



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 118871497 A

(43) 申请公布日 2024.10.29

(21) 申请号 202380027595.7

(22) 申请日 2023.03.08

(30) 优先权数据

2022-039894 2022.03.15 JP

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2024.09.13

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2023/008940 2023.03.08

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/176649 JA 2023.09.21

(71) 申请人 东丽株式会社

地址 日本

(72) 发明人 渡一平 牧野正孝

(74) 专利代理机构 北京市中咨律师事务所

11247

专利代理师 王磊 段承恩

(51) Int.Cl.

*C08G 63/183* (2006.01)

*B01D 15/00* (2006.01)

*B29B 17/02* (2006.01)

*C08J 11/24* (2006.01)

权利要求书2页 说明书15页

(54) 发明名称

以着色PET布帛作为原料的再生聚酯树脂及  
由着色PET布帛得到酯单体的方法

(57) 摘要

一种再生聚酯树脂,其是以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂,所述再生聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂,且所述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸残基相对于全部酸成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,乙二醇残基相对于全部二醇成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,所述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂满足:(1)二乙二醇含有率为0.1质量%以上且小于0.8质量%,(2)氮原子含有率为0.5质量ppm以上且15.0质量ppm以下,(3)亨特色调:b值为-10.0以上且小于5.0。

1. 一种再生聚酯树脂,其是以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂,  
所述再生聚酯树脂是具有以下(1)~(3)的特征的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂,且所述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸残基相对于全部酸成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,乙二醇残基相对于全部二醇成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,
  - (1) 乙二醇含有率为0.1质量%以上且小于0.8质量%,
  - (2) 氮原子含有率为0.5质量ppm以上且15.0质量ppm以下,
  - (3) 亨特色调:b值为-10.0以上且小于5.0。
2. 根据权利要求1所述的再生聚酯树脂,其具有以下(4)和(5)的特征:
  - (4) 亨特色调:L值为70.0以上且小于85.0,
  - (5) 亨特色调:a值为-2.0以上且2.0以下。
3. 根据权利要求1所述的再生聚酯树脂,其具有以下(6)和(7)的特征:
  - (6) 在280°C下等温保持5分钟,以100°C/分钟以上的速度骤冷至室温后,使用差示扫描量热计,在以16°C/分钟的升温速度从20°C加热至280°C时观察到的升温结晶温度为140°C以上且低于150°C,
  - (7) 在280°C下等温保持5分钟后,在以16°C/分钟的升温速度冷却时观察到的降温结晶温度高于190°C且为205°C以下。
4. 一种聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品,其是使用权利要求1或3所述的再生聚酯树脂而得到的。
5. 一种得到酯单体的方法,其是使用着色PET布帛得到酯单体的方法,所述方法包括以下工序(1)~(3):
  - 工序(1),使加热EG与着色PET布帛接触从而对着色成分进行提取,所述工序(1)包括以下工序(a)和(b):
    - 工序(a),使EG蒸气与着色PET布帛接触,
    - 工序(b),使185°C以上的加热EG与着色PET布帛接触;
  - 工序(2),利用EG将提取着色成分后的PET布帛解聚,制成包含酯单体的EG溶液;
  - 工序(3),对包含酯单体的EG溶液进行纯化从而得到酯单体的纯化工序。
6. 根据权利要求5所述的得到酯单体的方法,其特征在于,对经解聚所得的包含酯单体即BHET的EG溶液进行纯化从而得到纯化BHET的工序仅包括以下工序(A)~(D):
  - 工序(A),从解聚后的包含BHET的EG溶液中除去EG直至EG为0质量%以上且5质量%以下的范围,对BHET进行回收;
  - 工序(B),实施工序(A)中记载的工序后,使回收BHET溶解于85°C以上且100°C以下的水中,进行热过滤;
  - 工序(C),实施工序(B)中记载的工序后,将85°C以上且100°C以下的过滤溶液冷却至30°C以下,使酯单体进行晶析从而回收酯单体;
  - 工序(D),在工序(B)和工序(C)中的任一个工序内,在酯单体溶解于热水中的状态下进行活性炭处理或离子交换处理。
7. 根据权利要求5或6所述的得到酯单体的方法,其特征在于,作为所得到的酯单体中的着色分量,利用分光光度计在450~800nm的范围内观测到的峰面积为20以下。
8. 根据权利要求5或6所述的得到酯单体的方法,其特征在于,利用相对于1质量份PET

