I865792

(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本 **(11)證書號數：TW I865792 B**

(45)公告日： 中華民國 113 (2024) 年 12 月 11 日

(21)申請案號：110122377 (22)申請日： 中華民國 110 (2021) 年 06 月 18 日

(51)Int. Cl.： *C08J11/24 (2006.01)* *C07C67/03 (2006.01)*
C07C67/48 (2006.01) *C07C69/82 (2006.01)*
C08G63/78 (2006.01) *C08G63/183 (2006.01)*

(30)優先權：2020/06/29 日本 2020-111719

(71)申請人：日商新科技股份有限公司 (日本) SHINTECH CORPORATION (JP)
日本
日商日本環境設計股份有限公司 (日本) JEPLAN, INC. (JP)
日本

(72)發明人：高尾正樹 TAKAO, MASAKI (JP) ；堺通 SAKAI, TORU (JP) ；山原慧 YAMAHARA, KEI (JP) ；稻田修司 INADA, SHUJI (JP) ；藤田博 FUJITA, HIROSHI (JP)

(74)代理人：陳昭明

(56)參考文獻：

JP 3715812B2 JP 2006-232701A
JP 2008-88096A JP 6659919B1

審查人員：曾俊豪

申請專利範圍項數：14 項 圖式數：1 共 38 頁

(54)名稱

雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法及再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法

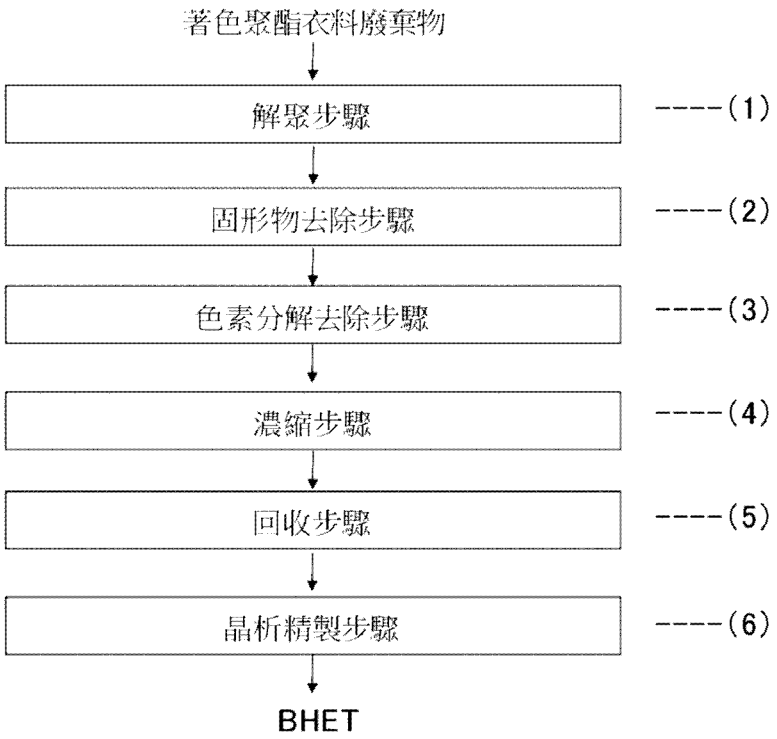
(57)摘要

本發明提供可自被著色的聚酯廢棄物簡便地製造高純度的雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)之BHET 的製造方法，其具備混合被色素著色之聚酯廢棄物與單乙二醇及解聚觸媒而解聚聚酯廢棄物以獲得含有經著色之粗製 BHET 的解聚物之解聚步驟；將色素分解劑添加入解聚物並進行冷卻且透過離心分離來分離經析出的固體成分與色素的分解物，以自解聚物去除至少一部分之分解物的色素分解去除步驟；自已去除至少一部分之分解物的解聚物去除含有單乙二醇之低沸點成分而濃縮粗製 BHET 的濃縮步驟；以及自經濃縮之粗製 BHET 透過蒸餾而回收 BHET 以獲得純度高於粗製 BHET 之 BHET 的回收步驟。

To provide a method for easily manufacturing high-purity bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from colored polyester waste. The method for manufacturing BHET according to the present invention includes: a depolymerization step of mixing polyester waste colored with a colorant, monoethylene glycol and a depolymerization catalyst, and depolymerizing the polyester waste to obtain a depolymerized product containing colored crude BHET; a colorant-decomposition removal step of adding a decomposing agent for the colorant to the depolymerized product and cooling it, and then separating a decomposed product of the colorant from a precipitated solid content by centrifugation to remove at least a part of the decomposed product from the depolymerized product; a concentration step of removing low boiling point components containing the monoethylene glycol from the depolymerized product, from which the at least a part of the

decomposed product is removed, to concentrate crude BHET; a collection step of collecting BHET from the concentrated crude BHET by distillation to obtain BHET having higher purity than the crude BHET.

指定代表圖：



【圖1】

公告本

I865792

【發明摘要】

【中文發明名稱】 雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法及再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR MANUFACTURING BIS-(2-HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE AND METHOD FOR MANUFACTURING RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

【中文】

本發明提供可自被著色的聚酯廢棄物簡便地製造高純度的雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)之BHET的製造方法，其具備混合被色素著色之聚酯廢棄物與單乙二醇及解聚觸媒而解聚聚酯廢棄物以獲得含有經著色之粗製BHET的解聚物之解聚步驟；將色素分解劑添加入解聚物並進行冷卻且透過離心分離來分離經析出的固體成分與色素的分解物，以自解聚物去除至少一部分之分解物的色素分解去除步驟；自已去除至少一部分之分解物的解聚物去除含有單乙二醇之低沸點成分而濃縮粗製BHET的濃縮步驟；以及自經濃縮之粗製BHET透過蒸餾而回收BHET以獲得純度高於粗製BHET之BHET的回收步驟。

【英文】

To provide a method for easily manufacturing high-purity bis-(2-hydroxyethyl) terephthalate (BHET) from colored polyester waste. The method for manufacturing BHET according to the present invention includes: a depolymerization step of mixing polyester waste colored with a colorant, monoethylene glycol and a depolymerization catalyst, and depolymerizing the polyester waste to obtain a depolymerized product containing colored crude BHET; a colorant-decomposition removal step of adding a

decomposing agent for the colorant to the depolymerized product and cooling it, and then separating a decomposed product of the colorant from a precipitated solid content by centrifugation to remove at least a part of the decomposed product from the depolymerized product; a concentration step of removing low boiling point components containing the monoethylene glycol from the depolymerized product, from which the at least a part of the decomposed product is removed, to concentrate crude BHET; a collection step of collecting BHET from the concentrated crude BHET by distillation to obtain BHET having higher purity than the crude BHET.

【指定代表圖】圖1

【代表圖之符號簡單說明】

無。

【特徵化學式】

無。

【發明說明書】

【中文發明名稱】 雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法及再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法

【英文發明名稱】 METHOD FOR MANUFACTURING BIS-(2-HYDROXYETHYL) TEREPHTHALATE AND METHOD FOR MANUFACTURING RECYCLED POLYETHYLENE TEREPHTHALATE

【技術領域】

【0001】 本發明係有關自被著色的聚酯(polyester)廢棄物(特別是被著色的聚酯衣料廢棄物及被著色的寶特瓶(plastic bottle)廢棄物)製造高純度的雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的方法，以及使用了此雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法。

【先前技術】

【0002】 聚酯(例如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate；PET))係因其優異的特性而被廣泛使用作為衣物、薄膜、寶特瓶、樹脂成型品等。然而，對於在該等產品的製造步驟中產生的像是線纖維、膜片、樹脂片等之聚酯屑(製造步驟中的損失)，以及像是使用完的寶特瓶之使用完的成型品之廢棄物的有效利用，不僅是在成本面，就連在環境問題也成為很大的課題。物料再循環(material recycling)、熱再循環(thermal recycling)、化學再循環(chemical recycling)等被檢視及提案來作為該等的處理方法。

【0003】 其中，在物料再循環中，有關像是使用完的透明寶特瓶等之聚酯成型品的廢棄物，主要是由地方政府回收並積極地實施再利用。另外，有關線纖維屑係利用將線纖維屑加工成所謂爆米花(popcorn)的大顆粒之錠粒狀物之後，進行再熔融以再生成線纖維等的方法來實行物料再循環。然而，關於衣物及著色寶特瓶，係極難以適用物料再循環方法，故未有任何再利用的實例。

【0004】 又於熱再循環中，係將包含衣物、線纖維屑的聚酯廢棄物轉換成(conversion)燃料，因而具有可再利用聚酯廢棄物之燃燒熱的優點。然而，由於聚酯的放熱值(heat release value)相對較低，若要利用燃燒熱則不得不燃燒大量的聚酯廢棄物。為此，具有聚酯原料的損失及二氧化碳產生的問題，因而在節省資源及環境保護的面向上來看是不利的。

