(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115803377 A
(43)申请公布日 2023.03.14

(21)申请号 202180044661.2
(22)申请日 2021.06.15
(30)优先权数据
2020-111719 2020.06.29 JP
(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2022.12.29
(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/JP2021/022690 2021.06.15
(87)PCT国际申请的公布数据
WO2022/004359 JA 2022.01.06
(71)申请人 辛特克株式会社
地址 日本国京都府京都市下京区高仓通五条下堺町20番地
申请人 株式会社JEPLAN
(72)发明人 高尾正树 堺通 山原慧 稻田修司 藤田博
(74)专利代理机构 深圳市凯达知识产权事务所 44256
专利代理师 刘大弯
(51)Int.Cl.
C08J 11/00(2006.01)

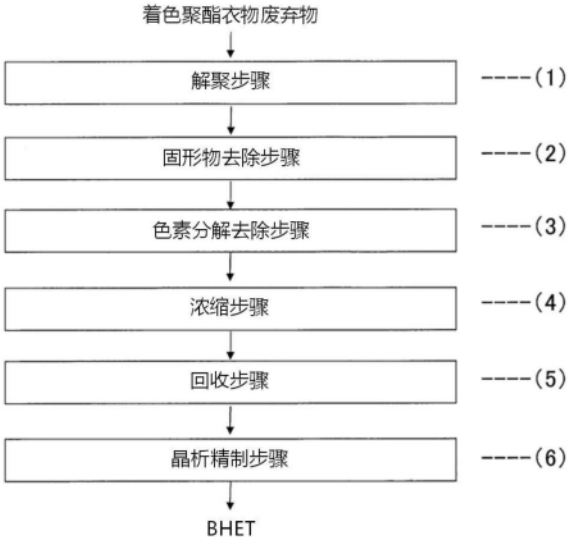
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54)发明名称

双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法及再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法

(57)摘要

提供一种能够通过被着色的聚酯废弃物来简便的制造高纯度的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)的BHET的制造方法。本发明的BHET的制造方法包括混合通过色素而被着色的聚酯废弃物与单乙二醇及解聚催化剂,从而将聚酯废弃物进行解聚以获得含有经着色的粗制BHET的解聚物的解聚步骤;将色素分解剂添加入解聚物并进行冷却,且通过离心分离来分离经析出的固体成分与色素的分解物,以从解聚物去除至少一部分的分解物的色素分解去除步骤;从已去除至少一部分的分解物的解聚物去除含有所述单乙二醇的低沸点成分,从而浓缩粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的浓缩步骤;以及从经浓缩的BHET通过蒸馏来回收BHET,以获得纯度高于粗制BHET的BHET的回收步骤。



CN 115803377 A

1.一种双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,包括:

解聚步骤,是混合通过色素而被着色的聚酯废弃物与单乙二醇及解聚催化剂,从而将所述聚酯废弃物进行解聚以获得含有经着色的粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的解聚物的步骤;

色素分解去除步骤,是将色素分解剂添加入所述解聚物并进行冷却,且通过离心分离来分离经析出的固体成分与所述色素的分解物,以从所述解聚物去除至少一部分的所述分解物的步骤;

浓缩步骤,是从已去除至少一部分的所述分解物的所述解聚物去除含有所述单乙二醇的低沸点成分,并且浓缩所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤;以及回收步骤,是从经浓缩的所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯通过蒸馏来回收所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯,以获得纯度高于所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤。

2.如权利要求1所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述色素分解剂含有臭氧、过氧化氢、浓硫酸、氧类氧化剂以及氯类氧化剂中的至少一种。

3.如权利要求1或2所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述色素分解剂的添加进行至离心分离所述解聚物为止。

4.如权利要求1至3中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,在所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯中残留的所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯以外的酯成分的含量在2.5质量%以下,并且所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的颜色b值在0以下。

5.如权利要求1至4中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述聚酯废弃物包括65质量%以上的聚对苯二甲酸乙二酯。

6.如权利要求1至5中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述聚酯废弃物是聚酯衣物废弃物或塑料瓶废弃物。

7.如权利要求6所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,在所述解聚步骤中,将所述聚酯衣物废弃物直接在衣物的形态下进行解聚。

8.如权利要求6或7所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,在所述解聚步骤之后,进一步具备固形物去除步骤,所述固形物去除步骤通过所述解聚物来去除所述聚酯衣物废弃物中所含的不溶于聚酯的固体成分。

9.如权利要求1至8中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述色素具有包含氮原子的发色基;

所述色素分解去除步骤进行至残留在所述解聚物中的所述氮原子的含量成为900ppm以下为止。

10.如权利要求1至9中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,在所述回收步骤之后,进一步具备晶析精制步骤,所述晶析精制步骤是通过将所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯溶解于溶剂的溶解液进行冷却,从而使所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的结晶析出,并将所述结晶与含有所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯以外的酯成分的溶剂成分进行固液分离,以提高所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的纯度的步骤。

11.如权利要求10所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法,其特征在于,所述

溶剂含有水及/或乙二醇类化合物；

所述乙二醇类化合物含有选自由碳原子数为4至12的乙二醇单醚或乙二醇二醚、以及碳原子数为2至6的乙二醇所构成的群组的至少一种。

12.如权利要求10或11所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述晶析精制步骤后的所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯中残留的所述酯成分的含量在1质量％以下，并且在所述晶析精制步骤后的所述精制双-(2羟乙基)对苯二甲酸酯的颜色b值在-1以下。

13.一种再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法，其特征在于，包括：

通过如权利要求1至12中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法来获得所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤；以及通过将所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯进行聚缩合以获得再生聚对苯二甲酸乙二酯的步骤。

14.如权利要求13所述的再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法，其特征在于，所述再生聚对苯二甲酸乙二酯含有50质量％以上的源自所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的结构。

双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法及再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法

技术领域

[0001] 本发明是有关通过被着色的聚酯(polyester)废弃物(特别是被着色的聚酯衣物废弃物及被着色的塑料瓶(plastic bottle)废弃物)来制造高纯度的双-(2羟乙基)对苯二甲酸酯的方法,以及使用所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法。

背景技术

[0002] 聚酯(例如聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate;PET))因其优异的特性而被广泛用于作为衣物、薄膜、塑料瓶、树脂成型品等。然而,对于在该等产品的制造步骤中产生的如线纤维、膜片、树脂片等的聚酯屑(制造步骤中的损失),以及如使用过的塑料瓶(plastic bottle)的使用后成型品的废弃物的有效利用,不仅在成本方面,而且在环境问题方面也成为很大的课题。作为针对这些问题的处理方法,目前已被研究及提出的有材料回收(material recycling)、热回收(thermal recycling)、化学回收(chemical recycling)等。

[0003] 其中,在材料回收中,关于使用过的透明塑料瓶等的聚酯成型品的废弃物,主要是由地方政府回收并积极地进行再利用。另外,关于线纤维屑是通过加工成所谓爆米花(popcorn)的大颗粒的锭粒状物之后,进行再熔融以再生成线纤维等的手法来实行材料回收。然而,关于衣物及着色塑料瓶则极难以适用材料回收方法,所以没有任何再利用的实例。

[0004] 而且,在热回收中,是将包含衣物、线纤维屑的聚酯废弃物转换成燃料,因而具有可再利用聚酯废弃物的燃烧热的优点。然而,由于聚酯的放热值(heat release value)相对较低,如果要利用燃烧热则不得不燃烧大量的聚酯废弃物。这样一来,会导致聚酯原料的损失及二氧化碳产生的问题,因此在节省资源及环境保护的方面来看是不利的。

[0005] 对此,在化学回收中,将聚酯废弃物再生成原料单体(raw material monomer)的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(bis-(2-hydroxyethyl)terephthalate)(以下也称为“BHET”),或是再生成对苯二甲酸二甲酯(dimethyl terephthalate)(以下也称为“DMT”),并使所述再生的BHET或DMT再次进行聚缩合反应(polycondensation reaction),以制造新的聚酯(参照例如专利文献1至3)。由此,伴随着再生所引起的聚酯的品质劣化的情况会减少,作为闭环回收(closed loop recycling)非常优异。然而,即使是在化学回收中,大部分也是以无着色且杂质少的使用过的透明塑料瓶、树脂屑、膜屑等作为回收的对象。

