组成为 PET(25 μm)/纸/PET(40 μm)。该层压体切成两个 A4 大小 (210 \times 297mm) 的长方形片。叠置均聚对苯二甲酸乙二酯表面 (40 μm 侧),通过加热板 (调节至 200°C) 在 2kg/cm² 压力下来加热密封两个片的对应三个边 2 秒,从而制备简易容器。

[0157] 简易容器的内部注入 90 至 99g 左右量的乙醇水溶液 (约 25%(v/v)),然后以与如上所述的相同方式在 200°C 下加热密封简易容器的剩余边,从而实现在具有均聚对苯二甲酸乙二酯表面作为内表面的容器中密封乙醇的密封状态。

[0158] 收纳乙醇的层压体在热封后放入 60°C 的恒温浴中,然后在 1 天、4 天、7 天、14 天和 21 天测量层压体内部的乙醇浓度。结果示于表 7 中。浓度表示为 v/v%。

[0159] (比较例 6)

[0160] 作为相对于用于本发明层压体的比较例,使用具有在纸基材的两面上层压的聚乙烯的层压体以制备用于以与实施例 19 相同的方式密封乙醇水溶液的容器。层压体的材料组成为低密度 PE (聚乙烯) (60 μm)/纸/中等密度 PE(40 μm)。具有中等密度 PE(40 μm) 表面作为其内表面的所得容器以如实施例 19 相同的方式注入乙醇并密封以得到密封状态。以如实施例 19 中相同的方式测量容器内部的乙醇浓度。结果示于表 7 中。

[0161] (比较例 7)

[0162] 作为相对于用于本发明的层压体的比较例,通过使用具有层压到纸的铝片的基材制备层压体,并通过实施例 1 的方法进一步将均聚对苯二甲酸乙二酯层压到铝片表面。层压体的材料组成为纸/铝片 (7 μm)/PET(40 μm)。具有 PET(40 μm) 表面作为其内表面的由该层压体形成的容器以如实施例 19 相同的方式注入乙醇水溶液并密封从而得到密封状态。以如实施例 19 中相同的方式测量容器内部的乙醇浓度。结果示于表 7 中。

[0163] (比较例 8)

[0164] 作为相对于用于本发明的层压体的比较例,通过使用上面具有气相沉积的铝的聚对苯二甲酸乙二酯膜制备层压体,并通过实施例 1 的方法进一步将均聚对苯二甲酸乙二酯层压到铝片表面。层压体的材料组成为气相沉积铝的 PET(12 μm)/PET(25 μm)。具有 PET(25 μm) 表面作为其内表面的由该层压体形成的容器以如实施例 19 相同的方式注入乙醇水溶液并密封从而得到密封状态。以如实施例 19 中相同的方式测量容器内部的乙醇浓

度。结果示于表 7 中。

[0165] 表 7

[0166]

	实施例 19		比较例 6		比较例 7		比较例 8	
	本发明的层压体		聚乙烯		铝片		气相沉积铝的PET	
	重量 (g)	乙醇浓 度(%)	重量 (g)	乙醇浓 度(%)	重量 (g)	乙醇浓 度(%)	重量 (g)	乙醇浓 度(%)
第 1 天	91.8	26.3	97.0	23.9	98.8	24.7	96.8	24.2
第 4 天	73.4	32.8	88.0	24.1	98.6	24.6	96.9	25.0
第 7 天	60.3	39.7	77.1	23.4	98.8	24.2	95.6	25.0
第 14 天	24.3	69.5	58.9	22.0	98.1	23.5	92.3	25.1
第 21 天	18.9	94.4	36.0	22.1	99.1	24.7	87.9	27.3

[0167] 通过本发明（实施例 19）的醇浓缩方法，初始的醇浓度为 25% 左右，但是逐渐地升高，并在 21 天达到 94%。另一方面，当使用具有高水蒸气阻挡性的聚乙烯（比较例 6）、铝片（比较例 7）或气相沉积铝的 PET（比较例 8）时，乙醇浓度保持不变，并且没有观察到醇（乙醇）浓缩效果。

[0168] (2) 与拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜的比较

[0169] (实施例 20)