【0005】 相對於此，於化學再循環中，係將聚酯廢棄物再生成原料單體(raw material monomer)之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(bis-(2-hydroxyethyl)terephthalate)(以下亦記載為「BHET」)，或是對苯二甲酸二甲酯(dimethyl terephthalate)(以下亦記載為「DMT」)，並使該經再生的BHET或DMT再次進行聚縮合反應(polycondensation reaction)，以製造新的聚酯(參照例如發明專利文獻1至3)。由此，伴隨著再生所引起的聚酯之品質降低的情況少，故作為封閉式再生循環(closed loop recycling)很優秀。然而，即使是在化學再循環中，大部分也是以無著色且雜質少的使用完之透明寶特瓶、樹脂屑、膜屑等作為再循環原料的對象。

【0006】 在將藉由色素而被著色之聚酯廢棄物作為再循環原料的情況下，為了自其歷經原料單體而再次使聚酯再生，將染料、顏料等的著色用色素去除是必要條件。已知當經再生的原料單體中混有大量的著色用色素時，則經再生的聚酯亦會有著色(特別是黃化)的情形。

此外，聚酯衣料廢棄物中係含有以滿足因應了衣料用途所需特性為目的而使用的穩定劑、抗靜電劑、易染劑、阻燃劑、吸濕劑、氣體阻隔劑等各種化合物；部分被使用在衣料上的尼龍(nylon)、聚氨酯(urethane)、棉(cotton)、烯烴(olefin)等不同的材料；被用作為消光劑之氧化鈦等的添加劑，以及拉鍊、紐扣、金屬、玻璃、沙子等雜質。因此，為了再生聚酯衣料廢棄物，有效地去除上述物質也很重要。

【0007】 例如參照發明專利文獻4及發明專利文獻5，其等提出在自被著色的纖維狀聚酯去除染料、顏料等的著色劑後，歷經原料單體之DMT至再次獲得再生聚酯的化學再循環方法。

然而，記載於發明專利文獻4及發明專利文獻5中的方法係從被著色的纖維狀聚酯回收DMT的方法，由於再循環步驟長，需要大量的能源，故在成本上面臨很多課題。又， 經精製的再循環DMT所持有之很大的缺點係在於無法直接使用於以目前在世界上普遍使用的對苯二甲酸(terephthalic acid)作為原料之聚合製程(對苯二甲酸製程)。

〔先前技術文獻〕

〔發明專利文獻〕

【0008】

〔發明專利文獻1〕日本特許第3715812號公報。

〔發明專利文獻2〕日本特許第5189266號公報。

〔發明專利文獻3〕日本特許第4067306號公報。

〔發明專利文獻4〕日本特許第4537288號公報。

〔發明專利文獻5〕日本特許第5134563號公報。

【發明內容】

〔發明所欲解決之課題〕

【0009】 本發明的目的係在於提供自被著色的聚酯廢棄物(特別是被著色的聚酯衣料廢棄物及被著色的寶特瓶廢棄物)高效地去除染料、顏料等的色素而得以簡便地製造雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，以及將此雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯作為原料所製造的再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法。

〔解決課題之技術手段〕

【0010】 上述的目的係可藉由下列(1)至(14)之本發明來達成。

(1) 一種雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其具備：

解聚步驟，係混合藉由色素而被著色之聚酯廢棄物與單乙二醇及解聚觸媒，而將前述聚酯廢棄物進行解聚以獲得含有經著色之粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的解聚物的步驟；

色素分解去除步驟，係將色素分解劑添加入前述解聚物並進行冷卻，且透過離心分離來分離經析出的固體成分與前述色素的分解物，以自前述解聚物去除至少一部分之前述分解物的步驟；

濃縮步驟，係自已去除至少一部分之前述分解物的前述解聚物去除含有前述單乙二醇之低沸點成分，而濃縮前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟；以及

回收步驟，係自經濃縮之前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯透過蒸餾而回收前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯，以獲得純度高於前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟。

【0011】 (2) 如上述(1)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述色素分解劑係含有臭氧、過氧化氫、濃硫酸、氧類氧化劑以及氯類氧化劑中之至少一種。

(3) 如上述(1)或(2)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述色素分解劑的添加係進行至前述解聚物被離心分離為止。

(4) 如上述(1)至(3)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯中殘留之前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯以外的酯成分之含量係在2.5質量%以下，且前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之色彩b值係在0以下。

【0012】 (5) 如上述(1)至(4)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述聚酯廢棄物係含有65質量%以上的聚對苯二甲酸乙二酯。

(6) 如上述(1)至(5)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述聚酯廢棄物為聚酯衣料廢棄物或寶特瓶廢棄物。

(7) 如上述(6)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述解聚步驟中係將前述聚酯衣料廢棄物直接在衣料的形態下進行解聚。

(8) 如上述(6)或(7)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述解聚步驟後係進一步具備固形物去除步驟，前述固形物去除步驟係自前述解聚物去除前述聚酯衣料廢棄物中所含之不溶於聚酯的固體成分。

【0013】 (9) 如上述(1)至(8)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述色素係具有含有氮原子之發色基，且前述色素分解去除步驟係進行到殘留在前述解聚物中的前述氮原子的含量成為900ppm以下為止。

(10) 如上述(1)至(9)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述回收步驟後係進一步具備晶析精製步驟，前述晶析精製步驟係藉由將前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯溶解於溶劑之溶解液進行冷卻，而使前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的結晶析出，並將前述結晶與含有前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯以外的酯成分之溶劑成分進行固液分離，以提高前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的純度之步驟。

【0014】 (11) 如上述(10)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述溶劑係含有水及/或乙二醇類化合物，且前述乙二醇類化合物係含有選自由碳原子數為4至12之乙二醇單醚或乙二醇二醚，以及碳原子數為2至6之乙二醇所構成的群組之至少一種。

(12) 如上述(10)或(11)所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述晶析精製步驟後之前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯中殘留之前述酯成分之含量係在1質量%以下，且在前述晶析精製步驟後之前述精製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之色彩b值係在-1以下。

【0015】 (13) 一種再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法，其具備：

藉由如上述(1)至(12)中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法以獲得前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟；以及

藉由將前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯進行聚縮合以獲得再生聚對苯二甲酸乙二酯的步驟。

(14) 如上述(13)所記載之再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法，其中前述再生聚對苯二甲酸乙二酯係含有50質量%以上之源自前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的結構。

〔發明之功效〕

【0016】 根據本發明，能夠高效地自被著色的聚酯廢棄物(特別是被著色的聚酯衣料廢棄物及被著色的寶特瓶廢棄物)分解並去除染料、顏料等的色素以簡便地製造高純度的雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)。特別是由於可自被著色的聚酯衣料廢棄物簡便地製造高純度的BHET，故能夠將至今為止大多以焚燒處理、掩埋處理等來進行處理的聚酯衣料廢棄物歷經原料單體而再次使聚酯再生。其結果能夠實現使聚酯衣料廢棄物成為再生聚酯之封閉式再生循環，且能夠為循環再生型社會的建立做出很大的貢獻。

另外，透過本發明所製造的高純度再生BHET能夠直接使用於以目前在世界上普遍使用的對苯二甲酸作為原料之聚合製程(對苯二甲酸製程)，故具有很大的優勢。

【圖式簡單說明】

【0017】

〔圖1〕係顯示本發明之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法之較佳實施態樣的流程圖。

【實施方式】

【0018】 以下將根據圖式之較佳的實施態樣，針對本發明之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法及再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法進行詳細說明。

此外，以下的說明係用以例示本發明者，並非用以限制本發明的範圍者。只要符合本發明之主旨，其他的實施態樣亦當然得屬於本發明的範疇。

例如在本發明中的「步驟」係並非僅意指能夠與其他步驟區隔識別之步驟者，亦指與其他操作組合之步驟者、實際上被分散成複數個步驟者、在此「步驟」中包括其他的步驟要件者、以及可在一個步驟中合併實施複數個步驟的操作者，只要符合發明之主旨皆得屬於本發明的範疇。

【0019】 圖1係顯示本發明之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法之較佳實施態樣的流程圖。

本發明之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯(BHET)的製造方法係可適用於衣物、寶特瓶、膜、樹脂成型品等各種被著色之聚酯廢棄物(以下亦記載為「著色聚酯廢棄物」)。此外，在以下的說明中，對於著色聚酯廢棄物係針對適用於被著色之聚酯製的衣料廢棄物(著色聚酯衣料廢棄物)之情形進行說明。

【0020】 本實施態樣之BHET的製造方法係具備(1)解聚步驟、(2)固形物去除步驟、(3)色素分解去除步驟、(4)濃縮步驟、(5)回收步驟以及(6)晶析精製步驟。

以下係依序說明各步驟。

【0021】 (1) 解聚步驟

首先，將藉由染料、顏料等的色素(著色用色素)而被著色之聚酯衣料廢棄物與單乙二醇(monoethylene glycol)(以下亦記載為「MEG」)以及解聚觸媒加入反應槽中混合，將著色聚酯衣料廢棄物進行解聚以獲得含有經著色之粗製BHET的解聚液(液狀的解聚物)。以下，亦將含有經著色之粗製BHET的解聚液記載為「著色解聚液」。