[0006] 在将通过色素被着色的聚酯废弃物作为回收原料的情况下,为了从此历经原料单体而再次使聚酯再生,将染料、颜料等的着色用色素去除是必要条件。已知当再生的原料单体中混入大量的着色用色素时,则再生的聚酯也会有着色(特别是黄化)的情况。

此外,在聚酯衣物废弃物中,为了满足各种针对衣物应用所需的性能,含有如稳定剂、抗静电剂、易染剂、阻燃剂、吸湿剂、气体阻隔剂等各种化合物,部分被使用在衣物上的

尼龙(nylon)、聚氨酯(urethane)、棉(cotton)、烯烃(olefin)等不同的材料，被用作为消光剂的氧化钛等的添加剂，以及拉链、纽扣、金属、玻璃、沙子等杂质。因此，为了再生聚酯衣物废弃物，有效地去除上述物质也很重要。

[0007] 目前已有技术提出从被着色的纤维状聚酯来去除染料、颜料等的着色剂之后，历经原料单体的DMT至再次获得再生聚酯的化学回收方法(例如，参照专利文献4及专利文献5)。

然而，专利文献4及专利文献5所公开的方法是从被着色的纤维状聚酯回收DMT的方法，由于回收步骤长且需要大量的能源，所以面临成本的课题。而且，经过精制的回收DMT存在很大的缺点是无法直接使用于以目前在世界上普遍使用的对苯二甲酸(terephthalic acid)作为原料的聚合工艺(对苯二甲酸工艺)。

现有技术文献

专利文献

[0008] [专利文献1]日本专利第3715812号公报

[专利文献2]日本专利第5189266号公报

[专利文献3]日本专利第4067306号公报

[专利文献4]日本专利第4537288号公报

[专利文献5]日本专利第5134563号公报

发明内容

发明所要解决的课题

[0009] 本发明的目的在于提供一种通过被着色的聚酯废弃物(特别是被着色的聚酯衣物废弃物及被着色的塑料瓶废弃物)来高效地去除染料、颜料等的色素，从而简便地制造双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，以及将所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯作为原料所制造的再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法。

用于解决课题的方案

[0010] 上述目的可以通过以下(1)至(14)的本发明来实现。

(1)一种双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，包括：

解聚步骤，是混合通过色素而被着色的聚酯废弃物与单乙二醇及解聚催化剂，从而将所述聚酯废弃物进行解聚以获得含有经着色的粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的解聚物的步骤；

色素分解去除步骤，是将色素分解剂添加入所述解聚物并进行冷却，且通过离心分离来分离经析出的固体成分与所述色素的分解物，以从所述解聚物去除至少一部分的所述分解物的步骤；

浓缩步骤，是从已去除至少一部分的所述分解物的所述解聚物去除含有所述单乙二醇的低沸点成分，并且浓缩所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤；以及

回收步骤，是从经浓缩的所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯通过蒸馏来回收所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯，以获得纯度高于所述粗制双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤。

[0011] (2)如上述(1)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述

色素分解剂含有臭氧、过氧化氢、浓硫酸、氧类氧化剂以及氯类氧化剂中的至少一种。

(3)如上述(1)或(2)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述色素分解剂的添加进行至离心分离所述解聚物为止。

(4)如上述(1)至(3)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯中残留的所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯以外的酯成分的含量在2.5质量％以下，并且所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的颜色b值在0以下。

[0012] (5)如上述(1)至(4)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述聚酯废弃物包括65质量％以上的聚对苯二甲酸乙二酯。

(6)如上述(1)至(5)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述聚酯废弃物是聚酯衣物废弃物或塑料瓶废弃物。

(7)如上述(6)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述解聚步骤中，将所述聚酯衣物废弃物直接在衣物的形态下进行解聚。

(8)如上述(6)或(7)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述解聚步骤之后，进一步具备固形物去除步骤，所述固形物去除步骤通过所述解聚物来去除所述聚酯衣物废弃物中所含的不溶于聚酯的固体成分。

[0013] (9)如上述(1)至(8)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述色素具有包含氮原子的发色基；

所述色素分解去除步骤进行至残留在所述解聚物中的所述氮原子的含量成为900ppm以下为止。

(10)如上述(1)至(9)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述回收步骤之后，进一步具备晶析精制步骤，所述晶析精制步骤是通过将所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯溶解于溶剂的溶解液进行冷却，从而使所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的结晶析出，并将所述结晶与含有所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯以外的酯成分的溶剂成分进行固液分离，以提高所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的纯度的步骤。

[0014] (11)如上述(10)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，所述溶剂含有水及/或乙二醇类化合物；

所述乙二醇类化合物含有选自由碳原子数为4至12的乙二醇单醚或乙二醇二醚、以及碳原子数为2至6的乙二醇所构成的群组的至少一种。

(12)如上述(10)或(11)所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法，其特征在于，在所述晶析精制步骤后的所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯中残留的所述酯成分的含量在1质量％以下，并且在所述晶析精制步骤后的所述精制双-(2羟乙基)对苯二甲酸酯的颜色b值在-1以下。

[0015] (13)一种再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法，其特征在于，包括：

通过如上述(1)至(12)中任一项所述的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法来获得所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的步骤；以及

通过将所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯进行聚缩合以获得再生聚对苯二甲酸乙二酯的步骤。

(14)如上述(13)所述的再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法,其特征在于,

所述再生聚对苯二甲酸乙二酯含有50质量%以上的源自所述双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的结构。

发明的效果

[0016] 根据本发明,能够高效地通过被着色的聚酯废弃物(特别是被着色的聚酯衣物废弃物及被着色的塑料瓶废弃物)来分解并去除染料、颜料等的色素,从而简便地制造高纯度的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)。特别是,由于可以通过被着色的聚酯衣物废弃物来简便地制造高纯度的BHET,因此能够将至今为止大多以焚烧处理、掩埋处理等来进行处理的聚酯衣物废弃物历经原料单体而再次使聚酯再生。这样一来,能够实现使聚酯衣物废弃物成为再生聚酯的可持续性闭环回收,为建立循环型社会做出重大贡献。

另外,根据本发明所制造的高纯度BHET具有能够直接使用于以目前在世界上普遍使用的对苯二甲酸作为原料的聚合工艺(对苯二甲酸工艺)的重要优点。

附图说明

[0017] 图1是表示本发明的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法的优选实施方式的流程图。

具体实施方式

[0018] 以下将基于附图的优选实施方式,针对本发明的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法及再生聚对苯二甲酸乙二酯的制造方法进行详细说明。

另外,以下的说明是将本发明作为示例的说明,并不限定本发明的范围。只要与本发明的主旨一致,则其他实施方式也当然属于本发明的范畴。

例如,本发明中的“步骤”不仅指可以区别于其他步骤,而且也可以与其他操作结合,或实际上分散在多个步骤中,或在所述“步骤”中包括其他的步骤要件,还可以在一个步骤中合并实施多个步骤的操作,只要是与本发明的主旨一致,则都属于本发明的范畴。

[0019] 图1是表示本发明的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯的制造方法的优选实施方式的流程图。

本发明的双-(2-羟乙基)对苯二甲酸酯(BHET)的制造方法可以适用于衣物、塑料瓶、膜片、树脂成型品等各种被着色的聚酯废弃物(以下也称为“着色聚酯废弃物”)。此外,在以下的说明中,对于着色聚酯废弃物针对适用于被着色的聚酯制的衣物废弃物(着色聚酯衣物废弃物)的情况进行说明。

[0020] 本实施方式的BHET的制造方法包括(1)解聚步骤、(2)固形物去除步骤、(3)色素分解去除步骤、(4)浓缩步骤、(5)回收步骤以及(6)晶析精制步骤。

