

202440757



(19) 中華民國智慧財產局

(12) 發明說明書公開本

(11) 公開編號：TW 202440757 A

(43) 公開日：中華民國 113 (2024) 年 10 月 16 日

(21) 申請案號：112145992

(22) 申請日：中華民國 112 (2023) 年 11 月 28 日

(51) Int. Cl. : C08J11/26 (2006.01)

C08G63/89 (2006.01)

(30) 優先權：2022/11/29 日本

2022-189738

(71) 申請人：日商帝人富瑞特股份有限公司 (日本) TEIJIN FRONTIER CO., LTD. (JP)
日本

(72) 發明人：鶴田遼 TSURUDA, RYO (JP) ; 須之內慧 SUNOUCHI, SATOSHI (JP)

(74) 代理人：林志剛

申請實體審查：無 申請專利範圍項數：6 項 圖式數：0 共 27 頁

(54) 名稱

聚酯之回收方法及再生聚酯之製造方法

(57) 摘要

本發明係將含有聚酯纖維與胺基甲酸酯纖維之纖維製品，於聚酯之玻璃轉移溫度以上且聚酯之玻璃轉移溫度+100°C 以下的溫度範圍以芳香族醇進行處理，獲得著色少的聚酯。

【發明摘要】

【中文發明名稱】

聚酯之回收方法及再生聚酯之製造方法

【中文】

本發明係將含有聚酯纖維與胺基甲酸酯纖維之纖維製品，於聚酯之玻璃轉移溫度以上且聚酯之玻璃轉移溫度+100°C以下的溫度範圍以芳香族醇進行處理，獲得著色少的聚酯。

【指定代表圖】無

【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】

聚酯之回收方法及再生聚酯之製造方法

【技術領域】

【0001】本發明有關含有聚酯纖維與聚胺基甲酸酯纖維之纖維製品回收聚酯之方法，及使該聚酯解聚合進而再聚合而製造聚酯的聚酯之製造方法。

【先前技術】

【0002】聚酯因其優異之特性而被廣泛使用作為纖維製品，但使用後之聚酯纖維製品之有效利用亦包含環境問題而成為較大課題。

【0003】作為主要處理方法，已檢討材料再生、熱再生、化學再生等，其中基於伴隨再生而品質降低較少之觀點，將聚酯聚合物解聚合為由二羧酸與二醇所成之原料後再聚合等之化學再生，作為閉環之再生優異。其中，基於能源消耗之觀點，使用可直接進行縮聚合反應而製造再生聚酯的中間物之方法亦為優異之方法。

【0004】然而，如此所得之再生聚酯聚合物有難以白化之問題。

【0005】特別是聚酯纖維產品含有聚胺基甲酸酯等之不同種聚合物或為經染色之製品時，難以有效且抑制著色而回收。

【0006】例如，於專利文獻1中，作為去除著色要因物質步驟，於作成解聚合後之中間體後，嘗試使著色要因物質與吸附劑接觸之吸附處理、將著色要因物質以分解劑分解之分解處理、將著色要因物質以還原劑還原之還原處理等。然而，明顯混入聚合物中之染料等之著色要因物質雖某程度上被去除，但如同藉由不使用再生原料之通常生產的製造方法所得之聚酯聚合物般獲得著色經抑制之聚酯聚合物的製造方法尚未能獲得。

【0007】又，根據本發明人等之檢討，主要以由聚酯所成之纖維構成且含有聚胺基甲酸酯之纖維製品在解聚合前後之步驟中特別難以分離，且再聚合後之化學回收聚酯之色調大多帶褐色。因此用於纖維製品等之回收時，係品質較差者。

專利文獻1：日本特開2008-88096號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0008】本發明之目的在於提供自含有聚酯纖維及聚胺基甲酸酯纖維之纖維製品回收著色少的聚酯之方法。

【0009】本發明之聚酯之回收方法之特徵係將主要以由聚酯所成之纖維構成，且含有由以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成之纖維的纖維製品，於聚酯之玻璃轉移溫度以上且聚酯之玻璃轉移溫度+100℃以下的溫度範圍以芳香族醇或其衍生物之溶液進行處理。

【0010】本發明包含下述作為較佳態樣：纖維製品係以分散染料予以染色者，聚酯係聚對苯二甲酸乙二酯，以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物係聚醚系聚胺基甲酸酯，芳香族醇係苯甲醇。

【0011】本發明之又一發明係一種再生聚酯之製造方法，其係將藉由上述回收方法所得之聚酯，以芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯予以解聚合，隨後將該芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯再聚合，作成回收聚酯。