布帛为2.0质量份以上且10.0质量份以下的EG将提取着色成分后的PET布帛解聚。

9. 根据权利要求5或6所述的得到酯单体的方法,其特征在于,100质量份着色PET布帛中所含的硫原子量为0.01质量份以上且0.83质量份以下。

## 以着色PET布帛作为原料的再生聚酯树脂及由着色PET布帛得到酯单体的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂及由着色PET布帛得到酯单体的方法,主要涉及以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂。

### 背景技术

[0002] 迄今为止,一直维持着大量生产、大量消耗、大量废弃型的社会系统,但逐渐确认到天然资源的枯竭、伴随着资源采集的自然破坏等对环境的各种不良影响。因此,为了效率良好地利用有限的资源、延续持续性的发展,不可或缺的是构建出再利用、再资源化的循环型社会系统,以尽量抑制废弃物的产生并使所产生的废弃物不对环境带来负荷。

[0003] 为了实现这样的循环型社会系统,需要构建出热再循环、材料再循环、化学再循环这样的再循环系统。其中,能够使废弃物塑料再生至原料单体单位并由所得到的再生单体再生为品质等同的塑料材料的化学再循环技术备受瞩目。

[0004] 对于因廉价且机械特性、干爽感优异而被用于广泛的用途中的聚酯纤维而言,再循环的必要性也在增高,作为化学再循环技术,迄今为止已提出了各种方法。

[0005] 例如,在专利文献1中,提出了下述化学再循环技术:使用着色了的聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)纤维的衣料,进行解聚及作为解聚后的单体的对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(BHET)的蒸发纯化。

[0006] 在专利文献2、3中,提出了下述化学再循环技术:使用由着色聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维构成的布料,进行染料提取、解聚、以及使用了活性炭的过滤纯化。

[0007] 现有技术文献

[0008] 专利文献

[0009] 专利文献1:日本特开2020-176258号公报

[0010] 专利文献2:日本特开2005-330444号公报

[0011] 专利文献3:日本特开2005-255963号公报

### 发明内容

[0012] 发明所要解决的课题

[0013] 然而,在上述专利文献1~3的化学再循环技术中,纤维中的染料的预先提取并不充分。例如,专利文献1存在需要进行实施例所公开的<BHET蒸发纯化工序>这样的高度纯化的课题,专利文献2、3存在需要进行实施例所公开的“蒸馏处理”中的分子蒸馏这样的高度纯化的课题。此外,存在如下课题:即使进行这些高度纯化,最终得到的PET树脂的色调仍劣于由未利用过的原料制造的PET树脂。

[0014] 为了解决上述现有技术的问题,本发明的目的在于提供一种再生聚酯树脂,其在解聚工序之前充分实施着色成分的提取,在解聚后采用活性炭处理、过滤、晶析这样的简易纯化工序,而且,以所得到的色调优异的酯单体(BHET)作为原料,与由未利用过的原料制造

的PET树脂相比,耐热性、干燥性优异并且色调等同。

[0015] 用于解决课题的手段

[0016] 上述课题通过以下[1]~[9]来解决。

[0017] [1]一种再生聚酯树脂,其是以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂,所述再生聚酯树脂是具有以下(1)~(3)的特征的聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂,且所述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸残基相对于全部酸成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,乙二醇残基相对于全部二醇成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下。