以下,将按照顺序依次说明各步骤。

[0021] (1)解聚步骤

首先,将通过染料、颜料等的色素(着色用色素)而被着色的聚酯衣物废弃物与单乙二醇(monoethylene glycol)(以下也称为“MEG”)以及解聚催化剂加入反应槽中进行混合,将着色聚酯衣物废弃物进行解聚以获得含有经着色的粗制BHET的解聚液(液状的解聚物)。以下,也将含有经过着色的粗制BHET的解聚液称为“着色解聚液”。作为构成聚酯衣物

的聚酯,可以列举例如聚对苯二甲酸乙二酯(polyethylene terephthalate;PET)、聚对苯二甲酸丙二酯(polytrimethylene terephthalate;PTT)、聚对苯二甲酸丁二酯(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] 在本发明中作为对象的聚酯衣物优选为主要由聚对苯二甲酸乙二酯(PET)纤维所构成的衣物。

这种聚酯衣物可以包含尼龙、聚氨酯、棉、烯烃等不同的材料,也可以包含以满足根据衣物用途所需的特性为目的而使用的稳定剂、抗静电剂、易染剂、阻燃剂、吸湿剂、气体阻隔剂等各种化合物,被用作为消光剂的氧化钛等的添加剂,以及拉链、纽扣、金属、玻璃、沙子等的固形物。

[0023] 在聚酯衣物中所包含的PET(例如PET纤维)的含量虽然没有特别限定,但优选为65质量%以上,更加优选为75质量%以上,尤其优选为85质量%以上,特别优选为95质量%以上。此外,其上限值为100质量%。

[0024] 用于聚酯衣物的着色(染色)的色素大致分为染料和颜料。

作为染料,虽然可以列举例如分散染料(disperse dye)、萘酚染料(naphthol dye)、媒染染料(mordant dye)、瓮染料(vat dye)等,但优选为分散染料。由于所述分散染料是通过聚酯与分子间力结合,因此最适合聚酯的着色。此外,根据本发明者等的研究,发现本发明在分解及去除分散染料方面非常有效。

[0025] 作为所述分散染料,可以列举例如被分类于C.I.Disperse Black(比色指数(Color Index)分散黑)的化合物、被分类于C.I.Disperse Blue(分散蓝)的化合物、被分类于C.I.Disperse Red(分散红)的化合物、被分类于C.I.Disperse Orange(分散橙)的化合物、被分类于C.I.Disperse Yellow(分散黄)的化合物、被分类于C.I.Disperse Green(分散绿)的化合物、被分类于C.I.Disperse Violet(分散紫)的化合物、被分类于C.I.Disperse Brown(分散棕)的化合物等。

[0026] 另一方面,作为颜料可以列举例如被分类于C.I.Pigment Black(颜料黑)的化合物、被分类于C.I.Pigment Blue(颜料蓝)的化合物、被分类于C.I.Pigment Red(颜料红)的化合物、被分类于C.I.Pigment Orange(颜料橙)的化合物、被分类于C.I.Pigment Yellow(颜料黄)的化合物、被分类于C.I.Pigment Green(颜料绿)的化合物、被分类于C.I.Pigment Violet(颜料紫)的化合物、被分类于C.I.Pigment Brown(颜料棕)的化合物等。

[0027] 虽然被供给用于解聚的聚酯衣物废弃物的形态可以是未经裁剪而呈衣物的形态,也可以是经裁剪的呈薄片的形态,还可以是通过任何方法进行过造粒处理的粒状的形态,但优选为总体密度(bulk density)较大的衣物的形态。

在被裁剪的薄片的形态下,在操作处理繁杂的同时总体密度变小,因此具有不利于解聚的情况。

虽然在操作的难易度及总体密度的大小上,经过造粒处理的粒状的形态较为有利,但为了将聚酯衣物废弃物制作成粒状的形态,根据所采用的方法而有成本增加的情况。

[0028] 此外,当将聚酯衣物废弃物与预定含量比的MEG加入反应槽中并将聚酯衣物废弃物进行解聚时,优选为在将聚酯衣物废弃物完全浸渍于MEG中的状态下进行解聚反应。

聚酯纤维的总体密度在衣物的形态下为0.10g/cm^{3}至0.14g/cm^3(未压缩)、在薄片的形态下为0.08g/cm^{3}至0.10g/cm^3(未压缩)。即,聚酯纤维在衣物的形态下可以保持较大的总体密度。

因此,为了有效地进行解聚反应,即使在将聚酯衣物废弃物完全浸渍于MEG中的情况下,也可以减少MEG的使用量。在将衣物形态的聚酯衣物废弃物完全浸渍于MEG中进行解聚反应的情况下,相对于聚酯衣物废弃物的质量,MEG的使用量优选为约4.5倍至7.0倍,更加优选为约5.0倍至6.5倍。

[0029] 当MEG的使用量过少时,根据聚酯衣物废弃物的形状等,则有无法将聚酯衣物废弃物充分地浸渍于MEG中,或是解聚反应所需的时间变长,又或者是通过解聚反应所进行的从聚酯(例如PET)转换成BHET的转换率变低的情况。在此情况下,解聚液中容易存在有大量的聚酯寡聚物(oligomer),而且解聚液的黏度呈现出增加的倾向。另一方面,当MEG的使用量过多时,则MEG的精制会在经济面上变得不利,并且根据反应条件等而有在反应物中产生大量的二乙二醇(diethylene glycol)(以下也称为"DEG")、1,4-二恶烷(dioxane)等杂质的副产物的情况。当使用这种BHET时,所获得的再生PET的物理性质(特别是软化点(softening point))可能会因生产条件而显著降低。

[0030] 作为解聚催化剂,可以列举例如碱金属的氢氧化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的脂肪酸盐、碱金属的烷氧化物(alkoxide)、碱土金属的氢氧化物、碱土金属的碳酸盐、碱土金属的脂肪酸盐、碱土金属的烷氧化物、碱土金属的氧化物、过渡金属的氢氧化物、过渡金属的碳酸盐、过渡金属的脂肪酸盐、过渡金属的烷氧化物等,还可以将该等中的一种或两种以上组合来使用。通过使用这些解聚催化剂,可以有效地生产BHET。

作为碱金属可以列举例如Li、Na、K等,作为碱土金属可以列举例如Mg、Ca等,作为过渡金属可以列举例如Ti、Zn、Mn等。

[0031] 解聚时的温度优选为约180℃至210℃,更加优选为约185℃至200℃。

当将温度设定在上述范围时,解聚的时间优选为约1小时至10小时,更加优选为约1.5小时至7小时。

解聚时的环境压力优选为约60kPa至160kPa。

[0032] (2)固形物去除步骤

如上所述,由于聚酯衣物废弃物大多含有聚酯纤维以外的异物(不溶于聚酯的固体成分),所以根据需要优选为自解聚液去除这类异物。

所述异物可以列举例如棉、烯烃等不同的材料;拉链、纽扣、金属等的固形物;收集废弃物时混入的诸如玻璃、沙子等固形物的粗大固形物。

这些异物可以通过利用筛孔为约20网目(mesh)至40网目的粗过滤器来进行过滤以从解聚液中一并去除。

[0033] 另外,在聚酯衣物中有添加约0.3质量%至0.5质量%的不溶于聚酯的氧化钛作为消光剂的情况。不仅如此,以满足相应于衣物用途所需特性为目的,使用各种不溶于聚酯的添加剂的情况也有很多。

这些微小固形物混入再生PET中当然是不可取的,而且根据这些微小固形物的尺寸,可能会在处理过程中沉淀或堆积在容器内部或配管内部而阻断液体流动,即使从处理过程流畅度的方面来看,也优选为去除这些微小固形物。