[發明效果]

【0012】依據本發明可提供自含有聚酯纖維及聚胺基甲酸酯纖維之纖維製品回收著色少的聚酯之方法。

【實施方式】

(纖維製品)

【0013】本發明之聚酯之回收方法係自主要以由聚酯所成之纖維構成，且含有由以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成之纖維的纖維製品回收聚酯之方法。此處所謂「主要以由聚酯所成之纖維構成」意指由聚酯所成之纖維係構成纖維製品之纖維中最多的纖維。由聚酯所成之纖維佔纖維製品之較佳50wt%以上，更佳為80wt%以上。

【0014】此處聚酯係藉由使多元羧酸與多元醇脫水縮合形成酯鍵而合成之縮聚物。因此聚酯係具有酯鍵之聚合物，一般分類為脂肪族聚酯、半芳香族聚酯及全芳香族聚

酯。

【0015】構成該聚酯之多元羧酸較佳為二羧酸或其酯形成性衍生物。作為二羧酸，較佳使用對苯二甲酸、2,6-萘二羧酸之芳香族二羧酸。

【0016】構成聚酯之另一成分之多元醇較佳為二醇或其酯形成性衍生物。作為二醇，較佳使用碳數2~20之脂肪族二醇。作為該脂肪族二醇可例示乙二醇(以下有時簡稱為EG)、1,3-丙二醇、1,4-丁二醇、1,5-戊二醇、1,6-己二醇。脂肪族二醇可為碳數3~30之脂環族二醇，具體可例示1,4-環己烷二甲醇。

【0017】本發明中使用組合上述多元羧酸與多元醇之聚酯作為起始物質。作為該聚酯，較佳為聚對苯二甲酸烷二酯，其中較佳為聚對苯二甲酸乙二酯、聚對苯二甲酸三亞甲基酯、聚對苯二甲酸丁二酯。

【0018】本發明所使用之纖維製品除了上述主要由聚酯所成之纖維以外，進而含有由以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成之纖維。

【0019】此處作為由以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成的纖維，可例示聚胺基甲酸酯纖維、聚胺基甲酸酯脲纖維。該等大多具有彈性纖維之性質。

【0020】作為以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成之纖維較佳者係於分子鏈中具有胺基甲酸酯鏈(-NHCOO-)的聚胺基甲酸酯纖維。聚胺基甲酸酯纖維係由具有彎曲性之低熔點軟鏈段與高熔點硬鏈段所構成，具有

優異的彈性。該聚胺基甲酸酯纖維根據其軟鏈段分類為聚醚系聚胺基甲酸酯纖維與聚酯系聚胺基甲酸酯纖維。

【0021】本發明中，聚胺基甲酸酯纖維較佳為聚醚系聚胺基甲酸酯纖維，其中特佳為以聚四亞甲基二醇等之聚醚二醇作為二醇成分，將4,4'-二苯基甲烷二異氰酸酯等之芳香族二異氰酸酯作為二異氰酸酯成分，將乙二胺作為二胺成分所得之聚醚系聚胺基甲酸酯纖維。

【0022】作為該聚醚系聚胺基甲酸酯纖維，可例示由旭化成纖維股份有限公司製之“Roica”(註冊商標)。

【0023】聚胺基甲酸酯纖維較佳為伸長彈性模數高的纖維。

【0024】聚胺基甲酸酯纖維亦可作為單獨成分之紗線使用，亦可作成與聚酯纖維等之混紡纖維、混紡纖維紗、包覆紗(芯為聚胺基甲酸酯纖維)、複合紗等之形態。

【0025】纖維製品中聚胺基甲酸酯纖維之含量較佳為50wt%以下，更佳未達50wt%，又更佳為30wt%以下，特佳為5~20wt%。

【0026】纖維製品亦可為例如運動服、制服、襪子之形態。

【0027】本發明中，較佳態樣係纖維製品為經染色之纖維製品。亦較佳之態樣係由分散染料進行染色。此外，亦較佳之態樣係分散染料為含有氮原子之染料。

【0028】本發明之回收方法係將上述纖維製品於聚酯之玻璃轉移溫度以上且聚酯之玻璃轉移溫度+100℃以下的

溫度範圍以芳香族醇或其衍生物之溶液進行處理而回收聚酯之方法。

【0029】

[芳香族醇]

作為芳香族醇或其衍生物，可例示苯甲醇、苯甲醛、苯甲酸，較佳使用苯甲醇(以下有時記載為「BA」)。

【0030】

[處理]