作為構成聚酯衣料之聚酯係可列舉例如聚對苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate；PET)、聚對苯二甲酸丙二酯(polytrimethylene terephthalate；PTT)、聚對苯二甲酸丁二酯(polybutylene terephthalate；PBT)、聚萘二甲酸乙二酯(polyethylene naphthalate；PEN)、聚萘二甲酸丁二酯(polybutylene naphthalate；PBN)等。

【0022】 於本發明中作為對象的聚酯衣料較佳地係主要由聚對苯二甲酸乙二酯(PET)纖維所構成的衣料。

此類聚酯衣料係可包含尼龍、聚氨酯、棉、烯烴等不同的材料；亦可包含以滿足因應了衣料用途所需特性為目的而使用的穩定劑、抗靜電劑、易染劑、阻燃劑、吸濕劑、氣體阻隔劑等各種化合物；被用作為消光劑之氧化鈦等的添加劑，以及拉鍊、紐扣、金屬、玻璃、沙子等的固形物。

【0023】 在聚酯衣料中所包含的PET(例如PET纖維)之含量雖然未特別予以限定，但較佳地係65質量%以上、更佳地係75質量%以上、再更佳地係85質量%以上、特佳地係95質量%以上。此外，其上限值為100質量%。

【0024】 用在聚酯衣料的著色(染色)之色素大致分為染料及顏料。

作為染料，雖然可列舉例如分散染料(disperse dye)、萘酚染料(naphthol dye)、媒染染料(mordant dye)、甕染料(vat dye)等，但較佳地係分散染料。由於此分散染料係藉由聚酯與凡得瓦力(van der Waals force)而鍵結(bonding)，因此最適合聚

酯的著色。再者，根據本發明人等之檢視，得知若將本發明用來分解並去除分散染料，則具有良好的功效。

【0025】 作為此類分散染料係可列舉例如被分類於C.I. Disperse Black(比色指數(Color Index)分散黑)之化合物、被分類於C.I. Disperse Blue(藍)之化合物、被分類於C.I. Disperse Red(紅)之化合物、被分類於C.I. Disperse Orange(橙)之化合物、被分類於C.I. Disperse Yellow(黃)之化合物、被分類於C.I. Disperse Green(綠)之化合物、被分類於C.I. Disperse Violet(紫)之化合物、被分類於C.I. Disperse Brown(棕)之化合物等。

【0026】 另一方面，作為顏料係可列舉例如被分類於C.I. Pigment Black(比色指數色素黑)之化合物、被分類於C.I. Pigment Blue(藍)之化合物、被分類於C.I. Pigment Red(紅)之化合物、被分類於C.I. Pigment Orange(橙)之化合物、被分類於C.I. Pigment Yellow(黃)之化合物、被分類於C.I. Pigment Green(綠)之化合物、被分類於C.I. Pigment Violet(紫)之化合物、被分類於C.I. Pigment Brown(棕)之化合物等。

【0027】 雖然被供給用於解聚之聚酯衣料廢棄物的形態係可為未經裁剪而呈衣料的形態，亦可為經裁剪之呈薄片的形態，或亦可為透過任何方法進行過造粒處理之粒狀的形態，但較佳地為總體密度(bulk density)大的衣料之形態。

於經裁剪之薄片的形態下，在操作處理繁雜之同時，總體密度變小，而具有不利於解聚之情形。

雖然在操作的容易性及總體密度的大小上，經造粒處理之粒狀的形態較為有利，但為了將聚酯衣料廢棄物製作成粒狀的形態，根據所採用的方法而有成本增加的情形。

【0028】 再者，當將聚酯衣料廢棄物與預定含量比之MEG加入反應槽中並將聚酯衣料廢棄物進行解聚時，較佳地係在將聚酯衣料廢棄物完全浸漬於MEG中的狀態下進行解聚反應。

聚酯纖維之總體密度係在衣料的形態為0.10g/cm^{3}至0.14g/cm^3(未壓縮)、在薄片的形態為0.08g/cm^{3}至0.10g/cm^3(未壓縮)。亦即，聚酯纖維之總體密度係在衣料的形態者較薄片的形態者更能維持在高密度值。

因此，為了有效地實施解聚反應，係即使在將聚酯衣料廢棄物完全浸漬於MEG中的情況下，亦可減少MEG的使用量。在將衣料形態的聚酯衣料廢棄物完全浸漬於MEG中進行解聚反應的情況下，相對於聚酯衣料廢棄物的質量，MEG的使用量較佳地為約4.5倍至7.0倍，更佳地為約5.0倍至6.5倍。

【0029】 當MEG的使用量過少時，則根據聚酯衣料廢棄物的形狀等，則有無法將聚酯衣料廢棄物充分地浸漬於MEG中，或是解聚反應所需的時間變長，亦或是藉由解聚反應所進行之從聚酯(例如PET)轉換成BHET的轉換率變低的情形。於此情況下，解聚液中容易存在有大量的聚酯寡聚物(oligomer)，且解聚液的黏度呈現增加的傾向。另一方面，當MEG的使用量過多時，則MEG的精製會在經濟面上變得不利，並且根據反應條件等而有在反應物中產生大量的二乙二醇(diethylene glycol)(以下亦記載為「DEG」)、1,4-二噁烷(dioxane)等雜質之副產物的情形。在使用了此類BHET的情況下，則根據製造條件而恐有所獲得之再生PET的物理性質(特別是軟化點(softening point))顯著降低的疑慮。

【0030】 作為解聚觸媒，係可列舉例如鹼金屬之氫氧化物、鹼金屬之碳酸鹽、鹼金屬之脂肪酸鹽、鹼金屬之烷氧化物(alkoxide)、鹼土金屬之氫氧化物、鹼土金屬之碳酸鹽、鹼土金屬之脂肪酸鹽、鹼土金屬之烷氧化物、鹼土金屬之氧化物、過渡金屬之氫氧化物、過渡金屬之碳酸鹽、過渡金屬之脂肪酸鹽、過

渡金屬之烷氧化物等，且可組合該等之中的一種或兩種以上來使用。透過使用該等解聚觸媒，係可有效地生產BHET。

作為鹼金屬係可列舉例如Li、Na、K等，作為鹼土金屬係可列舉例如Mg、Ca等，作為過渡金屬係可列舉例如Ti、Zn、Mn等。

【0031】 解聚時的溫度係較佳地為約180°C至210°C，更佳地為約185°C至200°C。

當將溫度設定在上述範圍時，解聚的時間係較佳地為約1小時至10小時，更佳地為約1.5小時至7小時。

解聚時的環境壓力係較佳地為約60kPa至160kPa。

【0032】 (2) 固形物去除步驟

如上所述，由於聚酯衣料廢棄物大多含有聚酯纖維以外的異物(不溶於聚酯的固體成分)，故根據需要較佳地係自解聚液去除該等異物。

此類異物係可列舉例如棉、烯烴等不同的材料；拉鍊、紐扣、金屬等的固形物；收集廢棄物時混入的諸如玻璃、沙子等固形物之粗大固形物。

該等異物係可藉由利用篩孔為約20網目(mesh)至40網目的粗過濾器來進行過濾以自解聚液一併去除。

【0033】 又於聚酯衣料中係有添加約0.3質量%至0.5質量%之不溶於聚酯的氧化鈦作為消光劑之情形。進一步地，以滿足因應了衣料用途所需特性為目的，使用各種不溶於聚酯之添加劑的情形也很多。

該等微小固形物混入再生PET中當然不佳，又根據該等微小固形物的尺寸，則有在處理過程中沉澱或堆積在容器內部或配管內部而阻斷液體流動的可能性，且在處理過程流暢度的面向上，去除該等微小固形物也較佳。

具體而言，係可利用數μm至數十μm尺寸之長纖維過濾器等來進行過濾或進行熱過濾以去除該等微小固形物。

【0034】 (3) 色素分解去除步驟

更進一步地，著色聚酯衣料廢棄物係藉由染料、顏料等色素而被著色。當著色聚酯衣料廢棄物的著色程度大時，為了更提高最終得到的BHET的純度而進行色素分解去除步驟。

此外，在下文中，將說明作為代表的最適合聚酯之著色的分散染料之色素。

已知當著色聚酯衣料廢棄物所含的分散染料混入再生聚酯中時，再生聚酯會被著色，特別是黃色度會變得容易增加。因此在從著色聚酯衣料廢棄物製造BHET之際，較佳地係透過色素分解劑事先分解並去除著色聚酯衣料廢棄物所含的分散染料。

【0035】 本發明人等針對有效去除色素的方法致力研究的結果，獲得以下的洞見：在上述(1)解聚步驟中所獲得之著色解聚液中添加色素分解劑，以分解並去除著色聚酯衣料廢棄物中所含的分散染料，且進行後述各步驟的處理，藉此能夠獲得更高純度的BHET。