具体而言,可以利用数μm至数十μm尺寸的长纤维过滤器等来进行过滤或进行热过滤以去除所述微小固形物。

[0034] (3)色素分解去除步骤

更进一步地,着色聚酯衣物废弃物是通过染料、颜料等色素而被着色。当着色聚酯衣物废弃物的着色程度较大时,为了更提高最终得到的BHET的纯度而进行色素分解去除步骤。

在下文中,将说明作为代表的最适合聚酯的着色的分散染料的色素。

已知当着色聚酯衣物废弃物所含的分散染料混入再生聚酯中时,再生聚酯会被着色,特别是黄色度会变得容易增加。因此在从着色聚酯衣物废弃物制造BHET时,优选为通过色素分解剂事先分解并去除着色聚酯衣物废弃物所含的分散染料。

[0035] 本发明者等针对有效去除色素的方法致力研究的结果,获得以下见解:在上述(1)解聚步骤中所获得的着色解聚液中添加色素分解剂,以分解并去除着色聚酯衣物废弃物中所含的分散染料,并且进行后述各步骤的处理,由此能够获得更高纯度的BHET。

色素的分解可以例如通过在上述解聚步骤完成后的着色解聚液中添加含有臭氧、过氧化氢、浓硫酸、氧类氧化剂以及氯类氧化剂中的至少一种的色素分解剂所进行的氧化分解来适当地进行。其中,从优异的色素分解能力以及低价格且容易获得的观点来看,优选为含有氯类氧化剂的色素分解剂。

[0036] 作为氧类氧化剂可以列举例如过硫酸氢盐(hydrogen persulfate)、过硫酸盐(persulfate)、过碳酸盐(percarbonate)、过硼酸盐(perborate)、四乙醯乙二胺(tetraacetyl ethylenediamine)等。

作为过硫酸氢盐的具体示例,可以列举如锂盐(lithium salt)、钠盐(sodium salt)、钾盐(potassium salt)的碱金属盐;如钡盐(barium salt)的碱土金属盐;铵盐(ammonium salt)或其水合物等。此外,过硫酸氢盐也可以为硫酸氢盐(hydrogen sulfate)或与硫酸盐的複盐(double salt)。

作为过硫酸盐的具体示例,可以列举如钠盐、钾盐的碱金属盐;铵盐或其水合物等。

作为过碳酸盐的具体示例,可以列列举如钠盐、钾盐的碱金属盐;铵盐或其水合物等。

作为过硼酸的具体示例,可以列举如钠盐、钾盐的碱金属盐;铵盐或其水合物等。

[0037] 作为氯类氧化剂,可以列举氯胺(chloramine)化合物类、氯酸盐(chlorate)类、氯化异三聚氰酸(chlorinated isocyanuric acid)类、氯化磷酸三钠(trisodium phosphate chloride)、二氧化氯(chlorine dioxide)等。

作为氯胺化合物类的具体示例,可以列举氯胺B(N-氯苯磺酰胺钠)(chloramine B(sodium N-chlorobenzene sulfonamide))、二氯胺B(N,N'-二氯苯磺酰胺)(dichloramine B(N,N'-dichlorobenzenesulfonamide))、氯胺T(N-氯-对-甲苯磺酰胺钠)(chloramine T(sodium N-chloro-P-toluenesulfonamide))、二氯胺T(N,N'-二氯-对甲苯磺酰胺)(dichloramine T(N,N'-dichloro-P-toluenesulfonamide))等。

作为氯酸盐类的具体示例,可以列举氯酸钠(sodium chlorate)、氯酸钾(potassium chlorate)、氯酸锂(lithium chlorate)、氯酸铵(ammonium chlorate)、氯酸

钙(calcium chlorate)、次氯酸钠(sodium hypochlorite)、次氯酸钾(potassium hypochlorite)、次氯酸钙(calcium hypochlorite)、亚氯酸钠(sodium chlorite)、亚氯酸二钠(disodium chlorite)、过氯酸钾(potassium perchlorate)、过氯酸铷(rubidium perchlorate)、过氯酸铯(caesium perchlorate)、四烷基铵(tetraalkylammonium)、过氯酸铵(ammonium perchlorate)、过氯酸钾(potassium perchlorate)、过氯酸钙(calcium perchlorate)、过氯酸银(silver perchlorate)、过氯酸钠(sodium perchlorate)、过氯酸镁(magnesium perchlorate)等。

作为氯化异三聚氰酸类的具体示例,可以列举氯化异三聚氰酸(chlorinated isocyanuric acid)、氯化异三聚氰酸钠(sodium chlorinated isocyanuric acid)、氯化异三聚氰酸钾(potassium chlorinated isocyanuric acid)、二氯异三聚氰酸(dichloroisocyanuric acid)、二氯异三聚氰酸钠(sodium dichloroisocyanuric acid)、二氯异三聚氰酸钾(potassium dichloroisocyanuric acid)、三氯异三聚氰酸(trichloroisocyanuric acid)、三氯异三聚氰酸钠(sodium trichloroisocyanuric acid)、三氯异三聚氰酸钾(potassium trichloroisocyanuric acid)等。

[0038] 色素分解剂的添加优选为进行至后述着色解聚液被离心分离为止。色素分解剂的添加可以在例如将着色解聚液进行冷却并析出固体成分之前、之后或者两者同时进行。

色素分解剂的添加量是相对于着色解聚液中含有的BHET100质量份,优选为10质量份以下,但也可以为5质量份以下或2质量份以下。另一方面,虽然色素分解剂的添加量的下限是根据色素及色素分解剂的种类等而适当设定的所以对其没有特别限定,但通常优选为0.5质量份以上。

此外,着色解聚液中含有的BHET的含量是根据以下公式来计算的:被着色的聚酯衣物废弃物的质量×254/192×100。

通过在上述范围内添加色素分解剂,成为使一般用于氧化分解在着色聚酯衣物废弃物中所含量的分散染料的适当含量,因此在成本方面具有优势。

[0039] 在此,已知分散染料(许多色素)绝大多数是具有含氮原子的发色基的化合物,而且当着色聚酯衣物废弃物中所含的分散染料混入再生聚酯中时,则再生聚酯会被着色,特别是黄色度会变得容易增加。

如上所述,即使在色素(分散染料)被氧化分解之后,在色素的分解物(以下也称为“色素分解物”)中仍残留有分散染料来源的氮原子。作为用以确认分散染料来源的氮原子被去除的程度的方法之一,可以使用测定解聚液(解聚物)或BHET中残留的氮原子的含量(N残留量)的方法。

[0040] 本发明者等针对有效去除色素分解物的方法致力研究的结果,获得以下见解:在着色聚酯衣物废弃物所含的色素来源的氮原子的含量超过900ppm的情况下,使事先去除色素分解物(预去除)后的BHET中残留的氮原子的含量减少至900ppm以下,再进行后述各步骤的处理,则可以由此获得更高纯度的BHET。

[0041] 此类色素分解物的去除可以例如以下述方式来进行。即,首先将经过上述解聚步骤及固形物去除步骤的解聚液冷却至20℃至25℃,并使BHET或聚酯寡聚物的微结晶作为固体成分析出。然后,使用离心沉降式离心分离机(分离板型、卧式螺旋型等),将离心力设定为2000G以上,对解聚液进行离心分离。由此可以将析出的固体成分与解聚液中的MEG及溶

解在MEG中的色素分解物进行固液分离。通过以上的操作，可以获得残留的氮原子的含量在900ppm以下的BHET或聚酯寡聚物的固体成分(固体状的解聚物)。

[0042] 此外，若在1次的离心沉降分离操作中残留的氮原子的含量尚未达到900ppm以下时，则可在获得的固体成分中进一步添加MEG，再次进行离心沉降分离操作。

另外，虽然只要聚酯衣物废弃物所含的源自色素的氮原子的含量在900ppm以下时则可省略本步骤(色素分解去除步骤)，但为了去除色素分解物，优选实施本步骤。

[0043] 有关冷却解聚液使BHET或聚酯寡聚物作为固体成分析出的操作本身就是晶析操作，在所述发明专利文献1中也描述了类似的方法。然而，在本步骤的解聚液中存在各式各样阻碍晶析操作的杂质，而且由于在MEG中会发生晶析，所以利用晶析操作所获得的固体成分的结晶形状极端地差，而成为结晶尺寸非常小的微结晶。