芳香族醇或其衍生物係以經加熱之溶液狀態使用。芳香族醇或其衍生物亦可與其他溶劑混合使用。任一情況沸點均較佳為 100°C 以上，更佳為 $150\sim 250^{\circ}\text{C}$ 。

【0031】 本發明之回收方法係以此等芳香族醇或其衍生物之溶液，於聚酯之玻璃轉化溫度以上且聚酯之玻璃轉化溫度 $+100^{\circ}\text{C}$ 以下之溫度範圍的條件下，處理纖維製品，並回收聚酯。

【0032】 纖維製品之處理溫度較佳為聚酯之玻璃轉化溫度之 $+10^{\circ}\text{C}$ 以上且 $+80^{\circ}\text{C}$ 以下之範圍，更佳為聚酯之玻璃轉化溫度之 $+15^{\circ}\text{C}$ 以上且 $+60^{\circ}\text{C}$ 以下之範圍。

【0033】 處理時之溶液量，以欲處理之纖維製品之重量為基準，較佳為 $3\sim 1000$ 倍，更佳為 $5\sim 500$ 倍，特佳為 $8\sim 50$ 倍。

【0034】 處理係將纖維製品浸漬於溶液中而進行。該處理可將浸漬有纖維製品之溶液靜置而進行，但較佳將浸漬有纖維製品之溶液進行液流循環或利用旋轉翼等攪拌而

進行。

【0035】浸漬後，使纖維製品脫液。作為浸漬後之脫液處理，可採用擠壓處理、利用離心之脫液處理、索氏(Soxhlet)萃取之方法。

【0036】較佳重複數次之浸漬及脫液，較佳為5次以上，特佳為重複6~10次之浸漬與脫液。

【0037】脫液處理係在以下條件進行，亦即使脫液後之包含溶液的纖維製品的重量，以纖維製品之乾燥重量為基準，較佳成為300wt%以下，更佳為150~250wt%，特佳為180~220wt%。

【0038】

[再生聚酯之製造方法]

而且又一本發明之再生聚酯之製造方法係將以上述聚酯之回收方法所得之聚酯解聚合為芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯，隨後將該芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯再聚合的再生聚酯之製造方法。

【0039】藉由該方法，可獲得黃色度小、白色度高的聚酯。

【0040】

[解聚合]

解聚合時較佳使用觸媒。作為觸媒，較佳使用第一過渡金屬系的觸媒。具體可例示第一過渡金屬體系之氧化物或脂肪酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、磷酸鹽、氧化物、氫氧化物、鹵化物、醇鹽。

【0041】作為第一過渡金屬，較佳使用錳、鋅。作為觸媒，較佳使用氧化錳、乙酸錳、氧化鋅、乙酸鋅，特佳使用乙酸錳。觸媒可為1種或組合2種以上。

【0042】觸媒較佳以預先溶解於烷二醇中之溶液使用。作為烷二醇(以下有時簡稱為AG)，較佳使用與形成纖維製品中所用之聚酯的骨架構造的二醇成分相同的二醇。

【0043】作為烷二醇，可使用將中間物之芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯再聚合所得之構成作為最終生成物而得之聚酯的二醇。

【0044】與形成聚酯之骨架構造的二醇成分相同之二醇，於聚酯為聚對苯二甲酸乙二酯(PET)時，為乙二醇(EG)，為聚對苯二甲酸三亞甲基酯時，為1,3-丙二醇(三亞甲基二醇，C3G)，為聚對苯二甲酸丁二酯時，為1,4-丁二醇(C4G)。二醇亦可為混合物。

【0045】一般，聚酯之解聚合物大多因長時間保存等而變色程度緩緩變高，但以本發明之回收方法及製造方法所得者，變色明顯較少。特別是，在解聚合時使用錳系觸媒時，變色較少。

【0046】解聚合時之觸媒使用量，相對於聚酯，較佳為20~500mmol%，更佳為30~300mmol%，特佳為50~150mmol%。此處，「mol%」表示觸媒分子個數相對於聚酯之構成單位之比。「mmol%」係其1/1000倍。觸媒使用量若少於前述範圍，則觸媒活性不足，若多於前述範圍，則抑制變色的效果減少故而欠佳。觸媒若使用錳系觸媒，

則以少的使用量即可進行解聚合。

【0047】解聚合時，烷二醇係使用相對於回收處理後之聚酯重量，較佳為2~20倍，更佳為3~10倍之量。如此於解聚合時使用大量烷二醇，進而隨後藉由進行晶析、固液分離，可減低解聚合觸媒、其他異物之混入量。且特別是使用乙酸錳作為觸媒時，與烷二醇之溶解性高，可更有效地減低後續步驟中殘存之觸媒量。