色素的分解係可例如透過在上述解聚步驟完成後的著色解聚液中添加含有臭氧、過氧化氫、濃硫酸、氧類氧化劑以及氯類氧化劑中之至少一種的色素分解劑所進行之氧化分解來適當地進行。其中，從優異的色素分解能力以及便宜且容易獲得的觀點來看，較佳地係含有氯類氧化劑的色素分解劑。

【0036】 作為氧類氧化劑係可列舉例如過硫酸氫鹽(hydrogen persulfate)、過硫酸鹽(persulfate)、過碳酸鹽(percarbonate)、過硼酸鹽(perborate)、四乙醯乙二胺(tetraacetyl ethylenediamine)等。

作為過硫酸氫鹽的具體例係可列舉像是鋰鹽(lithium salt)、鈉鹽(sodium salt)、鉀鹽(potassium salt)的鹼金屬鹽；像是鋇鹽(barium salt)的鹼土金屬鹽；銨鹽(ammonium salt)或該等的水合物等。此外，過硫酸氫鹽亦可為硫酸氫鹽(hydrogen sulfate)或與硫酸鹽之複鹽(double salt)。

作為過硫酸鹽的具體例係可列舉像是鈉鹽、鉀鹽的鹼金屬鹽；銨鹽或該等的水合物等。

作為過碳酸鹽的具體例係可列舉像是鈉鹽、鉀鹽的鹼金屬鹽；銨鹽或該等的水合物等。

作為過硼酸的具體例係可列舉像是鈉鹽、鉀鹽的鹼金屬鹽；銨鹽或該等的水合物等。

【0037】 作為氯類氧化劑係可列舉氯胺(chloramine)化合物類、氯酸鹽(chlorate)類、氯化異三聚氰酸(chlorinated isocyanuric acid)類、氯化磷酸三鈉(trisodium phosphate chloride)、二氧化氯(chlorine dioxide)等。

作為氯胺化合物類的具體例係可列舉氯胺B(N-氯苯磺醯胺鈉)(chloramine B (sodium N-chlorobenzene sulfonamide))、二氯胺B(N，N'-二氯苯磺醯胺)(dichloramine B (N,N'-dichlorobenzenesulfonamide))、氯胺T(N-氯-對-甲苯磺醯胺鈉)(chloramine T (sodium N-chloro-P-toluenesulfonamide))、二氯胺T(N,N'-二氯-對甲苯磺醯胺)(dichloramine T (N,N'-dichloro-P-toluenesulfonamide))等。

作為氯酸鹽類的具體例係可列舉氯酸鈉(sodium chlorate)、氯酸鉀(potassium chlorate)、氯酸鋰(lithium chlorate)、氯酸銨(ammonium chlorate)、氯酸鈣(calcium chlorate)、次氯酸鈉(sodium hypochlorite)、次氯酸鉀(potassium hypochlorite)、次氯酸鈣(calcium hypochlorite)、亞氯酸鈉(sodium chlorite)、亞氯酸二鈉(disodium chlorite)、過氯酸鉀(potassium perchlorate)、過氯酸銣(rubidium perchlorate)、過氯酸銫(caesium perchlorate)、四烷基銨(tetraalkylammonium)、過氯酸銨(ammonium perchlorate)、過氯酸鉀(potassium perchlorate)、過氯酸鈣(calcium perchlorate)、過氯酸銀(silver perchlorate)、過氯酸鈉(sodium perchlorate)、過氯酸鎂(magnesium perchlorate)等。

氯化異三聚氰酸類的具體例係可列舉氯化異三聚氰酸(chlorinated isocyanuric acid)、氯化異三聚氰酸鈉(sodium chlorinated isocyanuric acid)、氯化異三聚氰酸鉀(potassium chlorinated isocyanuric acid)、二氯異三聚氰酸(dichloroisocyanuric acid)、二氯異三聚氰酸鈉(sodium dichloroisocyanuric acid)、二氯異三聚氰酸鉀(potassium dichloroisocyanuric acid)、三氯異三聚氰酸(trichloroisocyanuric acid)、三氯異三聚氰酸鈉(sodium trichloroisocyanuric acid)、三氯異三聚氰酸鉀(potassium trichloroisocyanuric acid)等。

【0038】 色素分解劑的添加較佳地係進行至後述著色解聚液被離心分離為止。色素分解劑的添加係可在例如將著色解聚液進行冷卻並析出固體成分之前、之後或兩者時進行。

色素分解劑的添加量係相對於著色解聚液中含有的BHET 100質量份，較佳地為10質量份以下，但亦可為5質量份以下或2質量份以下。另一方面，雖然色素分解劑的添加量的下限係因依據色素及色素分解劑的種類等而適當作設定，故未特別予以限定，但通常較佳地為0.5質量份以上。

此外，著色解聚液中含有的BHET之含量係根據下式來計算：被著色的聚酯衣料廢棄物之質量×254/192×100。

藉由在上述範圍內添加色素分解劑，係成為使一般用於氧化分解在著色聚酯衣料廢棄物中所含量之分散染料的適當含量，故在成本面上具有優勢。

【0039】 在此，已知分散染料(許多色素)絕大多數是具有含氮原子之發色基的化合物，且當著色聚酯衣料廢棄物中所含的分散染料混入再生聚酯中時，則再生聚酯會被著色，特別是黃色度會變得容易增加。

如上所述，即使在色素(分散染料)被氧化分解之後，在色素的分解物(以下亦記載為「色素分解物」)中仍殘留有分散染料來源的氮原子。

作為用以確認分散染料來源之氮原子被去除的程度的方法之一，係可使用測定解聚液(解聚物)或BHET中殘留之氮原子的含量(N殘留量)之方法。

【0040】 本發明人等針對有效去除色素分解物的方法致力研究的結果，獲得以下的洞見：在著色聚酯衣料廢棄物所含的色素來源之氮原子的含量超過900ppm之情況下，使事先去除色素分解物(預去除)後之BHET中殘留的氮原子之含量減少至900ppm以下，再進行後述之各步驟的處理，則可藉此獲得更高純度的BHET。

【0041】 此類色素分解物的去除係可例如以下述的方式來進行。亦即，首先將經過上述解聚步驟及固形物去除步驟之解聚液冷卻至20°C至25°C，並使BHET或聚酯寡聚物的微結晶作為固體成分析出。其後，使用離心沉降式離心分離機(分離板型、臥式螺旋型等)，將離心力設定為2000G以上，對解聚液進行離心分離。藉此得以將析出的固體成分與解聚液中的MEG及溶解在MEG中的色素分解物進行固液分離。透過以上的操作係可獲得殘留的氮原子之含量在900ppm以下之BHET或聚酯寡聚物的固體成分(固體狀之解聚物)。

【0042】 此外，若在1次的離心沉降分離操作中殘留的氮原子之含量尚未達到900ppm以下時，則可在獲得的固體成分中進一步添加MEG，再次進行離心沉降分離操作。

另外，雖然只要聚酯衣料廢棄物所含之源自色素的氮原子之含量在900ppm以下時則可省略本步驟(色素分解去除步驟)，但為了去除色素分解物則實施本步驟為佳。

【0043】 有關冷卻解聚液使BHET或聚酯寡聚物作為固體成分析出的操作本身就是晶析操作，於前述發明專利文獻1中亦記載了類似的方法。然而，於本步驟之解聚液中存在各式各樣阻礙晶析操作的雜質，且由於在MEG中會發生

晶析，故利用晶析操作所獲得之固體成分的結晶形狀極端地差，而成為結晶尺寸非常小的微結晶。

因此，雖然在一般已知的結晶過濾分離機或離心過濾式結晶分離機中，易使結晶與液體成分的固液分離變得複雜，故只要使用離心沉降式離心分離機，則很小的微結晶與液體成分的固液分離也可簡便地進行。

【0044】 此外，利用離心沉降式離心分離機所分離之MEG較佳地係透過蒸發操作、蒸餾操作等進行精製(回收)並再利用。

另一方面，著色用的色素成分(色素、其分解物或發色基)較佳地係濃縮為蒸發殘渣、蒸餾殘渣，並作為產業廢棄物來處理。

此外，在本步驟中，亦可僅去除色素分解物的一部分，亦可全部加以去除(亦即，即使N殘留量變成在檢測界限以下時)。

【0045】 (4) 濃縮步驟

其次，透過加熱使上述固形物熔融，並在熔融狀態下獲得液狀的解聚物(解聚液)。接著，從此解聚液中去除沸點低於BHET之低沸點成分，獲得以BHET及聚酯寡聚物作為主成分之粗製BHET。此外，由於所獲得之粗製BHET係在熔融狀態下呈黏稠狀的液體，故亦記載為粗製BHET濃縮液。在此，作為低沸點成分主要係可列舉例如MEG或DEG等。又於此粗製BHET濃縮液中，係有色素成分、聚醯胺成分、聚氨酯成分、聚酯共聚成分、在上述固形物去除步驟(2)中無法去除之未滿5μm的超微細氧化鈦等雜質殘留的情形。