[0170] 对用于实施例 19 中的其中层压均聚对苯二甲酸乙二酯的层压体进行热封以制备具有均聚对苯二甲酸乙二酯表面作为内表面的容器。容器注入乙醇，并加热密封以得到密封状态。容纳乙醇的层压体容器在热封后放入 60℃ 的恒温浴中，然后在 1 天、4 天、7 天、14 天、21 天和 28 天测量容器内部的乙醇浓度。结果示于表 8 中。浓度表示为 v/v%。

[0171] (比较例 9)

[0172] 使用双轴拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜 (40 μm) 形成容器，并以如实施例 19 相同的方式将乙醇密封于容器内部以制备密封乙醇的产品。当在 2kg/cm² 压力下经受加热板（调节至 200℃ 的温度）2 秒时拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜没有加热密封性。因此，保持温度于 250℃ 下 5 秒，由此使膜表面熔融并整合从而实现容器的密封状态，其中密封有乙醇。然而，与熔融相关的强力整合引起针孔，导致乙醇从内部泄漏。在 7 天时，乙醇不可测量。

[0173] 表 8

[0174]

	实施例 20		比较例 9	
	本发明的层压体		拉伸的 PET	
	重量(g)	乙醇浓度(%)	重量(g)	乙醇浓度(%)
第 1 天	88.5	27.5	46.8	27.3
第 7 天	51.0	39.9	-	-
第 14 天	18.6	95.5	-	-
第 21 天	16.4	96.9	-	-
第 28 天	16.0	99.4	-	-

[0175] 关于实施例 20, 初始醇浓度为 25% 左右, 但是在 28 天变得高达 99% 以上。该结果证明根据本发明的醇浓缩方法可将乙醇浓缩至高浓度。

[0176] 发现拉伸的聚对苯二甲酸乙二酯膜的热封性不足, 并且难以实现密封状态。因此, 表明该膜在醇浓缩的用途中存在困难。

[0177] (3) 各种醇溶液的保存试验

[0178] 甲醇、乙醇、丙醇和丁醇的特级试剂以及水各自密封入实施例 19 中使用的简易容器中, 并且除了热封条件为 160°C 下 1 秒以外, 如实施例 19 中相同的方式密封各简易容器。将各密封的容器保存于 60°C 下的恒温器中, 并检查在密封时 (0 天) 的重量作为 100% 时的重量变化。结果示于表 9 和图 2。

[0179]

表 9

	包装		水		甲醇水溶液		乙醇水溶液		丙醇水溶液		丁醇水溶液	
	重量(g)	(%)	重量(g)	(%)	重量(g)	(%)	重量(g)	(%)	重量(g)	(%)	重量(g)	(%)
第 0 天	20.7	100.0	100.6	100.0	100.6	100.0	100.6	100.0	100.7	100.0	100.6	100.0
第 1 天	20.7	100.0	92.6	92.1	94.6	94.0	98.7	98.1	98.6	97.9	100.6	100.0
第 2 天	20.7	100.0	85.5	85.0	87.5	87.0	96.9	96.3	96.9	96.2	99.9	99.3
第 5 天	20.8	100.0	65.1	64.7	76.3	75.8	91.4	90.8	92.7	92.0	98.0	97.4
第 6 天	20.8	100.0	58.4	58.1	71.7	71.3	89.5	89.0	91.2	90.5	97.2	96.6
第 7 天	20.7	100.0	51.3	51.0	71.2	70.8	87.9	87.4	89.5	88.8	96.6	96.0
第 8 天	20.7	100.0	44.5	44.2	66.5	66.1	86.2	85.7	87.4	86.7	95.8	95.2
第 9 天	20.8	100.0	37.7	37.5	62.5	62.1	85.1	84.6	85.6	84.9	95.1	94.5
第 12 天	20.7	100.0	18.4	18.3	49.5	49.2	81.3	80.8	83.2	82.5	92.8	92.2
第 13 天	20.8	100.0	12.4	12.3	45.3	45.0	80.3	79.8	82.1	81.5	92.1	91.5
第 14 天	20.7	100.0	6.8	6.6	40.4	40.2	78.9	78.4	80.8	80.2	90.8	90.2
第 15 天	20.7	100.0	3.5	3.5	35.5	35.3	77.4	77.0	79.6	79.0	90.5	89.9