【0048】

[晶析]

使用觸媒進行解聚合後，較佳於烷二醇中降溫而晶析。作為晶析時之降溫條件，較佳自60℃以上之溫度降溫至25℃以下，較佳進而冷卻至15℃以下。

【0049】進而於晶析後較佳進行固液分離。固液分離後之濾餅中的烷二醇含量較佳為100wt%以下，更佳為55wt%以下，又更佳為1~30wt%，特佳為5~25wt%。

【0050】解聚合後之濾餅於晶析後較佳以水或烷二醇洗淨。洗淨較佳邊噴霧洗淨液邊以瓷漏斗過濾器進行處理。藉由進行該等處理，可洗掉溶解於烷二醇中之解聚合觸媒、其他著色要因物質等，可獲得更高純度的芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯。

【0051】作為用於洗淨之溶液，較佳使用低黏度者，基於該觀點，較佳使用水。洗淨液之量，以濾餅重量為基準，較佳為1至100倍量，更佳為1.5至10倍量。洗淨時之液溫較佳為0至40℃。液溫高於此溫度時，濾餅本身容易

溶解，由於使收率降低故而欠佳。

【0052】洗淨後，以真空乾燥機等乾燥等，可獲得芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯。

【0053】所得之芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯亦可使用活性碳等之吸附劑進行異物等之吸附處理。

【0054】又，本發明之製造方法中使用之烷二醇與再聚合後之聚酯的二醇成分相同時，可不經乾燥而直接再聚合。此係較佳態樣。

【0055】

[芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯]

如此所得之芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯用於製造再生聚酯。

【0056】芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯係隨所使用之纖維製品的聚酯或解聚合所用之烷二醇而異。

【0057】纖維製品之聚酯係主要以聚對苯二甲酸作為多元羧酸之聚酯(聚對苯二甲酸烷二酯)做為原料時，獲得苯二羧酸雙(羥基烷基)酯(以下簡稱BHAT；有時稱為對苯二甲酸雙羥基烷基酯)。

【0058】該情況下，使用C3G(1,3-丙二醇(三亞甲基二醇))作為解聚合之所用之烷二醇時，獲得BHPT(對苯二甲酸雙羥基丙酯)。且，使用C4G(1,4-丁二醇)作為解聚合所用之烷二醇時，獲得BHBT(對苯二甲酸雙羥基丁酯)。又，使用乙二醇作為解聚合所用之烷二醇時，獲得BHET(對苯二甲酸雙羥基乙酯)。

【0059】**[再聚合]**

芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯藉由以往已知之方法再聚合成為聚酯。此聚酯纖維係不易著色、色調優異之再生聚酯。

【0060】 作為用以獲得聚酯之再聚合時的觸媒，可使用例如銻系、鍺系或鈦系之習知觸媒，較佳使用三氧化二銻。

【0061】 再聚合時較佳邊將反應所生成之烷二醇流出至反應器外邊進行縮聚合反應。觸媒之使用量，相對於芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯之重量，較佳為10~1000ppm的範圍。

【0062】 使用觸媒縮聚合後，較佳添加正磷酸、亞磷酸之以往習知之磷系安定劑。磷系安定劑之使用量，相對於芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯之重量，較佳為1~100ppm的範圍。

【0063】 如此所得之再生聚酯之黃變等的變色較少。特別於以低濃度使用錳系觸媒進行解聚合時，該效果尤為顯著。此認為係因為不易產生著色性的副產物，且於隨後之晶析等步驟中觸媒亦難以自芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯解離，不易作為雜質而殘存之故。

【0064】**[再生聚酯之性質]**

以本發明之聚酯之回收法所得之再生聚酯，聚胺基甲

酸酯成分已被去除。且，纖維製品為經染色者時，其染料也被去除。

【0065】所得之再生聚酯較佳顯示以下性質。

【0066】所得之再生聚酯以國際照明委員會(CIE)之 L^* 、 a^* 、 b^* 色空間之測色計的色相表示， b^* 值為8以下，較佳為1至-20，更佳為0.5至-15。

【0067】所得之再生聚酯之黃色度(YI)較佳為15以下，更佳為5至-50，又更佳為0至-20。

【0068】所得聚酯之白色度(W)為75以上，更佳為80至100。

【0069】所得之再生聚酯中所含之源自聚胺基甲酸酯及染料之氮含量較佳為15ppm以下，更佳為10ppm以下。

【0070】再聚合後之再生聚酯之聚合物的IV，較佳為0.30~1.50dl/g，更佳為0.40~1.30dl/g，特佳為0.50~1.20dl/g。

[實施例]