【0046】 在本步驟(4)進行之低沸點成分的去除(蒸發/餾出)係可使用例如各種蒸發器來進行。

特別是為了防止蒸發操作時之BHET及聚酯寡聚物的聚合，故較佳地係在減壓下將粗製BHET濃縮液的溫度設定在130°C以下來進行。

又較佳地係選擇具有使粗製BHET濃縮液在蒸發器中的滯留時間為10分鐘以下之構造(型式)的蒸發器。

具體的蒸發器係可列舉例如流下膜式蒸發器、薄膜式蒸發器。

【0047】 (5) 回收步驟

接下來，以BHET及聚酯寡聚物作為主成分，根據情況係自含有殘留色素成分、殘留聚醯胺成分、殘留聚氨酯成分、殘留聚酯共聚成分、殘留氧化鈦等雜質之粗製BHET濃縮液回收BHET，以獲得純度高於粗製BHET濃縮液之BHET。

BHET之回收係藉由蒸餾、較佳地係在真空(減壓)下的蒸餾(以下亦記載為「真空蒸餾」)而得以順利地進行。於此情況下，雖然作為被蒸餾的成分係大多為BHET，但亦有與BHET同時被餾出之微量的色素成分、聚酯寡聚物成分、聚醯胺成分、聚氨酯成分、聚酯共聚成分等具有沸點之有機化合物(以下亦記載為「具有沸點的有機化合物」)的情形。

【0048】 具有該等沸點之有機化合物的餾出量係依據在蒸餾的操作中之溫度、壓力(真空度)以及粗製BHET濃縮液中之具有沸點的有機化合物之殘留莫耳濃度而決定。因此，從製造更高純度的BHET的觀點來看，較佳地係在本步驟(5)之前的步驟中盡可能地去除具有沸點的有機化合物。

在具有沸點的有機化合物中，由於色素成分(分散染料等)係具有在低於沸點的溫度昇華的特性，故只要色素成分被去除到在供給至本步驟(5)之粗製BHET濃縮液中所殘留的氮原子之含量達到900ppm以下為止時，則可避免在本步驟(5)得到的BHET中混入大量的色素成分之問題。

【0049】 在將本步驟(5)中所欲進行的BHET之蒸餾利用簡單蒸餾來進行的情況下，則該簡單蒸餾係可遵循發明專利文獻1中所記載之薄膜蒸發器的溫度、壓力、滯留時間等條件來進行。但在簡單蒸餾的情況下，為了盡可能減少

色素成分的昇華量並確保BHET所需的品質，則必須更加降低薄膜蒸發器的溫度及壓力，導致不可避免地因蒸發量的減少而使生產量(回收量)減少的傾向。

為了改善上述問題，在蒸餾中較佳地係採用環流蒸餾(精餾)。藉由環流蒸餾，則透過選擇合適的回流比，可容易地滿足BHET的所需品質。

【0050】 作為在本步驟(5)中所獲得之BHET的品質，則BHET中殘留之BHET以外的酯成分(以下亦記載為「其他的酯成分」)的含量最好在2.5質量%以下(較佳地在2質量%以下)，且BHET的色彩b值最好為0以下(較佳地為-0.5以下)。

在此，作為其他的酯成分係可列舉對苯二甲酸單-(2-羥乙基)酯(mono-(2-hydroxyethyl) terephthalate；MHET)、二乙二醇酯(diethylene glycol ester)、聚酯二聚體(polyester dimer)、聚酯寡聚物(polyester oligomer)等。此外，該等成分係在製造再生聚對苯二甲酸乙二酯時，會被混入所獲得之再生聚對苯二甲酸乙二酯中。

【0051】 此外，於本說明書中，BHET中殘留之其他的酯成分之含量係採用利用以下的方式所得之數值(面積%)者。亦即，首先將所獲得的BHET溶解(稀釋)在適當的溶劑中以製備分析用樣品。利用高效液相層析(high-performance liquid chromatography；HPLC)裝置(例如島津製作所製「LC-2010AHT」)對該分析用樣品進行分析，並從所獲得的圖表(chart)計算源自BHET的峰值(peak)之面積A與源自其他的酯成分的峰值之面積B。接著，將在面積A與面積B的總和中面積B所占的比率以(B/A+B×100)%來求得。

只要將滿足上述的品質之BHET作為原料，係得以使由聚縮合(熔融聚縮合)所製造的再生聚對苯二甲酸乙二酯之色彩b值(黃色度)在8以下，而可製造具有與原生聚對苯二甲酸乙二酯(virgin polyethylene terephthalate)相當之色彩b值的再生聚對苯二甲酸乙二酯。

【0052】 藉由蒸餾而自粗製BHET(粗製BHET濃縮液)回收BHET，以獲得BHET。未完全蒸發之具有沸點的有機化合物及不具有沸點的氧化鈦等固形物係作為蒸發器的殘渣而被排出至系統外。較佳地，被排出的殘渣係透過額外處理而予以有效利用。

亦即，本步驟(5)也可以說是亦擔當作為不具有沸點之固形物的最終分離步驟的角色。

【0053】 (6) 晶析精製步驟

雖然只要將如上述之BHET作為原料，則可製造具有與原生聚對苯二甲酸乙二酯相當之色彩b值的再生聚對苯二甲酸乙二酯，但例如將BHET使用在試劑等之原料的情況下，較佳地係進一步提高BHET的純度。

本發明人等針對進一步提高在上述回收步驟(5)中得到的BHET之純度的方法致力研究的結果，研發出以下的方法最為合適。

【0054】 亦即，較佳地係執行以下的操作：透過利用對於像是色素、其分解物、發色基、BHET中殘留之其他的酯成分、以及其他具有沸點的有機化合物之精製對象去除物的溶解能力(溶解度)大之溶劑(以下亦記載為「晶析溶劑」)，冷卻已將BHET溶解於晶析溶劑之溶解液，而使BHET的結晶析出，並將結晶與含有精製對象去除物之晶析溶劑成分進行固液分離的操作(以下亦記載為「晶析精製操作」)。換言之，本發明之BHET的製造方法係較佳地在上述回收步驟後具有晶析精製步驟。

又於晶析精製之際，係藉由因應晶析溶劑的種類來調整BHET與晶析溶劑的混合比例，而得以更有效地去除上述精製對象去除物。

【0055】 從本發明人等針對精製對象去除物實施溶解度測試的結果證實，作為晶析溶劑係含有水及/或乙二醇類化合物的溶劑較為適合。

作為乙二醇類化合物係可列舉乙二醇單醚(glycol monoether)、乙二醇二醚(glycol diether)、乙二醇(glycol)，且可組合該等之中的一種或兩種以上來使用。

【0056】 作為乙二醇單醚的具體例係可列舉例如乙二醇單甲醚(ethylene glycol monomethyl ether)、二乙二醇單甲醚(diethylene glycol monomethyl ether)、三乙二醇單甲醚(triethylene glycol monomethyl ether)、乙二醇單異丙醚(ethylene glycol monoisopropyl ether)、二乙二醇單異丙醚(diethylene glycol monoisopropyl ether)、乙二醇單丁醚(ethylene glycol monobutyl ether)、二乙二醇單丁醚(diethylene glycol monobutyl ether)、三乙二醇單丁醚(triethylene glycol monobutyl ether)、乙二醇單異丁醚(ethylene glycol monoisobutyl ether)、二乙二醇單異丁醚(diethylene glycol monoisobutyl ether)、乙二醇單己醚(ethylene glycol monohexyl ether)、二乙二醇單己醚(diethylene glycol monohexyl ether)、丙二醇單甲醚(propylene glycol monomethyl ether)、二丙二醇單甲醚(dipropylene glycol monomethyl ether)、三丙二醇單甲醚(tripropylene glycol monomethyl ether)、丙二醇單丙醚(propylene glycol monopropyl ether)、二丙二醇單丙醚(dipropylene glycol monopropyl ether)、丙二醇單丁醚(propylene glycol monobutyl ether)、二丙二醇單丁醚(dipropylene glycol monobutyl ether)等。

【0057】 作為乙二醇二醚的具體例係可列舉例如乙二醇二甲醚(ethylene glycol dimethyl ether)、乙二醇二乙醚(ethylene glycol diethyl ether)、乙二醇二丁醚(ethylene glycol dibutyl ether)、二乙二醇二甲醚(diethylene glycol dimethyl ether)、二乙二醇二乙醚(diethylene glycol diethyl ether)、二乙二醇二丁醚(diethylene glycol dibutyl ether)、三乙二醇二甲醚(triethylene glycol dimethyl ether)、三乙二醇二乙醚(triethylene glycol diethyl ether)、三乙二醇二丁醚(triethylene glycol dibutyl ether)、四乙二醇二甲醚(tetraethylene glycol dimethyl ether)、四乙二醇二乙醚(tetraethylene glycol diethyl ether)、四乙二醇二丁醚