[0018] (1)二乙二醇含有率为0.1质量%以上且小于0.8质量%

[0019] (2)氮原子含有率为0.5质量ppm以上且15.0质量ppm以下

[0020] (3)亨特色调:b值为-10.0以上且小于5.0

[0021] [2]根据上述[1]所述的再生聚酯树脂,其具有以下(4)及(5)的特征。

[0022] (4)亨特色调:L值为70.0以上且小于85.0

[0023] (5)亨特色调:a值为-2.0以上且2.0以下

[0024] [3]根据上述[1]所述的再生聚酯树脂,其具有以下(6)及(7)的特征。

[0025] (6)在280°C下等温保持5分钟,以100°C/分钟以上的速度骤冷至室温后,使用差示扫描量热计,在以16°C/分钟的升温速度从20°C加热至280°C时观察到的升温结晶温度为140°C以上且低于150°C

[0026] (7)在280°C下等温保持5分钟后,在以16°C/分钟的升温速度冷却时观察到的降温结晶温度高于190°C且为205°C以下

[0027] [4]一种聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品,其是使用上述[1]或[3]所述的再生聚酯树脂而得到的。

[0028] [5]一种得到酯单体的方法,其是使用着色PET布帛得到酯单体的方法,所述方法包括以下工序(1)~(3):

[0029] 工序(1),使加热EG与着色PET布帛接触从而对着色成分进行提取,所述工序(1)包括以下工序(a)及(b):

[0030] 工序(a),使EG蒸气与着色PET布帛接触,

[0031] 工序(b),使185°C以上的加热EG与着色PET布帛接触;

[0032] 工序(2),利用EG将提取着色成分后的PET布帛解聚,制成包含酯单体的EG溶液;

[0033] 工序(3),对包含酯单体的EG溶液进行纯化从而得到酯单体的纯化工序。

[0034] [6]根据上述[5]所述的得到酯单体的方法,其特征在于,对经解聚所得的包含酯单体(BHET)的EG溶液进行纯化从而得到纯化BHET的工序仅包括以下工序(A)~(D):

[0035] 工序(A),从解聚后的包含BHET的EG溶液中除去EG直至EG为0质量%以上且5质量%以下的范围,对BHET进行回收;

[0036] 工序(B),实施工序(A)中记载的工序后,使回收BHET溶解于85°C以上且100°C以下的热水中,进行热过滤;

[0037] 工序(C),实施工序(B)中记载的工序后,将85°C以上且100°C以下的过滤溶液冷却至30°C以下,使酯单体进行晶析从而回收酯单体;

[0038] 工序(D),在工序(B)及工序(C)中的任一个工序内,在酯单体溶解于热水中的状态下进行活性炭处理或离子交换处理。

[0039] [7]根据上述[5]或[6]所述的得到酯单体的方法,其特征在于,作为所得到的酯单体中的着色分量,利用分光光度计在450~800nm的范围内观测到的峰面积为20以下。

[0040] [8]根据上述[5]或[6]所述的得到酯单体的方法,其特征在于,利用相对于1质量份PET布帛为2.0质量份以上且10.0质量份以下的EG将提取着色成分后的PET布帛解聚。

[0041] [9]根据上述[5]或[6]所述的得到酯单体的方法,其特征在于,100质量份着色PET布帛中所含的硫原子量为0.01质量份以上且0.83质量份以下。

[0042] 发明效果

[0043] 根据本发明,可以提供一种再生聚酯树脂,其以着色PET布帛作为原料,仅通过实施过滤、晶析这样的简易纯化工序即可得到色调优异的酯单体(BHET),通过使该酯单体进行聚合,从而与按照常规方法由未利用过的原料制得的PET树脂相比,耐热性、干燥性优异。

### 具体实施方式

[0044] 以下,对本发明进行详细说明。

[0045] 需要说明的是,在本说明书中,“重量”与“质量”、“重量%”与“质量%”、“重量份”与“质量份”分别作为同义词来对待。

[0046] 另外,在本说明书中,所谓“室温”,是指25°C。

[0047] 本发明的一个实施方式的以着色PET布帛作为原料而得到的再生聚酯树脂为下述再生聚酯树脂,所述再生聚酯树脂是聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂,且所述聚对苯二甲酸乙二醇酯树脂的对苯二甲酸残基相对于全部酸成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,乙二醇残基相对于全部二醇成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下,所述再生聚酯树脂的特征在于,(1)二乙二醇含有率为0.1质量%以上且小于0.8质量%,(2)氮原子含有率为0.5质量ppm以上且15.0质量ppm以下,(3)亨特色调:b值为-10.0以上且小于5.0。