【0071】以下，藉由實施例更具體說明本發明。又實施例中之各值係藉以下方法求出。「%owf」係「% on the weight of fiber(纖維重量之百分比)」的縮寫。

【0072】

1)色相($L^*a^*b^*$)(Col(Lab))

將再聚合之聚合物(5g)用兩片金屬板壓製，作成板狀後，在140°C加熱2小時，使樣品結晶化。該測定樣品使用

測定裝置(日本電色工業股份有限公司製「ZE-6000」)，根據JIS Z8781-4:2013，測定色相L*、a*、b*之值。

【0073】黃色度(YI)係由下述式(1)求出，白色度(W)係由下述式(2)求出。

$$\text{【0074】 黃色度(YI): } 0.34-71.7 \times a/L+178.78 \times b/L \quad (1)$$

$$\text{白色度(W): } 100-\sqrt{\{(100-L)^2+a^2+b^2\}} \quad (2)$$

黃色度(YI)表示數值越大，黃色度越強，白色度(W)表示數值越高，白色度越高。

【0075】

2)氮(N)含量

以微量總氮分析裝置(三菱化學股份有限公司製TN-110)測定布帛等之纖維製品及纖維中所含的氮含量。

【0076】

[實施例1]

(聚酯之回收步驟)

作為纖維製品，準備由360g經染色之聚對苯二甲酸乙二酯(以下簡稱「PET」)纖維與40g聚胺基甲酸酯(以下有時表記為「PU」)所成之布帛。

【0077】PET纖維係IV 0.60 dl/g，Tg=70℃，Tm=255℃，24 dtex，強度3.9 cN/dtex，伸長率41%之紗線，且係使用0.87%owf含氮橙染料、0.4%owf含氮紅染料、4.7%owf含氮黑染料作為分散染料予以染色且含有0.38wt%氮(N)量之纖維。PU纖維係使用具有高伸縮性之聚醚系聚胺基甲酸酯纖維(旭化成纖維股份有限公司製「Roica」，

22dtex/根，強度1.6cN/dtex，伸長率345%，300%，伸長彈性模數82%，含有1.06wt%氮(N)量)。

【0078】將400g該纖維製品投入51可分離燒瓶中，於另一燒杯中追加投入經加溫至內溫105℃之4000g苯甲醇(BA)。邊將內溫調整至105℃邊攪拌30分鐘。

【0079】將布帛狀之纖維製品自可分離燒瓶中取出並壓榨以去除多餘的處理液。於處理液觀察到著色，壓榨後之輕微脫色之纖維製品的重量為970g。

【0080】將壓榨完成後之纖維製品再次投入可分離燒瓶中，與上述相同之溶液浸漬、壓榨之步驟共合計實施6次。以目視在第3次處理時纖維製品變白化，但第4次以後，經壓榨之處理液中仍有稍微著色，第6次後處理液最終變得透明。

【0081】將上述處理後之纖維製品在80℃×8h以真空乾燥機乾燥，並回收白色度高的白色聚酯。

【0082】

(聚酯之再生步驟)

於2L可分離燒瓶中相對於以上述方法回收之聚酯300重量份投入1500重量份乙二醇(EG)、0.38重量份之作為解聚合觸媒之乙酸錳(相對於聚酯為100mmol%)，並封入氮。此時乙酸錳係預先溶解在EG後投入。

【0083】之後，將放入試料之可分離燒瓶藉由加熱包設定為內溫220℃予以加熱，邊攪拌邊於常壓下實施4小時解聚合處理。該解聚合後之BHET(苯二羧酸雙(羥基乙基))

酯)溶液為無色透明，未見到著色。進而將該解聚合後之溶液以200 μ m網眼過濾，去除於內部殘存之固形分，緩慢冷卻至70 $^{\circ}$ C後，邊攪拌冷卻，邊以經過時間0分鐘至10分鐘自70 $^{\circ}$ C降溫至40 $^{\circ}$ C，並以經過時間10分鐘至60分鐘，自40 $^{\circ}$ C降溫至30 $^{\circ}$ C，以經過時間60分鐘至1800分鐘，自30 $^{\circ}$ C降溫至15 $^{\circ}$ C而實施，隨後，於內溫15 $^{\circ}$ C下實施60分鐘攪拌，使內部溫度降低並析出BHET晶體(共4小時)，獲得BHET/EG漿料。