因此，虽然在一般已知的结晶过滤分离机或离心过滤式结晶分离机中容易使结晶与液体成分的固液分离变得复杂，只要使用离心沉降式离心分离机，则很小的微结晶与液体成分的固液分离也可简便地进行。

[0044] 此外，利用离心沉降式离心分离机所分离的MEG优选为通过蒸发操作、蒸馏操作等进行精制(回收)并再利用。

另一方面，着色用的色素成分(色素、其分解物或发色基)优选为浓缩为蒸发残渣、蒸馏残渣，并作为产业废弃物来处理。

此外，在本步骤中，也可以仅去除色素分解物的一部分，也可以全部加以去除(换言之，即使N残留量变成在检测界限以下时)。

[0045] (4)浓缩步骤

其次，通过加热使上述固形物熔融，并在熔融状态下获得液状的解聚物(解聚液)。接着，从此解聚液中去除沸点低于BHET的低沸点成分，获得以BHET及聚酯寡聚物作为主成分的粗制BHET。此外，由于所获得的粗制BHET是在熔融状态下呈黏稠状的液体，因此也称为粗制BHET浓缩液。在此，作为低沸点成分主要可以列举例如MEG或DEG等。另外，在此粗制BHET浓缩液中，有色素成分、聚酰胺成分、聚氨酯成分、聚酯共聚成分、在上述固形物去除步骤(2)中无法去除的未满5μm的超微细氧化钛等杂质残留的情况。

[0046] 在本步骤(4)进行的低沸点成分的去除(蒸发/馏出)可以使用例如各种蒸发器来进行。

特别是，为了防止蒸发操作时的BHET及聚酯寡聚物的聚合，优选为在减压下将粗制BHET浓缩液的温度设定在130℃以下来进行。

另外，优选为选择具有使粗制BHET浓缩液在蒸发器中的滞留时间为10分钟以下的构造(型式)的蒸发器。

具体的蒸发器可以列举例如流下膜式蒸发器、薄膜式蒸发器。

[0047] (5)回收步骤

接下来，以BHET及聚酯寡聚物作为主成分，根据情况通过含有残留色素成分、残留聚酰胺成分、残留聚氨酯成分、残留聚酯共聚成分、残留氧化钛等杂质的粗制BHET浓缩液来回收BHET，以获得纯度高于粗制BHET浓缩液的BHET。

BHET的回收通过蒸馏、优选为在真空(减压)下的蒸馏(以下也称为“真空蒸馏”)而得以顺利地进行。在此情况下，虽然作为被蒸馏的成分大多为BHET，但也有与BHET同时被馏

出的微量的色素成分、聚酯寡聚物成分、聚酰胺成分、聚氨酯成分、聚酯共聚成分等具有沸点的有机化合物(以下也称为“具有沸点的有机化合物”)的情况。

[0048] 具有所述沸点的有机化合物的馏出量是根据在蒸馏的操作中的温度、压力(真空度)以及粗制BHET浓缩液中的具有沸点的有机化合物的残留摩尔浓度而决定。因此,从制造更高纯度的BHET的观点来看,优选为在本步骤(5)之前的步骤中尽可能地去除具有沸点的有机化合物。

在具有沸点的有机化合物中,由于色素成分(分散染料等)具有在低于沸点的温度升华的特性,因此只要色素成分被去除到在供给至本步骤(5)的粗制BHET浓缩液中所残留的氮原子的含量达到900ppm以下为止时,则可避免在本步骤(5)得到的BHET中混入大量的色素成分的问题。

[0049] 在将本步骤(5)中所希望进行的BHET的蒸馏利用简单蒸馏来进行的情况下,则所述简单蒸馏可以遵循专利文献1中所述的薄膜蒸发器的温度、压力、滞留时间等条件来进行。但在简单蒸馏的情况下,为了尽可能减少色素成分的升华量并确保BHET所需的品质,则必须更加降低薄膜蒸发器的温度及压力,导致不可避免地因蒸发量的减少而使生产量(回收量)减少的倾向。

为了改善上述问题,在蒸馏中优选为采用环流蒸馏(精馏)。通过环流蒸馏,通过选择合适的回流比,可以轻易满足BHET的所需品质。

[0050] 作为在本步骤(5)中所获得的BHET的品质,BHET中残留的BHET以外的酯成分(以下也称为“其他的酯成分”)的含量最好在2.5质量%以下(优选地在2质量%以下),且BHET的颜色b值最好为0以下(优选为-0.5以下)。

在此,作为其他的酯成分可以列举对苯二甲酸单-(2-羟乙基)酯(mono-(2-hydroxyethyl)terephthalate;MHET)、二乙二醇酯(diethylene glycol ester)、聚酯二聚体(polyester dimer)、聚酯寡聚物(polyester oligomer)等。此外,所述成分在制造再生聚对苯二甲酸乙二酯时,会被混入所获得的再生聚对苯二甲酸乙二酯中。

[0051] 此外,在本说明书中,BHET中残留的其他的酯成分的含量是采用通过以下的方式所获得的数值(面积%)者。即,首先将所获得的BHET溶解(稀释)在适当的溶剂中以制备分析用样品。利用高效液相层析(high-performance liquid chromatography;HPLC)装置(例如岛津制作所制“LC-2010AHT”)对该分析用样品进行分析,并从所获得的图表(chart)计算源自BHET的峰值(peak)的面积A与源自其他的酯成分的峰值的面积B。接着,将在面积A与面积B的总和中面积B所占的比率以(B/A+B×100)%来求出。

只要将满足上述的品质的BHET作为原料,得以使由聚缩合(熔融聚缩合)所制造的再生聚对苯二甲酸乙二酯的颜色b值(黄色度)在8以下,从而可以制造具有与原生聚对苯二甲酸乙二酯(virgin polyethylene terephthalate)相当的颜色b值的再生聚对苯二甲酸乙二酯。

[0052] 通过蒸馏而自粗制BHET(粗制BHET浓缩液)来回收BHET,从而获得BHET。未完全蒸发的具有沸点的有机化合物及不具有沸点的氧化钛等固形物作为蒸发器的残渣而被排出至系统外。优选地,被排出的残渣通过额外处理而予以有效利用。

即,本步骤(5)也可以说还担当作为不具有沸点的固形物的最终分离步骤的角色。

[0053] (6)晶析精制步骤

虽然只要将如上述的BHET作为原料就可以制造具有与原生聚对苯二甲酸乙二酯相当的颜色b值的再生聚对苯二甲酸乙二酯,但例如在将BHET使用在试剂等的原料的情况下,优选为进一步提高BHET的纯度。

本发明者等针对进一步提高在上述回收步骤(5)中得到的BHET的纯度的方法致力研究的结果,发现以下方法最为合适。

[0054] 即,优选为执行以下的操作:通过利用对于像是色素、其分解物、发色基、BHET中残留的其他的酯成分、以及其他具有沸点的有机化合物的精制对象去除物的溶解能力(溶解度)大的溶剂(以下也称为“晶析溶剂”),冷却已将BHET溶解于晶析溶剂的溶解液,从而使BHET的结晶析出,并将结晶与含有精制对象去除物的晶析溶剂成分进行固液分离的操作(以下也称为“晶析精制操作”)。即,本发明的BHET的制造方法优选地在上述回收步骤后具有晶析精制步骤。

另外,在晶析精制时,通过相应于晶析溶剂的种类来调整BHET与晶析溶剂的混合比例,从而能够更有效地去除上述精制对象去除物。

[0055] 从本发明者等针对精制对象去除物实施溶解度测试的结果证实,作为晶析溶剂含有水及/或乙二醇类化合物的溶剂较为适合。作为乙二醇类化合物可以列举乙二醇单醚(glycol monoether)、乙二醇二醚(glycol diether)、乙二醇(glycol),而且还可以将其中的一种或两种以上组合来使用。