(tetraethylene glycol dibutyl ether)、丙二醇二甲醚(propylene glycol dimethyl ether)、丙二醇二乙醚(propylene glycol diethyl ether)、二丙二醇二甲醚(dipropylene glycol dimethyl ether)、二丙二醇二乙醚(dipropylene glycol diethyl ether)等。

【0058】 作為乙二醇的具體例係可列舉例如乙二醇(單乙二醇)(ethylene glycol(monoethylene glycol))、二乙二醇(diethylene glycol)、三乙二醇(triethylene glycol)、1,2-丙二醇(propylene glycol)、1,3-丙二醇、1,3-丁二醇(butanediol)、1,4-丁二醇、新戊二醇(neopentyl glycol)、1,5 -戊二醇(pentanediol)、1,6-己二醇(hexanediol)、環己二醇(cyclohexanediole)等。

【0059】 又，乙二醇單醚及乙二醇二醚各自的碳原子數較佳地係4至12、更佳地係4至10、再更佳地係4至8。另一方面，乙二醇的碳原子數較佳地係2至6。

亦即，晶析溶劑較佳地係含有水、選自由碳原子數為4至12之乙二醇單醚或乙二醇二醚、以及碳原子數為2至6之乙二醇所構成的群組中之至少一種的乙二醇類化合物。藉由將含有水及/或乙二醇類化合物之溶劑作為晶析溶劑來使用，則可進一步提高去除殘留在BHET中的精製對象去除物之功效。

於該等之中，從對精製對象去除物具有高去除能力之觀點來看，更佳地係含有乙二醇單醚之晶析溶劑。

【0060】 在使用水的情況下，則晶析溶劑中之水的含量係較佳地為100質量%。又在使用乙二醇類化合物的情況下，則晶析溶劑中之乙二醇類化合物的含量係較佳地為85質量%以上、更較佳地為90質量%以上，再更佳地為95質量%以上。此外，晶析溶劑中之乙二醇類化合物的含量之上限值為100質量%。含有上述含量之乙二醇類化合物的晶析溶劑係發揮極佳之對精製對象去除物的去除能力。又此類晶析溶劑係從亦可溶解色素成分的觀點來看亦較佳。

此外，關於溶解液的冷卻溫度，從減少溶解在晶析溶劑中之BHET的含量並增加BHET的產率之觀點來看，較佳地係具有較低的冷卻溫度。但考量到冷卻所

需的能量、因溫度降低所伴隨之晶析溶劑的黏度增加而導致固液分離的操作性等時，冷卻溫度較佳地係設定在約20°C至25°C。

再者，雖然溶解液亦可快速冷卻，但從欲獲得具有足夠尺寸之BHET的結晶之觀點來看，較佳地係緩慢冷卻(包括自然冷卻)。

【0061】 作為在本步驟(6)中所獲得之BHET(以下亦記載為「精製BHET」)的品質，則BHET中殘留之其他的酯成分的含量最好在1質量%以下(較佳地在0.5質量%以下)，且精製BHET的色彩b值最好為-1以下(較佳地為-1.5以下)。

雖然未特別限定針對進行晶析精製操作的次數，但當在第一次的操作中所獲得之精製BHET的品質未達到上述品質的情況下，較佳地係再次進行晶析精製操作。

本發明人等已確認，只要晶析精製操作進行至少3次，無論著色的程度如何，則精製BHET的品質會達到上述品質。

【0062】 含有利用晶析精製操作而固液分離之精製對象去除物的晶析溶劑，較佳地係透過蒸發操作、蒸餾操作等進行精製且再利用。

另一方面，精製對象去除物較佳地係作為蒸發殘渣、蒸餾殘渣來回收，並作為產業廢棄物來處理。

在如上述的本步驟(6)中，係實施了本實施態樣的BHET之精製方法。

【0063】 以熔融狀態得到之BHET係可直接進行聚縮合(熔融聚縮合)來製造再生聚對苯二甲酸乙二酯(再生PET)，亦可將以熔融狀態得到之BHET先造粒後再進行聚縮合(熔融聚縮合)來製造再生PET。亦即，本發明之再生PET的製造方法係具備透過上述的BHET之製造方法而獲得BHET的步驟，以及透過將BHET進行聚縮合而獲得再生PET的步驟。因此，所獲得的再生PET為BHET之聚縮合物。

在透過聚縮合製造再生PET之際，以任意的比例混合BHET與對苯二甲酸，藉此得以容易地製造再生PET。於此情況下，為了有助於可持續性封閉式再生循環之建立，再生PET中之BHET來源的結構較佳地係含有50質量%以上、更佳地係含有65質量%以上、再更佳地係含有80質量%以上。

【0064】 以上雖然針對本發明之BHET的製造方法以及再生PET的製造方法進行了說明，但本發明並非限定於該等者。

本發明之BHET的製造方法以及再生PET的製造方法係可例如分別與可發揮相同功效的任何步驟置換，亦可追加任何目的的步驟。另外，本發明的步驟亦可為批次式(batch type)、連續式或其等組合之任一者。

另外，能夠應用在本發明之被著色的聚酯廢棄物亦較佳地為被著色的寶特瓶廢棄物。在被著色的寶特瓶廢棄物之情況下，係例如在粉碎後被供給至解聚步驟。再者，其處理條件係可設定成與被著色的聚酯衣料廢棄物之情況相同的條件。

[實施例]

【0065】 以下係透過實施例以針對本發明的內容更具體地進行說明。需要說明的是，本發明並非限定於該等實施例者。

【0066】 1. 來自著色聚酯衣料廢棄物之蒸餾BHET、精製BHET以及再生PET的製造

(實施例1)

<(1) 解聚步驟>

首先，準備了四件總計400g(總體密度：0.12g/cm^3；於著色衣料廢棄物中含有的氮原子之總含量：1,150ppm)之未經裁剪的藉由黑色分散染料、藍色分散染料、紅色分散染料以及黃色分散染料而被著色之PET衣料廢棄物(以下亦記載為「著色衣料廢棄物」)。

【0067】 接著，將該等呈衣料的形態之著色衣料廢棄物投入5L的燒瓶(flask)後，將2,245g之已預先加熱至195°C的MEG及1g之作為解聚觸媒的氫氧化鈉(sodium hydroxide)追加投入燒瓶中，於195°C且常壓下不攪拌地進行反應5.0小時。藉此獲得了以經著色之粗製BHET作為主成分的解聚液(著色解聚液)。

此外，解聚液中之BHET的含量(g)係根據下式進行了計算：著色衣料廢棄物的質量(400g)×254/192×100。

【0068】 <(2) 固形物去除步驟>

接著，透過篩孔為30網目的金屬網篩過濾器(wire mesh strainer)將著色解聚液進行粗大固形物的熱過濾，得到去除了粗大固形物之著色解聚液。在此階段中，主要去除了PET以外的不同材料(棉、烯烴類)、拉鍊、鈕扣、金屬、玻璃、沙子等粗大固形物。

其次，將著色解聚液的溫度冷卻至95°C，並利用10μm的不鏽鋼製之長纖維過濾器(NASLON過濾器)進行熱過濾，去除了10μm以上之不溶於聚酯的氧化鈦等的微小固形物。

【0069】 <(3) 色素分解去除步驟>

接著，將176.4g(過氧化氫：52.9g)之作為色素分解劑的濃度為30質量%之過氧化氫水加入95°C的著色解聚液中，攪拌30分鐘。

接著，將含有色素分解物之著色解聚液冷卻至25°C。藉此使BHET或聚酯寡聚物的微結晶作為固體成分而析出，利用分離板型(盤型)之離心沉降式離心分離機將被析出的固體成分與解聚液中之MEG及溶解在MEG中的色素分解物進行了固液分離。離心分離機的條件如下：將離心力設定為4,000G，並將離心分離的時間設定為30分鐘。

此外，利用離心分離機所分離出之含有色素分解物的MEG的比例，係相對於整體著色解聚液為56質量%，且固體成分中殘留的氮原子之含量為425ppm。

【0070】 <(4) 濃縮步驟>

接著，藉由將上述固體成分加熱至125°C使其熔融後，送液至薄膜蒸發器中。薄膜蒸發器的條件如下：將夾套加熱(jacket heating)熱媒溫度設定為140°C，且將蒸發器內壓力設定為400Pa(3.0mmHg)。藉此，沸點低於BHET的低沸點成分被蒸發並餾出，而獲得了粗製BHET濃縮液。得到的粗製BHET濃縮液為經著色的黏稠狀之液體。

【0071】 <(5) 回收步驟>

接下來，將粗製BHET濃縮液送液至短行程薄膜蒸發器中。薄膜蒸發器的條件如下：將夾套加熱熱媒溫度設定為180°C，且將蒸發器內壓力設定為10Pa(0.08mmHg)。藉此，自粗製BHET濃縮液對BHET進行簡單蒸餾，並回收了BHET(以下亦記載為「簡單蒸餾BHET」)。

此外，得到的簡單蒸餾BHET中殘留之其他的酯成分之含量為3.5質量%，且簡單蒸餾BHET的色彩b值為0.9。又，簡單蒸餾BHET中殘留的氮原子之含量(N殘留量)為40ppm。