【0084】BHET/EG漿料以日本過濾裝置股份有限公司製之過濾器壓製，實施壓榨處理，進行BHET與EG的固液分離。此時分離之BHET，相對於過濾器壓製後回收之濾餅重量，含有35wt%的EG。對於實施該EG分離後之濾餅邊噴霧2重量倍之25 $^{\circ}$ C純水，邊以瓷漏斗過濾器實施水洗淨處理。隨後針對完成固液分離之BHET以真空乾燥器實施50 $^{\circ}$ C、8小時之乾燥處理，獲得經乾燥之BHET。所得之BHET為白色，未見到異物混入者。

【0085】之後，將所得之乾燥BHET 254重量份，在氮環境下之常壓的反應容器中，連同0.007重量份磷安定劑一起饋入0.07重量份之三氧化二銻作為再聚合觸媒。其次將反應器內之溫度設為285 $^{\circ}$ C，以在常壓下10分鐘，於4kPa之壓力下10分鐘，進而於0.4kPa之壓力40分鐘之條件，各階段性減壓，邊將反應產生之乙二醇等餾出至反應器外，邊進行縮聚合反應，獲得再生聚酯。

【0086】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之

再生聚酯之Lab值及氮含量等之物性示於表1。

【0087】

[實施例2]

除了將苯甲醇(BA)之處理溫度自105℃升溫至130℃以外，與實施例1同樣，進行回收處理、再生處理。回收步驟中壓榨後之殘液顏色與實施例1相比更深色，於殘液中確認到看似PET溶解物之沉澱，纖維製品本身為白色度高的聚酯布帛。但經處理乾燥後之纖維製品的重量為302g，收率稍差。

【0088】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性示於表1。

【0089】

[實施例3]

除了將苯甲醇(BA)之處理溫度自105℃升溫至160℃以外，與實施例1同樣，進行回收處理。回收步驟中壓榨後之殘液顏色與實施例1及2相比更深色，於殘液中確認到比實施例2多之看似PET溶解物之沉澱，纖維製品本身為白色度高的聚酯布帛。但經處理乾燥後之纖維製品的重量為178g，由於收率差，故未進行再生步驟。

【0090】回收處理前、處理後之乾燥品之物性一併示於表1。

【0091】

[實施例4]

除了使用未染色之白色布帛以外，與實施例1同樣，

進行回收處理、再生處理。

【0092】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表1。

【0093】

[表1]

	PU / 染色	處理液 / 處理 溫度		處理前	回收處理 ・乾燥後	再生聚酯
實施例1	有 / 有	BA / 105°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	90.5/-0.3/-3.0	85.6/-2.7/-8.8
			YI	-22.7	-5.3	-15.8
			W	17.0	90.0	82.9
			N(ppm)	4910	108	11.2
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.60	0.64
			重量(g)	400	345	—
實施例2	有 / 有	BA/ 130°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	92.6/-0.6/-4.1	87.8/-3.2/-8.9
			YI	-22.7	-7.1	-15.2
			W	17.0	91.5	84.6
			N(ppm)	4910	89	9.9
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.59	0.65
			重量(g)	400	302	—
實施例3	有 / 有	BA / 160°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	94.9/-0.9/-5.1	—
			YI	-22.7	-8.6	—
			W	17.0	92.7	—
			N(ppm)	4910	80	—
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.56	—
			重量(g)	400	178	—
實施例4	有 / 無	BA/ 105°C	Col(Lab)	79.2/-1.6/4.1	—	86.2/-2.0/-4.4
			YI	11.0	—	-7.1
			W	78.7	—	85.4
			N(ppm)	1060	ND	ND
			IV(dl/g)	0.62(PET)	0.62	0.64
			重量(g)	400	361	—

【0094】

[比較例1]

除了將苯甲醇(BA)之處理溫度自105°C降溫至25°C以外，與實施例1同樣，進行回收處理。回收步驟中纖維製品及壓榨後之殘液中均未觀察到著色。且未引起PU溶解，仍為具有伸縮性之布帛，處理乾燥後之纖維製品重量亦未變化仍為400g。

【0095】回收處理前、處理後之乾燥品的物性示於表2。

【0096】

[比較例2]

除了將苯甲醇(BA)之處理溫度自105°C升溫至205°C以外，與實施例1同樣，進行回收處理。於205°C之處理步驟中，包含PET之纖維製品全部溶解於BA中，無法進行壓榨處理後之製品回收。

【0097】回收處理前物性一併示於表2。

【0098】

[比較例3]