[0056] 作为乙二醇单醚的具体示例,可以列举例如乙二醇单甲醚(ethylene glycol monomethyl ether)、二乙二醇单甲醚(diethylene glycol monomethyl ether)、三乙二醇单甲醚(triethylene glycol monomethyl ether)、乙二醇单异丙醚(ethylene glycol monoisopropyl ether)、二乙二醇单异丙醚(diethylene glycol monoisopropyl ether)、乙二醇单丁醚(ethylene glycol monobutyl ether)、二乙二醇单丁醚(diethylene glycol monobutyl ether)、三乙二醇单丁醚(triethylene glycol monobutyl ether)、乙二醇单异丁醚(ethylene glycol monoisobutyl ether)、二乙二醇单异丁醚(diethylene glycol monoisobutyl ether)、乙二醇单己醚(ethylene glycol monohexyl ether)、二乙二醇单己醚(diethylene glycol monohexyl ether)、丙二醇单甲醚(propylene glycol monomethyl ether)、二丙二醇单甲醚(dipropylene glycol monomethyl ether)、三丙二醇单甲醚(tripropylene glycol monomethyl ether)、丙二醇单丙醚(propylene glycol monopropyl ether)、二丙二醇单丙醚(dipropylene glycol monopropyl ether)、丙二醇单丁醚(propylene glycol monobutyl ether)、二丙二醇单丁醚(dipropylene glycol monobutyl ether)等。

[0057] 作为乙二醇二醚的具体示例,可以列举例如乙二醇二甲醚(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] 作为乙二醇的具体示例,可以列举例如乙二醇(单乙二醇)(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)、环己二醇(cyclohexanediole)等。

[0059] 另外,乙二醇单醚及乙二醇二醚各自的碳原子数优选为4至12、更加优选为4至10、尤其优选为4至8。另一方面,乙二醇的碳原子数优选为2至6。

即,晶析溶剂优选为含有水、选自由碳原子数为4至12的乙二醇单醚或乙二醇二醚、以及碳原子数为2至6的乙二醇所构成的群组中的至少一种的乙二醇类化合物。通过将含有水及/或乙二醇类化合物的溶剂作为晶析溶剂来使用,可以进一步提高去除残留在BHET中的精制对象去除物的功效。

在这其中,从对精制对象去除物具有高去除能力的观点来看,更加优选为含有乙二醇单醚的晶析溶剂。

[0060] 在使用水的情况下,则晶析溶剂中的水的含量优选为100质量%。另外,在使用乙二醇类化合物的情况下,则晶析溶剂中的乙二醇类化合物的含量优选为85质量%以上,更加优选为90质量%以上,尤其优选为为95质量%以上。此外,晶析溶剂中的乙二醇类化合物的含量的上限值为100质量%。含有上述含量的乙二醇类化合物的晶析溶剂表现出非常好的对精制对象去除物的去除能力。另外,从还可以溶解色素成分的观点来看,也优选所述晶析溶剂。

此外,关于溶解液的冷却温度,从减少溶解在晶析溶剂中的BHET的含量并增加BHET的产率的观点来看,优选为具有较低的冷却温度。但考虑到冷却所需的能量、因温度降低所伴随的晶析溶剂的黏度增加而导致固液分离的操作性等时,冷却温度优选为设定在约20℃至25℃。

再者,虽然溶解液也可以快速冷却,但从希望获得具有足够尺寸的BHET的结晶的观点来看,优选为缓慢冷却(包括自然冷却)。

[0061] 作为在本步骤(6)中所获得的BHET(以下也称为“精制BHET”)的品质,BHET中残留的其他的酯成分的含量最好在1质量%以下(优选地在0.5质量%以下),且精制BHET的颜色b值最好为-1以下(优选为-1.5以下)。

虽然没有特别限定针对进行晶析精制操作的次数,但当在第一次的操作中所获得的精制BHET的品质未达到上述品质时,优选为再次进行晶析精制操作。

本发明者等已确认,只要晶析精制操作进行至少3次,无论着色的程度如何,精制BHET的品质都会达到上述品质。

[0062] 作为含有利用晶析精制操作而固液分离的精制对象去除物的晶析溶剂,优选为通过蒸发操作、蒸馏操作等进行精制并且再利用。

另一方面,精制对象去除物优选为作为蒸发残渣、蒸馏残渣来回收,并作为产业废

弃物来处理。

在如上述的本步骤(6)中,实施了本实施方式的BHET的精制方法。

[0063] 以熔融状态得到的BHET可以直接进行聚缩合(熔融聚缩合)来制造再生聚对苯二甲酸乙二酯(再生PET),也可以将以熔融状态得到的BHET先造粒后再进行聚缩合(熔融聚缩合)来制造再生PET。即,本发明的再生PET的制造方法具备通过上述的BHET的制造方法而获得BHET的步骤,以及通过将BHET进行聚缩合而获得再生PET的步骤。因此,所获得的再生PET为BHET的聚缩合物。

在通过聚缩合制造再生PET时,以任意的比例混合BHET与对苯二甲酸,由此可以容易地制造再生PET。在此情况下,为了有助于可持续性闭环的循环利用建设,再生PET中的BHET来源的结构优选为含有50质量%以上,更加优选为含有65质量%以上,尤其优选为含有80质量%以上。

[0064] 以上,虽然对本发明的BHET的制造方法以及再生PET的制造方法进行了说明,但本发明并不仅限于此。

本发明的BHET的制造方法以及再生PET的制造方法可以分别与可发挥相同功效的任何步骤置换,也可以追加任何目的的步骤。另外,本发明的步骤也可以为批次式(batch type)、连续式或其等组合的任一方。

另外,能够应用在本发明的被着色的聚酯废弃物也优选为被着色的塑料瓶废弃物。在被着色的塑料瓶废弃物的情况下,例如在粉碎后被供给至解聚步骤。再者,其处理条件可以设定成与被着色的聚酯衣物废弃物的情况相同的条件。

实施例

[0065] 以下,通过实施例对本发明的内容更具体地进行说明。需要说明的是,本发明并非限定于以下实施例。

[0066] 1.来自着色聚酯衣物废弃物的蒸馏BHET、精制BHET以及再生PET的制造

(实施例1)

<(1)解聚步骤>

首先,准备四件总计400g(总体密度:0.12g/cm^3;在着色衣物废弃物中含有的氮原子的总含量:1,150ppm)的未经裁剪的通过黑色分散染料、蓝色分散染料、红色分散染料以及黄色分散染料而被着色的PET衣物废弃物(以下也称为“着色衣物废弃物”)。

[0067] 接着,将这些按照原本的衣物的形态的着色衣物废弃物投入5L的烧瓶(flask)之后,将2,245g的已预先加热至195℃的MEG及1g的作为解聚催化剂的氢氧化钠(sodium hydroxide)追加投入烧瓶中,在195℃且常压下不搅拌地进行反应5.0小时。由此获得以着色了的粗制BHET作为主成分的解聚液(着色解聚液)。

解聚液中的BHET的含量(g)根据以下公式进行计算:着色衣物废弃物的质量(400g)×254/192×100。

[0068] <(2)固形物去除步骤>

接着,通过筛孔为30网目的金属网筛过滤器(wire mesh strainer)将着色解聚液进行粗大固形物的热过滤,得到去除了粗大固形物的着色解聚液。在此阶段中,主要去除了PET以外的不同材料(棉、烯烃类)、拉链、钮扣、金属、玻璃、沙子等粗大固形物。

其次,将着色解聚液的温度冷却至95℃,并利用10μm的不鏽钢制的长纤维过滤器

(NASLON过滤器)进行热过滤,去除了10μm以上的不溶于聚酯的氧化钛等的微小固形物。

[0069] <(3)色素分解去除步骤>

接着,将176.4g(过氧化氢:52.9g)的作为色素分解剂的浓度为30质量%的过氧化氢水加入95℃的着色解聚液中,搅拌30分钟。

然后,将含有色素分解物的着色解聚液冷却至25℃。由此使BHET或聚酯寡聚物的微结晶作为固体成分而析出,利用分离板型(盘型)的离心沉降式离心分离机将被析出的固体成分与解聚液中的MEG及溶解在MEG中的色素分解物进行了固液分离。离心分离机的条件如下:将离心力设定为4,000G,并将离心分离的时间设定为30分钟。