【0072】 其次，將得到的簡單蒸餾BHET依照常規方法進行熔融聚縮合，而獲得了PET(再生PET)。

【0073】 (實施例2)

除了將回收步驟中之簡單蒸餾替換成環流蒸餾(回流比：2.0)之精餾外，以與實施例1相同的方式獲得了BHET(以下亦記載為「精餾BHET」)以及再生PET。

【0074】 (實施例3)

除了將色素分解去除步驟中之著色解聚液的溫度替換成25°C，且將色素分解劑替換成53g之濃度96%的濃硫酸之外，以與實施例1相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0075】 (實施例4)

除了將回收步驟中之簡單蒸餾替換成環流蒸餾(回流比：2.0)之精餾外，以與實施例3相同的方式獲得了精餾BHET以及再生PET。

【0076】 (實施例5)

除了將色素分解去除步驟中之色素分解劑替換成441.0g之濃度12質量%的次氯酸鈉水溶液(次氯酸鈉：52.9g)之外，以與實施例1相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0077】 (實施例6)

除了將回收步驟中之簡單蒸餾替換成環流蒸餾(回流比：2.0)之精餾外，以與實施例5相同的方式獲得了精餾BHET以及再生PET。

【0078】 (實施例7)

除了將色素分解去除步驟中之色素分解劑替換成441.0g之濃度12質量%的次氯酸鈣水溶液(次氯酸鈣：52.9g)之外，以與實施例1相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0079】 (實施例8)

除了將回收步驟中之簡單蒸餾替換成環流蒸餾(回流比：2.0)之精餾外，以與實施例7相同的方式獲得了精餾BHET以及再生PET。

【0080】 (實施例9)

將1質量份之在實施例1中所獲得的簡單蒸餾BHET與4質量份之作為晶析溶劑的二乙二醇單己醚(碳原子數：10)投入5L的燒瓶中，並加熱至液內溫度達到80°C。藉此將簡單蒸餾BHET溶解於二乙二醇單己醚中以獲得了溶解液。其後，將此溶解液自然冷卻並使液溫降至20°C，以析出BHET的結晶。

【0081】 接著，將利用吸濾(Nutsche)型固液分離機析出之BHET的結晶與二乙二醇單己醚進行了固液分離。亦即，藉由進行一次的晶析精製操作而獲得了精製BHET。

此外，精製BHET中殘留之其他的酯成分之含量為0.5質量%，且精製BHET的色彩b值為-1.5。又，精製BHET中殘留的氮原子之含量(N殘留量)為9.8ppm。

【0082】 其次，將得到的精製BHET依照常規方法進行熔融聚縮合，以獲得了PET(再生PET)。

【0083】 (實施例10)

除了將晶析溶劑替換成三乙二醇單丁醚(碳原子數：10)之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0084】 (實施例11)

除了將晶析溶劑替換成乙二醇單己醚(碳原子數：8)之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0085】 (實施例12)

除了將晶析溶劑替換成乙二醇單丁醚(碳原子數：6)之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0086】 (實施例13)

除了將晶析溶劑替換成乙二醇(碳原子數：2)之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0087】 (實施例14)

除了將晶析溶劑替換成二乙二醇(碳原子數：4)之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0088】 (實施例15)

除了將在實施例1中得到的簡單蒸餾BHET替換成在實施例5中得到的簡單蒸餾BHET，並將晶析溶劑替換成水之外，以與實施例9相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0089】 (實施例16)

除了將在實施例5中得到的簡單蒸餾BHET替換成在實施例6中得到的精餾BHET之外，以與實施例15相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0090】 (實施例17)

除了將晶析溶劑替換成乙二醇(碳原子數：2)之外，以與實施例15相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0091】 (實施例18)

除了將在實施例5中得到的簡單蒸餾BHET替換成在實施例6中得到的精餾BHET之外，以與實施例17相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0092】 (實施例19)

除了將晶析溶劑替換成乙二醇單丁醚(碳原子數：6)之外，以與實施例15相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0093】 (實施例20)

除了將在實施例5中得到的簡單蒸餾BHET替換成在實施例6中得到的精餾BHET之外，以與實施例19相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0094】 (實施例21)

除了將色素分解去除步驟中之色素分解劑替換成220.5g之濃度12質量%的次氯酸鈉水溶液(次氯酸鈉：26.5g)之外，以與實施例5相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0095】 (實施例22)

除了在色素分解去除步驟中先使著色解聚液冷卻至25°C析出固體成分後，並添加了色素分解劑之外，以與實施例5相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0096】 (比較例1)

除了省略了色素分解去除步驟之外，以與實施例1相同的方式獲得了簡單蒸餾BHET以及再生PET。

【0097】 (比較例2)

除了省略了色素分解去除步驟之外，以與實施例12相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0098】 (比較例3)

除了進行了三次晶析精製操作之外，以與比較例2相同的方式獲得了精製BHET以及再生PET。

【0099】 2. 測定

2-1. 氮原子之含量的測定

著色衣料廢棄物、著色分解去除後的固形物、蒸餾BHET、精製BHET中殘留的氮原子之含量(N殘留量)係分別利用微量總氮分析裝置(trace total nitrogen analyzer)(三菱化學分析科技公司製)「TN-2100H」)進行了測定。

2-2. 色彩b值的測定

蒸餾BHET、精製BHET、再生PET的色彩b值係利用色差計(color-difference meter)(日本電色公司製「SE-7700」)進行了測定。

2-3. 其他的酯成分之含量的測定

蒸餾BHET、精製BHET中殘留之其他的酯成分之含量係利用高效液相層析裝置(島津製作所製「LC-2010AHT」)進行了測定。

【0100】 以上的結果係統整於表1及表2中表示。

[表1]

表 1

	鹼性分解劑添加量（相對於BHET100質量份之質量份）	晶析溶劑	N殘留量(ppm)	其他作為成分(質量%)		色彩b值		N殘留量(ppm)		再生PET色彩b值
			分離去除後的作物	蒸餾BHET	精製BHET	蒸餾BHET	精製BHET	蒸餾BHET	精製BHET	
實施例1	碳酸鈣(10)	未精製	425	薄膜蒸餾3.5	—	薄膜蒸餾0.9	—	薄膜蒸餾40	—	11.5
實施例2	碳酸鈣(10)	未精製	425	蒸餾2.1	—	蒸餾0.0	—	蒸餾20	—	8.0
實施例3	濃硫酸(10)	未精製	405	薄膜蒸餾3.2	—	薄膜蒸餾0.8	—	薄膜蒸餾32	—	10.2
實施例4	濃硫酸(10)	未精製	405	蒸餾2.0	—	蒸餾-0.2	—	蒸餾16	—	7.9
實施例5	次氯酸鈉(10)	未精製	380	薄膜蒸餾2.4	—	薄膜蒸餾-0.1	—	薄膜蒸餾24	—	8.0
實施例6	次氯酸鈉(10)	未精製	380	蒸餾1.8	—	蒸餾-0.8	—	蒸餾12	—	7.4
實施例7	次氯酸鈉(10)	未精製	380	薄膜蒸餾2.2	—	薄膜蒸餾-0.2	—	薄膜蒸餾23	—	7.9
實施例8	次氯酸鈉(10)	未精製	380	蒸餾1.6	—	蒸餾-0.9	—	蒸餾11	—	7.3
實施例9	碳酸鈣(10)	DEGHE	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次0.5	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.5	薄膜蒸餾40	精製1次9.8	7.0
實施例10	碳酸鈣(10)	TEGBE	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次0.4	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.9	薄膜蒸餾40	精製1次9.2	6.8
實施例11	碳酸鈣(10)	MEGHE	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次0.6	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.6	薄膜蒸餾40	精製1次9.6	6.9
實施例12	碳酸鈣(10)	MEGBE	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次0.4	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.8	薄膜蒸餾40	精製1次9.3	6.9
實施例13	碳酸鈣(10)	MEG	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次1.0	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.2	薄膜蒸餾40	精製1次11.0	7.4
實施例14	碳酸鈣(10)	DEG	425	薄膜蒸餾3.5	精製1次0.7	薄膜蒸餾0.9	精製1次-1.4	薄膜蒸餾40	精製1次9.7	7.2

[表2]