除了與實施例4同樣使用未染色之白色布帛以外，使用與實施例1同樣之包含PU纖維之纖維製品，將實施例1之苯甲醇(BA)變更為乙二醇(EG)，並將處理溫度自105°C升溫至160°C，進行回收處理。

【0099】確認回收步驟中PU變色為茶色，且即使是在第6次處理完成之階段PU固形分仍大部分存在。回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表2。

【 0100】

[比較例 4]

除了不含 PU 纖維以外使用與實施例 1 同樣使用經染色之 PET 纖維的纖維製品，且將實施例 1 之苯甲醇 (BA) 變更為乙二醇 (EG) 後，由於纖維製品及壓榨液均無變化，故處理溫度自 105°C 升溫至 160°C，進行回收處理。

【 0101】 纖維製品雖稍減量，引起布帛脫色，但於第 6 次處理完成之階段仍殘留著色。回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表 2。

【 0102】

[表2]

	PU / 染色	處理液 / 處理 溫度		處理前	回收處理 •乾燥後	再生聚酯
比較例 1	有 / 有	BA 25°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	17.4/6.6/0.51	—
			YI	-22.7	-21.6	—
			W	17.0	17.1	—
			N(ppm)	4910	3727	—
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.60	
			重量(g)	400	400	—
比較例 2	有 / 有	BA 205°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	—	—
			YI	-22.7	—	—
			W	17.0	—	—
			N(ppm)	4910	—	—
			IV(dl/g)	0.60(PET)		
			重量(g)	400	全部溶解	—
比較例 3	有 / 無	EG 160°C	Col(Lab)	79.2/-1.6/4.1	—	53.8/-0.62/12.5
			YI	11.0	—	42.7
			W	78.7	—	52.1
			N(ppm)	1167	809	699
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.62	0.66
			重量(g)	400	399	—
比較例 4	無 / 有	EG 160°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	72.3/4.1/5.8	69.3/-4.1/-9.6
			YI	-22.7	10.6	-20.2
			W	17.0	71.4	67.6
			N(ppm)	3800	509	461
			IV(dl/g)	0.62(PET)	0.62	0.64
			重量(g)	400	397	—

【 0103 】

[參考例 1]

除了不含PU纖維以外，使用與實施例1同樣使用經染色之PET纖維的纖維製品，其餘與實施例1同樣，進行回收處理、再生處理。所得再生聚酯之物性與實施例1相同。

【0104】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性示於表3。

【0105】

[參考例2]

除了使用與實施例4同樣未染色之白色布帛以外，使用與實施例1同樣包含PU纖維之纖維製品，並省略回收步驟以外，與實施例4同樣進行再生處理。

【0106】處理前及再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表3。

【0107】

[參考例3]

除了不含PU纖維，且使用僅用未染色之PET纖維的纖維製品，且省略回收步驟以外，進行與實施例1同樣之再生處理。所得之再生聚酯之物性與實施例1相同。

【0108】處理前及再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表3。

【0109】

[參考例4]

除了不含PU纖維以外，使用與實施例1同樣之使用經染色之PET纖維的纖維製品，且省略回收步驟以外，進行與實施例1同樣之再生處理。殘存之氮含量較多，色調亦為變黃者。

【0110】處理前及再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表3。

【 0111】

[表3]

	PU / 染色	處理液 / 處理 溫度		處理前	回收處理 • 乾燥後	再生聚酯
參考例1	無 / 有	BA 105°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	92.0/-0.8/-3.9	88.2/-3.5/-3.0
			YI	-22.7	-6.6	-2.9
			W	17.0	91.1	87.3
			N(ppm)	3800	100	3.9
			IV(dl/g)	0.62	0.63	0.64
			重量(g)	400	383	—
參考例2	有 / 無	— —	Col(Lab)	79.2/-1.6/4.1	—	48.9/-0.71/30.5
			YI	11.0	—	112.9
			W	78.7	—	40.5
			N(ppm)	1167	—	758
			IV(dl/g)	0.60(PET)	—	0.63
			重量(g)	400	—	—
參考例3	無 / 無	— —	Col(Lab)	79.2/-1.6/4.1	—	85.3/-3.5/-6.1
			YI	11.0	—	-9.5
			W	78.7	—	83.7
			N(ppm)	ND	—	ND
			IV(dl/g)	0.62	—	0.64
			重量(g)	400	—	—
參考例4	無 / 有	— —	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	—	21.94/1.01/0.21
			YI	-22.7	—	-1.2
			W	17.0	—	21.9
			N(ppm)	3800	—	788
			IV(dl/g)	0.62(PET)	—	0.65
			重量(g)	400	—	—