此外,利用离心分离机所分离出的含有色素分解物的MEG的比例,相对于整体着色解聚液为56质量%,而且固体成分中残留的氮原子的含量为425ppm。

[0070] <(4)浓缩步骤>

接下来,通过将上述固体成分加热至125℃使其熔融后,送液至薄膜蒸发器中。薄膜蒸发器的条件如下:将夹套加热(jacket heating)热媒温度设定为140℃,且将蒸发器内压力设定为400Pa(3.0mmHg)。由此,沸点低于BHET的低沸点成分被蒸发并馏出,从而获得了粗制BHET浓缩液。得到的粗制BHET浓缩液为着色了的黏稠状的液体。

[0071] <(5)回收步骤>

然后,将粗制BHET浓缩液送液至短行程薄膜蒸发器中。薄膜蒸发器的条件如下:将夹套加热热媒温度设定为180℃,且将蒸发器内压力设定为10Pa(0.08mmHg)。由此,通过粗制BHET浓缩液对BHET进行简单蒸馏,并回收了BHET(以下也称为“简单蒸馏BHET”)。

此外,得到的简单蒸馏BHET中残留的其他的酯成分的含量为3.5质量%,且简单蒸馏BHET的颜色b值为0.9。另外,简单蒸馏BHET中残留的氮原子的含量(N残留量)为40ppm。

[0072] 其次,将得到的简单蒸馏BHET依照常规方法进行熔融聚缩合,而获得了PET(再生PET)。

[0073] (实施例2)

除了将回收步骤中的简单蒸馏替换成环流蒸馏(回流比:2.0)的精馏之外,以与实施例1相同的方式获得了BHET(以下也称为“精馏BHET”)以及再生PET。

[0074] (实施例3)

除了将色素分解去除步骤中的着色解聚液的温度替换成25℃,且将色素分解剂替换成53g的浓度96%的浓硫酸之外,以与实施例1相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0075] (实施例4)

除了将回收步骤中的简单蒸馏替换成环流蒸馏(回流比:2.0)的精馏之外,以与实施例3相同的方式获得了精馏BHET以及再生PET。

[0076] (实施例5)

除了将色素分解去除步骤中的色素分解剂替换成441.0g的浓度12质量%的次氯酸钠水溶液(次氯酸钠:52.9g)之外,以与实施例1相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0077] (实施例6)

除了将回收步骤中的简单蒸馏替换成环流蒸馏(回流比:2.0)的精馏之外,以与实

施例5相同的方式获得了精馏BHET以及再生PET。

[0078] (实施例7)

除了将色素分解去除步骤中的色素分解剂替换成441.0g的浓度12质量%的次氯酸钙水溶液(次氯酸钙:52.9g)之外,以与实施例1相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0079] (实施例8)

除了将回收步骤中的简单蒸馏替换成环流蒸馏(回流比:2.0)的精馏之外,以与实施例7相同的方式获得了精馏BHET以及再生PET。

[0080] (实施例9)

将1质量份的在实施例1中所获得的简单蒸馏BHET与4质量份的作为晶析溶剂的二乙二醇单己醚(碳原子数:10)投入5L的烧瓶中,并加热至液内温度达到80℃。由此将简单蒸馏BHET溶解于二乙二醇单己醚中,从而获得了溶解液。然后,将该溶解液自然冷却并使液温降至20℃,以析出BHET的结晶。

[0081] 接着,将利用吸滤(Nutsche)型固液分离机析出的BHET的结晶与二乙二醇单己醚进行了固液分离。即,通过进行一次的晶析精制操作而获得了精制BHET。

此外,精制BHET中残留的其他的酯成分的含量为0.5质量%,并且精制BHET的颜色b值为-1.5。另外,精制BHET中残留的氮原子的含量(N残留量)为9.8ppm。

[0082] 其次,将得到的精制BHET依照常规方法进行熔融聚缩合,从而获得了PET(再生PET)。

[0083] (实施例10)

除了将晶析溶剂替换成三乙二醇单丁醚(碳原子数:10)之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0084] (实施例11)

除了将晶析溶剂替换成乙二醇单己醚(碳原子数:8)之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0085] (实施例12)

除了将晶析溶剂替换成乙二醇单丁醚(碳原子数:6)之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0086] (实施例13)

除了将晶析溶剂替换成乙二醇(碳原子数:2)之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0087] (实施例14)

除了将晶析溶剂替换成二乙二醇(碳原子数:4)之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0088] (实施例15)

除了将在实施例1中得到的简单蒸馏BHET替换成在实施例5中得到的简单蒸馏BHET,并将晶析溶剂替换成水之外,以与实施例9相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0089] (实施例16)

除了将在实施例5中得到的简单蒸馏BHET替换成在实施例6中得到的精馏BHET之

外,以与实施例15相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0090] (实施例17)

除了将晶析溶剂替换成乙二醇(碳原子数:2)之外,以与实施例15相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0091] (实施例18)

除了将在实施例5中得到的简单蒸馏BHET替换成在实施例6中得到的精馏BHET之外,以与实施例17相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0092] (实施例19)

除了将晶析溶剂替换成乙二醇单丁醚(碳原子数:6)之外,以与实施例15相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0093] (实施例20)

除了将在实施例5中得到的简单蒸馏BHET替换成在实施例6中得到的精馏BHET之外,以与实施例19相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0094] (实施例21)

除了将色素分解去除步骤中的色素分解剂替换成220.5g的浓度12质量%的次氯酸钠水溶液(次氯酸钠:26.5g)之外,以与实施例5相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0095] (实施例22)

除了在色素分解去除步骤中先使着色解聚液冷却至25℃析出固体成分后,并添加了色素分解剂之外,以与实施例5相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0096] (比较例1)

除了省略了色素分解去除步骤之外,以与实施例1相同的方式获得了简单蒸馏BHET以及再生PET。

[0097] (比较例2)

除了省略了色素分解去除步骤之外,以与实施例12相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0098] (比较例3)

除了进行了三次晶析精制操作之外,以与比较例2相同的方式获得了精制BHET以及再生PET。

[0099] 2.测定

2-1.氮原子的含量的测定

着色衣物废弃物、着色分解去除后的固形物、蒸馏BHET、精制BHET中残留的氮原子的含量(N残留量)分别利用微量总氮分析装置(trace total nitrogen analyzer)(三菱化学株式会社制)“TN-2100H”)进行了测定。

2-2.颜色b值的测定

蒸馏BHET、精制BHET、再生PET的颜色b值是利用色差计(color-difference meter)(日本电色工业株式会社制“SE-7700”)进行了测定。

2-3.其他的酯成分的含量的测定

蒸馏BHET、精制BHET中残留的其他的酯成分的含量是利用高效液相层析装置(岛

津制作所制“LC-2010AHT”)进行了测定。

[0100] 以上的结果汇总于表1及表2。

[表1]