[0180] 如表 9 和图 2 所示,当密封各种醇时的重量降低明显小于在简易容器中仅密封水时的重量降低。重量降低程度取决于醇的类型而不同,但是发现醇本身极少从简易容器挥

发,而水却迅速挥发。

[0181] (4) 包含杂质的醇水溶液的保存试验

[0182] 六种材料,即 50.7g 水(样品 1)、52.1g 的 99.5% 乙醇(样品 2)、10.2g 氯化钠(样品 3)、101.3g 包含 1:1(体积比)99.9% 乙醇和水的混合物的醇水溶液(样品 4)、51.4g 的 25% 氯化钠水溶液(样品 5)和 101.7g 包含 1:1(体积比)的 25% 氯化钠水溶液和 99.9% 乙醇的混合物的醇水溶液(样品 6),各自密封到实施例 19 中使用的简易容器中。除了热封条件为 160°C 下 1 秒以外,以如实施例 19 相同的方式密封各简易容器。将各密封容器保存于 60°C 下的恒温器,并检查重量变化。结果示于表 10 和图 3 中。

[0183]

	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	样品 6
	水	乙醇	氯化钠	乙醇+水	水+氯化钠	水+氯化钠+乙醇
天	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)	重量(g)
0	50.7	52.0	10.2	101.3	54.4	101.7
1	46.0	51.9	10.2	96.0	48.4	97.3
2	40.9	51.3	10.1	90.6	45.2	92.4
5	27.9	50.3	10.3	78.5	37.9	82.0
6	23.0	49.6	10.1	74.0	35.3	78.4
7	18.2	49.3	10.1	68.2	33.1	74.9
8	13.0	48.9	10.2	66.2	30.7	71.7
9	7.8	48.4	10.1	62.6	28.5	68.9
12	0.0	47.3	10.1	54.4	20.9	63.0
13	-0.1	46.8	10.1	52.0	17.2	61.3
14	0.0	46.6	10.1	50.8	14.8	60.4
15	0.0	46.4	10.3	49.9	12.5	59.7
19	0.0	45.0	10.2	47.6	10.1	57.1
20	0.0	44.5	10.1	47.3	10.1	56.6
21	0.1	44.1	10.1	46.9	10.1	56.0
22	0.1	43.7	10.1	46.6	10.1	55.6

[0184] 如表 10 和图 3 所示,当除去沉淀杂质(氯化钠)的量时,一段时间后包含杂质(氯化钠)的醇水溶液(样品 6)的重量降低至如无杂质的醇水溶液(样品 4)几乎相同的程度。