【 0112】

[實施例 5]

除了將 1.5g 乙酸錳添加於 4000g 苯甲醇 (BA) 中以外，與實施例 1 同樣進行回收處理及再生處理。經回收處理且進而乾燥後之纖維製品重量為 319g。收率稍差。

【0113】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性示於表4。

【0114】

[實施例6]

與實施例1同樣獲得乾燥之BHET。隨後，將前述BHET溶解於其20重量倍之熱水(90℃)中，於其中投入相對於BHET為0.25重量倍之活性碳。將其攪拌1小時。隨後，實施瓷漏斗過濾器過濾，將去除活性碳後之水溶液降溫，析出BHET。再次，實施瓷漏斗過濾器過濾，回收BHET。

【0115】將回收之BHET以真空乾燥器中於50℃、8小時之條件進行乾燥處理。所得之乾燥BHET比實施例1所得者更白，未見到異物混入。

【0116】前述乾燥之BHET 254重量份在氮氣環境下之常壓反應容器中，一起饋入0.007重量份之磷系安定劑及0.07重量份之作為再聚合觸媒之三氧化二錫。

【0117】其次將反應器內之溫度設為285℃，以在常壓下10分鐘，在4kPa壓力下10分鐘，進而在0.4kPa壓力40分鐘之條件，各階段性減壓，邊將反應產生之乙二醇等餾出至反應器外，邊進行縮聚合反應，獲得再生聚酯。

【0118】回收處理前、處理後之最終乾燥品、再聚合後之再生聚酯之Lab值及氮含量等之物性示於表4。

【0119】

[實施例7]

除了使用未染色之白色布帛作為纖維製品，於聚酯之回收步驟中，於4000g苯甲醇中添加1.5g乙酸錳，溶液浸漬、壓榨步驟合計進行1次以外，以與實施例1同樣步驟，進行處理。

【0120】回收處理前、處理後之乾燥品、再聚合後之再生聚酯之物性一併示於表4。

【0121】

[表4]

	PU / 染色	處理液 / 處理 溫度		處理前	回收處理 ・乾燥後	再生聚酯
實施例5	有 / 有	BA 乙酸 Mn / 105°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	91.1/-1.4/-3.9	86.2/1.9/-9.4
			YI	-22.7	-6.2	-20.7
			W	17.0	90.2	83.2
			N(ppm)	4910	96	10.0
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.59	0.64
			重量(g)	400	319	—
實施例6	有 / 有	BA / 105°C	Col(Lab)	17.2/6.1/0.23	90.5/-0.3/-3.0	92.4/-0.2/-3.3
			YI	-22.7	-5.3	-5.9
			W	17.0	90.2	83.2
			N(ppm)	4910	108	ND
			IV(dl/g)	0.60(PET)	0.60	0.64
			重量(g)	400	345	—
實施例7	有 / 有	BA 乙酸 Mn / 105°C	Col(Lab)	79.2/-1.6/4.1	—	94.0/-0.3/-3.6
			YI	11.0	—	-6.3
			W	17.0	—	83.2
			N(ppm)	1060	ND	ND
			IV(dl/g)	0.62(PET)	0.62	0.65
			重量(g)	400	357	—

[產業上之可利用性]

【0122】本發明所回收之聚酯及所製造之再生聚酯可較佳地用於纖維、薄膜、樹脂等之用途。

【發明申請專利範圍】

【請求項1】一種聚酯之回收方法，其特徵係將主要以由聚酯所成之纖維構成，且含有由以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物所成之纖維的纖維製品，於聚酯之玻璃轉移溫度以上且聚酯之玻璃轉移溫度+100°C以下的溫度範圍以芳香族醇或其衍生物之溶液進行處理。

【請求項2】如請求項1之聚酯之回收方法，其中纖維製品係以分散染料予以染色者。

【請求項3】如請求項1之聚酯之回收方法，其中聚酯係聚對苯二甲酸乙二酯。

【請求項4】如請求項1之聚酯之回收方法，其中以胺基甲酸酯基作為構成成分之聚合物係聚醚系聚胺基甲酸酯。

【請求項5】如請求項1之聚酯之回收方法，其中芳香族醇係苯甲醇。

【請求項6】一種再生聚酯之製造方法，其係將藉由如請求項1至5中任一項之回收方法所得之聚酯，以芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯予以解聚合，隨後將該芳香族二羧酸雙(羥基烷基)酯再聚合。