表 1

	色素分解剂添加量(相对于BHET100质量份的质量份)	晶析溶剂	N残留量(ppm)	其他酯成分(质量%)		颜色b值		N残留量(ppm)		再生PET颜色b值
			分解去除后固形物	蒸馏BHET	精制BHET	蒸馏BHET	精制BHET	蒸馏BHET	精制BHET	
实施例 1	过氧化氢(10)	未精制	425	简单蒸馏3.5	—	简单蒸馏0.9	—	简单蒸馏40	—	11.5
实施例 2	过氧化氢(10)	未精制	425	精馏2.1	—	精馏0.0	—	精馏20	—	8.0
实施例 3	浓硫酸(10)	未精制	405	简单蒸馏3.2	—	简单蒸馏0.8	—	简单蒸馏32	—	10.2
实施例 4	浓硫酸(10)	未精制	405	精馏2.0	—	精馏-0.2	—	精馏16	—	7.9
实施例 5	次氯酸钠(10)	未精制	380	简单蒸馏2.4	—	简单蒸馏-0.1	—	简单蒸馏24	—	8.0
实施例 6	次氯酸钠(10)	未精制	380	精馏1.8	—	精馏-0.8	—	精馏12	—	7.4
实施例 7	次氯酸钙(10)	未精制	380	简单蒸馏2.2	—	简单蒸馏-0.2	—	简单蒸馏23	—	7.9
实施例 8	次氯酸钙(10)	未精制	380	精馏1.6	—	精馏-0.9	—	精馏11	—	7.3
实施例 9	过氧化氢(10)	DEGHE	425	简单蒸馏3.5	精制1次0.5	简单蒸馏0.9	精制1次-1.5	简单蒸馏40	精制1次9.8	7.0
实施例 10	过氧化氢(10)	TEGBE	425	简单蒸馏3.5	精制1次0.4	简单蒸馏0.9	精制1次-1.9	简单蒸馏40	精制1次9.2	6.8
实施例 11	过氧化氢(10)	MEGHE	425	简单蒸馏3.5	精制1次0.6	简单蒸馏0.9	精制1次-1.6	简单蒸馏40	精制1次9.6	6.9
实施例 12	过氧化氢(10)	MEGBE	425	简单蒸馏3.5	精制1次0.4	简单蒸馏0.9	精制1次-1.8	简单蒸馏40	精制1次9.3	6.9
实施例 13	过氧化氢(10)	MEG	425	简单蒸馏3.5	精制1次1.0	简单蒸馏0.9	精制1次-1.2	简单蒸馏40	精制1次11.0	7.4
实施例 14	过氧化氢(10)	DEG	425	简单蒸馏3.5	精制1次0.7	简单蒸馏0.9	精制1次-1.4	简单蒸馏40	精制1次9.7	7.2

[表2]

表 2

	色素分解剂添加量（相对于 BHET100 质量份的质量份）	晶析溶剂	N 残留量（ppm）	其他酯成分（质量%）		颜色 b 值		N 残留量（ppm）		再生 PET 颜色 b 值
			分解除去後固形物	蒸馏 BHET	精制 BHET	蒸馏 BHET	精制 BHET	蒸馏 BHET	精制 BHET	
实施例 15	次氯酸钠（10）	水	380	简单蒸馏 2.4	精制 1 次 1.0	简单蒸馏 -0.1	精制 1 次 -0.4	简单蒸馏 24	精制 1 次 16.0	7.9
实施例 16	次氯酸钠（10）	水	380	精馏 1.8	精制 1 次 0.8	精馏 -0.8	精制 1 次 -1.1	精馏 12	精制 1 次 10.0	7.2
实施例 17	次氯酸钠（10）	MEG	380	简单蒸馏 2.4	精制 1 次 0.8	简单蒸馏 -0.1	精制 1 次 -1.6	简单蒸馏 24	精制 1 次 8.7	6.6
实施例 18	次氯酸钠（10）	MEG	380	精馏 1.8	精制 1 次 0.7	精馏 -0.8	精制 1 次 -1.8	精馏 12	精制 1 次 8.6	6.5
实施例 19	次氯酸钠（10）	MEGBE	380	简单蒸馏 2.4	精制 1 次 0.3	简单蒸馏 -0.1	精制 1 次 -2.0	简单蒸馏 24	精制 1 次 8.0	6.4
实施例 20	次氯酸钠（10）	MEGBE	380	精馏 1.8	精制 1 次 0.2	精馏 -0.8	精制 1 次 -2.2	精馏 12	精制 1 次 7.9	6.2
实施例 21	次氯酸钠（5）	未精制	410	简单蒸馏 2.9	—	简单蒸馏 0.2	—	简单蒸馏 27	—	8.4
实施例 22	次氯酸钠（10）	未精制	380	简单蒸馏 2.4	—	简单蒸馏 -0.1	—	简单蒸馏 24	—	8.0
比较例 1	省略色素分解去除	未精制	480	简单蒸馏 4.0	—	简单蒸馏 6.7	—	简单蒸馏 140	—	24
比较例 2	省略色素分解去除	MEGBE	480	简单蒸馏 4.0	精制 1 次 2.6	简单蒸馏 6.7	精制 1 次 3.8	简单蒸馏 140	精制 1 次 53	19
比较例 3	省略色素分解去除	MEGBE	480	简单蒸馏 4.0	精制 3 次 0.6	简单蒸馏 6.7	精制 3 次 -1.0	简单蒸馏 140	精制 3 次 10	7.2

此外，表1及表2中的缩写如下。

DEGHE：二乙二醇单己醚

TEGBE：三乙二醇单丁醚

MEGHE：乙二醇单己醚

MEGBE:乙二醇单丁醚

MEG:乙二醇

DEG:二乙二醇

[0101] 从表1及表2的结果可知,相较于省略了色素分解去除步骤的比较例,执行了色素分解去除步骤的实施例更能高效地去除色素。

特别是,只要将氯类氧化剂用作为色素分解剂时,其效果更为显著。可知色素得以被高效地去除。

另外,即使是在将臭氧或氧类氧化剂用作色素分解剂时,也可以获得与上述相同的结果。

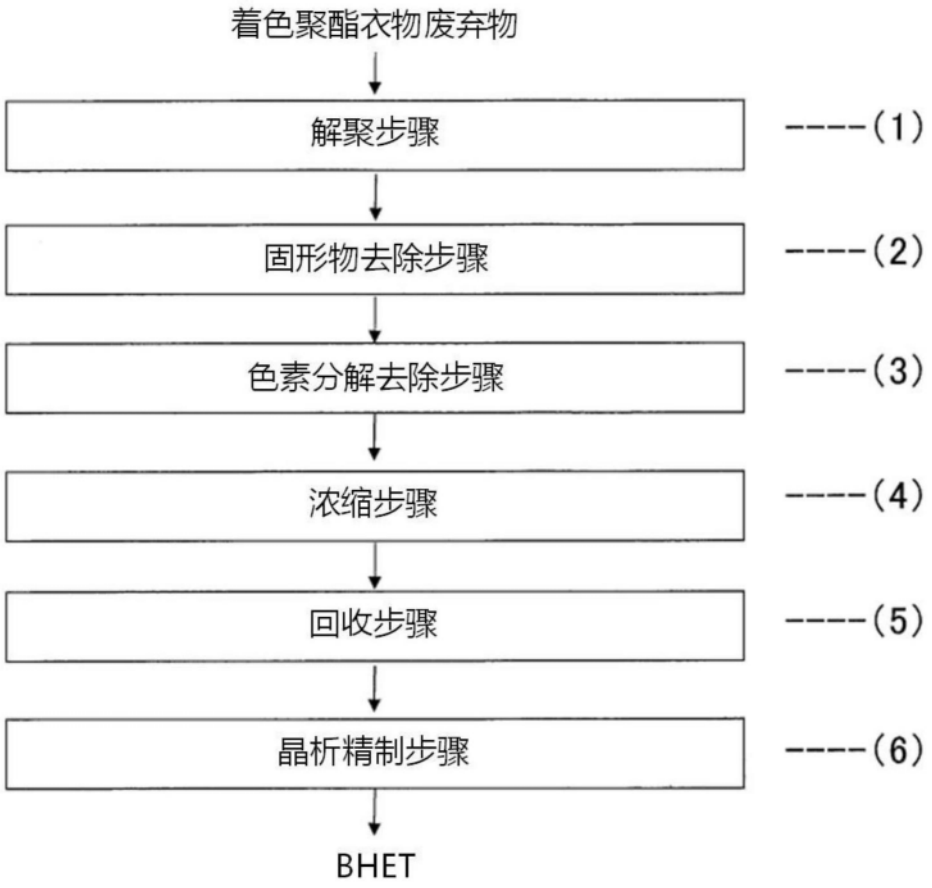

着色聚酯衣物废弃物
解聚步骤
----(1)
固形物去除步骤
----(2)
色素分解去除步骤
----(3)
浓缩步骤
----(4)
回收步骤
----(5)
晶析精制步骤
----(6)
BHET

图1