表 2

	生產分解劑添加量（相對於BHET100質量份之質量份）	晶析溶劑	N殘留量(ppm)	其他副產成分(質量%)		生產b值		N殘留量(ppm)		再生PET色彩b值
			分解去除後的形物	蒸餾BHET	結製BHET	蒸餾BHET	結製BHET	蒸餾BHET	精製BHET	
實施例15	次氯酸鈉(10)	水	380	薄膜蒸餾2.4	結製1次1.0	薄膜蒸餾-0.1	結製1次-0.4	薄膜蒸餾24	結製1次16.0	7.9
實施例16	次氯酸鈉(10)	水	380	結製1.8	結製1次0.8	結製-0.8	結製1次-1.1	結製12	結製1次10.0	7.2
實施例17	次氯酸鈉(10)	MEG	380	薄膜蒸餾2.4	結製1次0.8	薄膜蒸餾-0.1	結製1次-1.6	薄膜蒸餾24	結製1次8.7	6.6
實施例18	次氯酸鈉(10)	MEG	380	結製1.8	結製1次0.7	結製-0.8	結製1次-1.8	結製12	結製1次8.6	6.5
實施例19	次氯酸鈉(10)	MEGBE	380	薄膜蒸餾2.4	結製1次0.3	薄膜蒸餾-0.1	結製1次-2.0	薄膜蒸餾24	結製1次8.0	6.4
實施例20	次氯酸鈉(10)	MEGBE	380	結製1.8	結製1次0.2	結製-0.8	結製1次-2.2	結製12	結製1次7.9	6.2
實施例21	次氯酸鈉(5)	未結製	410	薄膜蒸餾2.9	—	薄膜蒸餾0.2	—	薄膜蒸餾27	—	8.4
實施例22	次氯酸鈉(10)	未結製	380	薄膜蒸餾2.4	—	薄膜蒸餾-0.1	—	薄膜蒸餾24	—	8.0
比較例1	省略生產分解去除	未結製	480	薄膜蒸餾4.0	—	薄膜蒸餾6.7	—	薄膜蒸餾140	—	24
比較例2	省略生產分解去除	MEGBE	480	薄膜蒸餾4.0	結製1次2.6	薄膜蒸餾6.7	結製1次3.8	薄膜蒸餾140	結製1次53	19
比較例3	省略生產分解去除	MEGBE	480	薄膜蒸餾4.0	結製3次0.6	薄膜蒸餾6.7	結製3次-1.0	薄膜蒸餾140	結製3次10	7.2

此外，表1及表2中的縮寫如下。

DEGHE：二乙二醇單己醚

TEGBE：三乙二醇單丁醚

MEGHE：乙二醇單己醚

MEGBE：乙二醇單丁醚

MEG：乙二醇

DEG：二乙二醇

【0101】 從表1及表2的結果可知，相較於省略了色素分解去除步驟的比較例，執行了色素分解去除步驟的實施例係更能高效地去除色素。

特別是只要將氯類氧化劑用作為色素分解劑時，其效果更為顯著。可知色素得以被高效地去除。

又即使是在將臭氧或氧類氧化劑用作為色素分解劑時，亦可獲得與上述相同的結果。

113 年 7 月 23 日修正替換本

【發明申請專利範圍】

【請求項1】 一種雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其具備：

解聚步驟，係混合藉由色素而被著色且含有具有源自對苯二甲酸之結構之聚酯之聚酯廢棄物與單乙二醇及解聚觸媒，而將前述聚酯廢棄物進行解聚以獲得含有經著色之粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的解聚物的步驟；

色素分解去除步驟，係將色素分解劑添加入前述解聚物並進行冷卻，且透過離心分離來分離經析出的固體成分與前述色素的分解物，以自前述解聚物去除至少一部分之前述分解物的步驟；

濃縮步驟，係自已去除至少一部分之前述分解物的前述解聚物去除含有前述單乙二醇之低沸點成分，而濃縮前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟；以及

回收步驟，係自經濃縮之前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯透過蒸餾而回收前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯，以獲得純度高於前述粗製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟。

【請求項2】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述色素分解劑係含有臭氧、過氧化氫、濃硫酸、氧類氧化劑以及氯類氧化劑中之至少一種。

【請求項3】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述色素分解劑的添加係進行至前述解聚物被離心分離為止。

【請求項4】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯中殘留之前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯以

外的酯成分之含量係在2.5質量%以下，且前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之色彩b值係在0以下。

【請求項5】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述聚酯廢棄物係含有65質量%以上的聚對苯二甲酸乙二酯。

【請求項6】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中前述聚酯廢棄物為聚酯衣料廢棄物或寶特瓶廢棄物。

【請求項7】 如請求項6所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述解聚步驟中係將前述聚酯衣料廢棄物直接在衣料的形態下進行解聚。

【請求項8】 如請求項6所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述解聚步驟後係進一步具備固形物去除步驟，前述固形物去除步驟係自前述解聚物去除前述聚酯衣料廢棄物中所含之不溶於聚酯的固體成分。

【請求項9】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中：

前述色素係具有含有氮原子之發色基；

前述色素分解去除步驟係進行到殘留在前述解聚物中的前述氮原子的含量成為900ppm以下為止。

【請求項10】 如請求項1所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述回收步驟後係進一步具備晶析精製步驟，前述晶析精製步驟係藉由將前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯溶解於溶劑之溶解液進行冷卻，而使前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的結晶析出，並將前述結晶與含有前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯以外的酯成分之溶劑成分進行固液分離，以提高前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的純度之步驟。

【請求項11】 如請求項10所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中：

前述溶劑係含有水及/或乙二醇類化合物；

前述乙二醇類化合物係含有選自由碳原子數為4至12之乙二醇單醚或乙二醇二醚，以及碳原子數為2至6之乙二醇所構成的群組之至少一種。

【請求項12】 如請求項10所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法，其中在前述晶析精製步驟後之前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯中殘留之前述酯成分之含量係在1質量%以下，且在前述晶析精製步驟後之前述精製雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯之色彩b值係在-1以下。

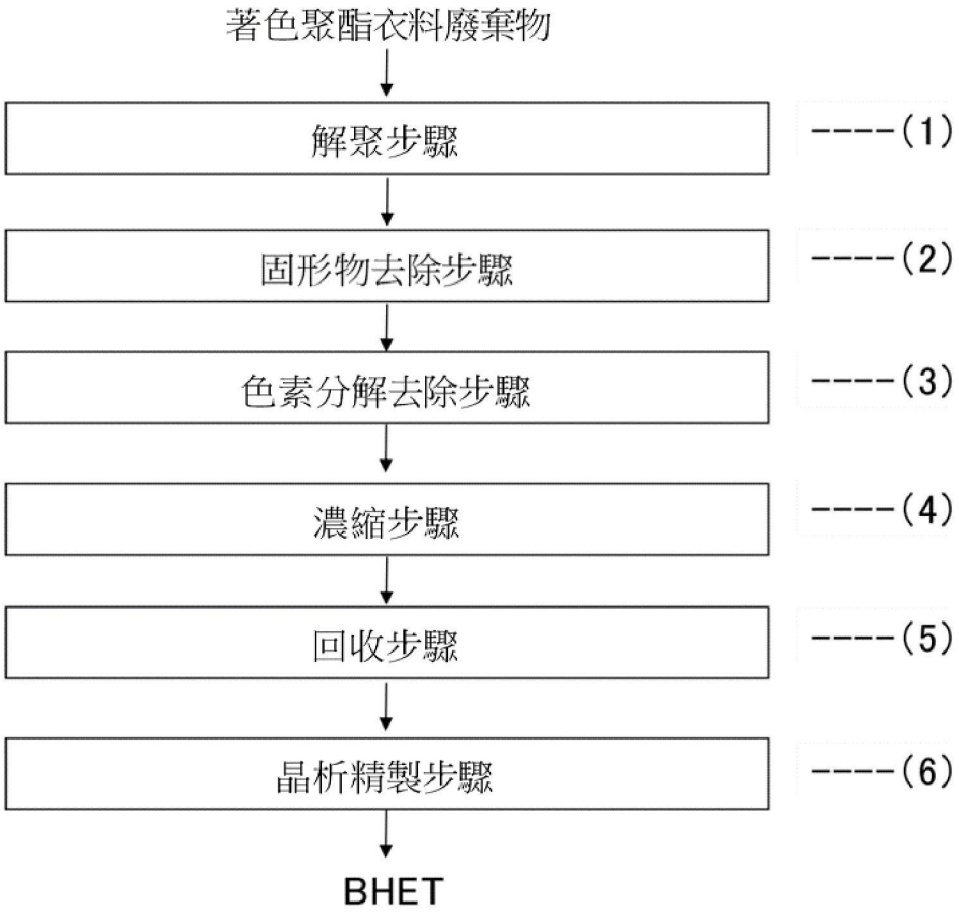
【請求項13】 一種再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法，其具備：

藉由如請求項1至請求項12中之任一項所記載之雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的製造方法以獲得前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的步驟；以及

藉由將前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯進行聚縮合以獲得再生聚對苯二甲酸乙二酯的步驟。

【請求項14】 如請求項13所記載之再生聚對苯二甲酸乙二酯的製造方法，其中前述再生聚對苯二甲酸乙二酯係含有50質量%以上之源自前述雙-(2-羥乙基)對苯二甲酸酯的結構。

【發明圖式】


著色聚酯衣料廢棄物
解聚步驟
----(1)
固形物去除步驟
----(2)
色素分解去除步驟
----(3)
濃縮步驟
----(4)
回收步驟
----(5)
晶析精製步驟
----(6)
BHET

【圖1】