该发现证明与无杂质的醇水溶液一样,醇被浓缩。

[0185] 产业上的可利用性

[0186] 本发明的醇浓缩方法可简易、低成本且高效率地浓缩醇水溶液。可有效地利用该方法来浓缩至可用于醇燃料的高浓度醇。

[0187] 附图标记说明

[0188] 1 模头、2 模唇、3 冷轧辊、4 加压辊

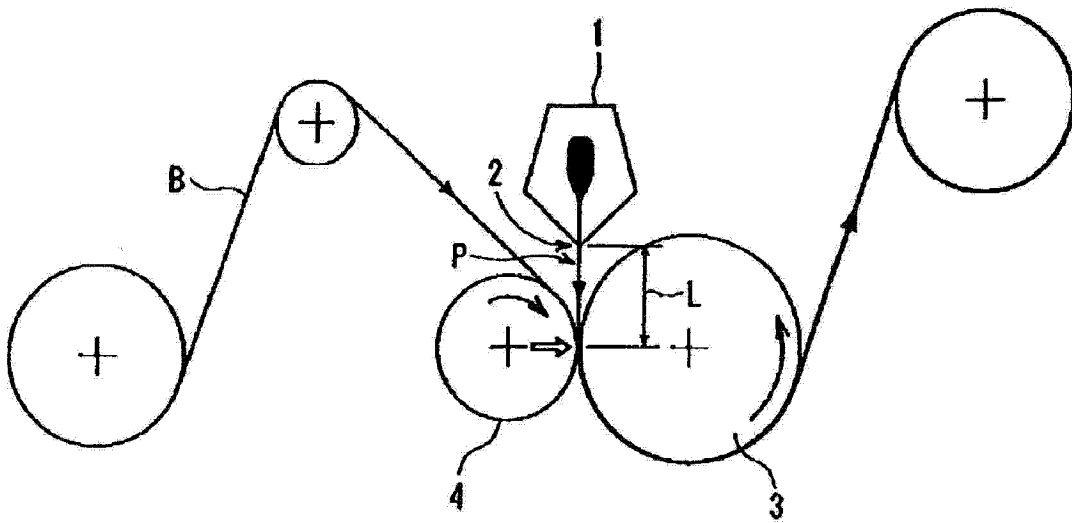


图 1

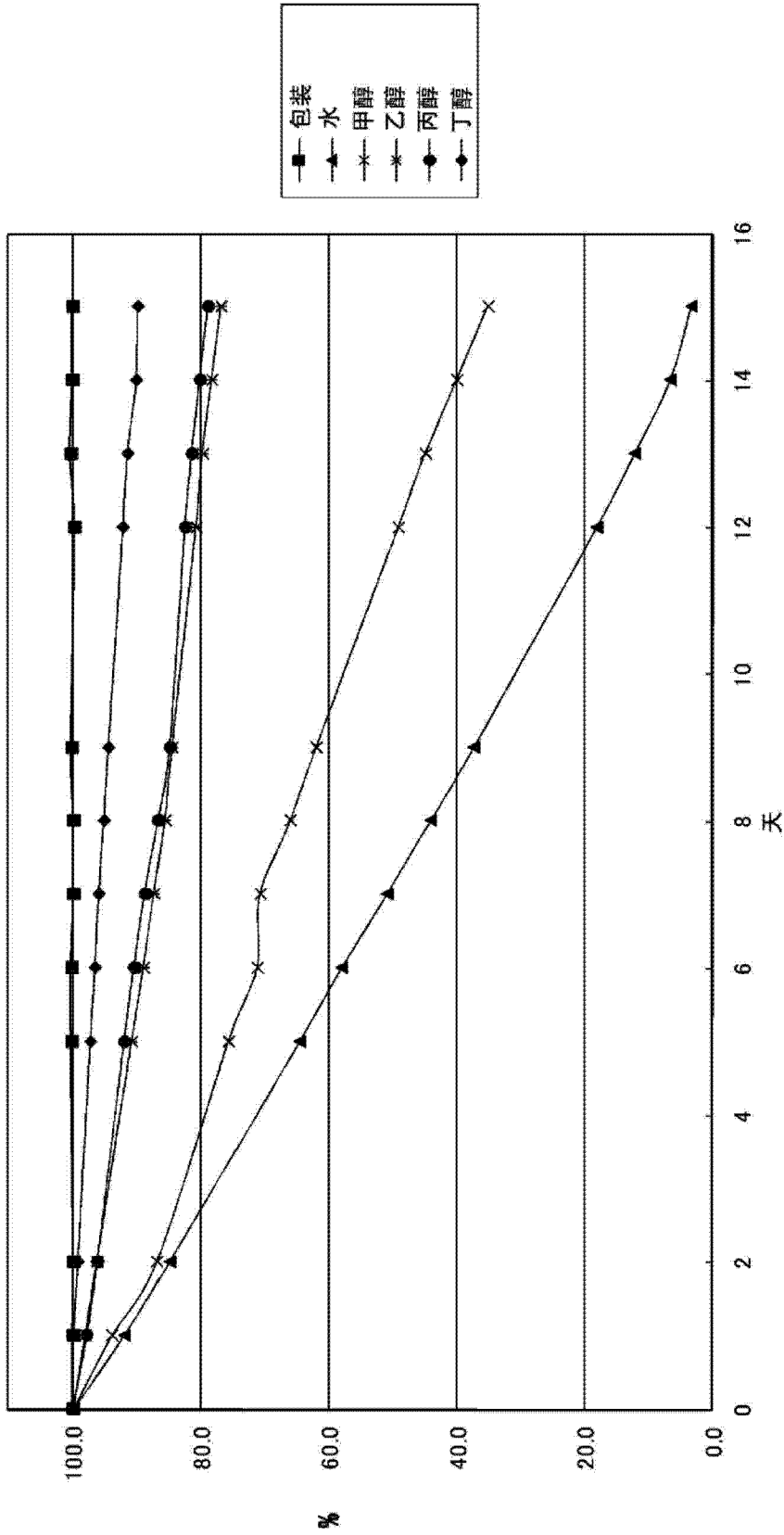


图 2

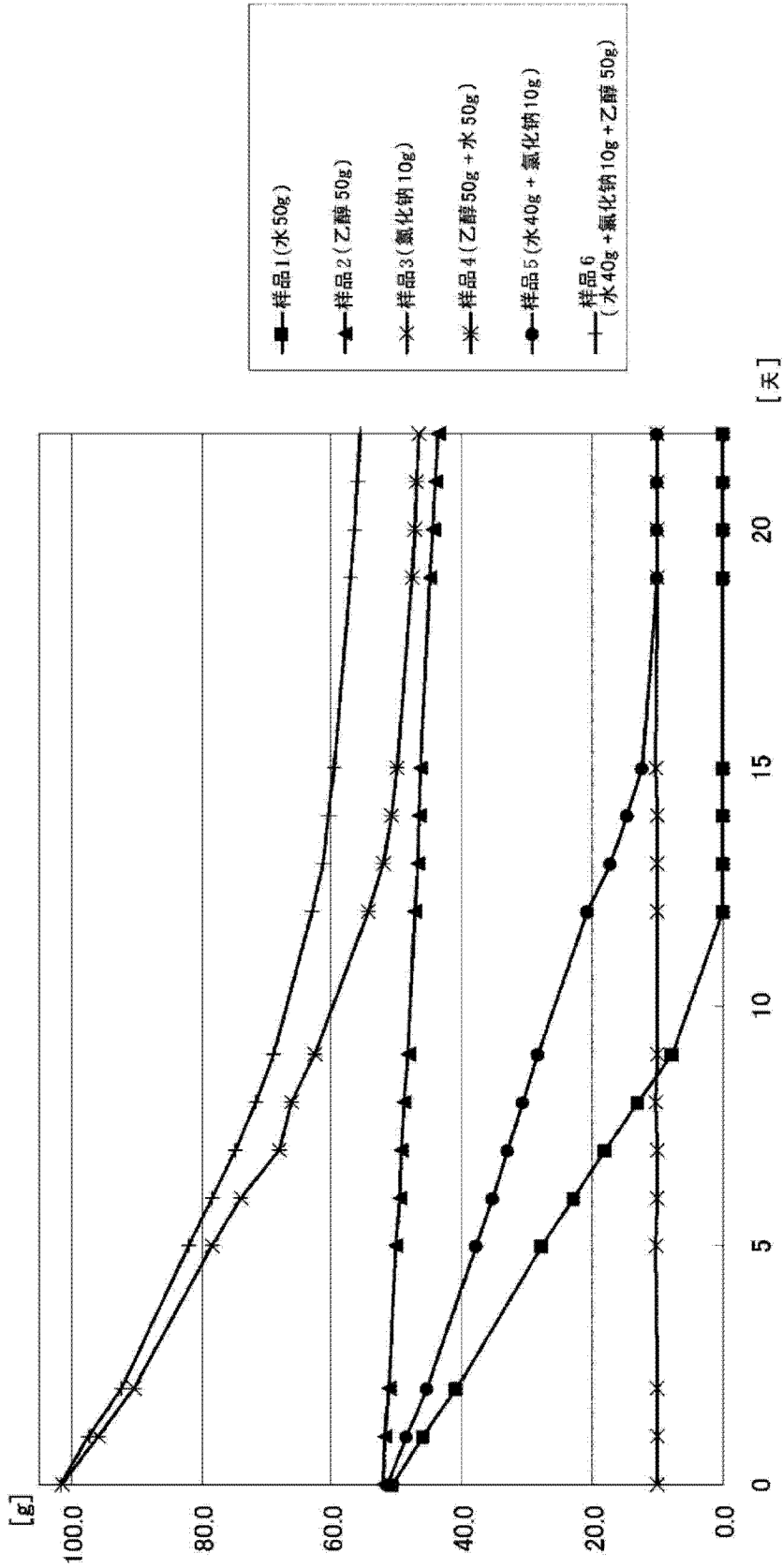


图 3