[0048] 在本发明中,以提供廉价且机械特性、干爽感优异的PET纤维原料作为目的。因此,再生聚酯树脂必须由相对于全部酸成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下的对苯二甲酸残基构成,以及,由相对于全部二醇成分为88摩尔%以上且100摩尔%以下的乙二醇残基构成。

[0049] 从为纯度更高的PET纤维的方面考虑,对苯二甲酸残基的构成比例优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为98摩尔%以上,最优选为99.5摩尔%以上。同样地,乙二醇残基的构成比例优选为90摩尔%以上,更优选为95摩尔%以上,进一步优选为98摩尔%以上,最优选为99.5摩尔%以上。

[0050] 本实施方式的再生聚酯树脂中的二乙二醇含有率为0.1质量%以上且小于0.8质量%。二乙二醇含有率越低,则PET树脂越会成为高软化点、高熔点,耐热性越优异,因此,二乙二醇含有率必须小于0.8质量%。从进一步提高耐热性的方面考虑,优选为0.3质量%以下,更优选为0.2质量%以下。另外,二乙二醇是在使BHET缩聚而得到PET树脂的过程中必然会副反应生成的,因此难以使含有率小于0.1质量%。

[0051] 需要说明的是,在由作为未利用过的原料的对苯二甲酸和乙二醇按照常规方法、尤其是以不经由纯化工序的方式制得PET树脂的情况下,难以使二乙二醇含有率小于0.8质量%。

[0052] 本实施方式的再生聚酯树脂中的氮原子含有率为0.5质量ppm以上且15.0质量ppm

以下。氮原子来自作为再循环原料而使用的布帛的着色成分,优选为胺结构、偶氮结构的构成原子。此次发现:尤其是在包含小于0.8质量%的二乙二醇并且包含0.5质量ppm以上的氮原子的情况下,能够改善PET树脂的缺点之一即结晶化速度的迟缓。因此,氮原子含有率必须为0.5质量ppm以上,从进一步提高结晶化速度的方面考虑,优选为2.0质量ppm以上,更优选为5.0质量ppm以上。另一方面,若氮原子含有率变得过剩,则PET树脂的色调恶化,除此之外,在纤维成型时成为缺点而高速纺丝的难度变高,因此,氮原子含有率必须为15.0质量ppm以下,从色调的进一步改善的方面考虑,优选为10.0质量ppm以下。

[0053] 上述氮原子含有率可以使用例如三菱化学制微量氮分析装置ND-100型来测定。

[0054] 本实施方式的再生聚酯树脂的亨特色调:b值为-10.0以上且小于5.0。从抑制在纤维成型后进行编织加工并使用染料进行了染色时布帛的蓝色调比目标色调强的方面考虑,再生聚酯树脂的亨特色调:b值必须为-10.0以上。另外,从抑制在纤维成型后进行编织加工并使用染料进行了染色时布帛的黄色调比目标色调强的方面考虑,再生聚酯树脂的亨特色调:b值必须小于5.0,优选为4.5以下,更优选为4.0以下,进一步优选为3.5以下,最优选为3.0以下。尤其是在纤维制品中,从避免染色成黄色系统以外的颜色的制品呈现黄色调的方面考虑,在容易呈现黄色的再生聚酯中特别重要的是,使亨特色调:b值接近于0。

[0055] 本实施方式的再生聚酯树脂的亨特色调:L值优选为70.0以上且小于85.0。从抑制在纤维成型后进行编织加工并使用染料染色成有彩色时相较于目标色调而言布帛的鲜艳度不足的方面考虑,再生聚酯树脂的亨特色调:L值优选为70.0以上,更优选为73.0以上,进一步优选为75.0以上,特别优选为76.0以上,最优选为77.0以上。另外,在尤其是不添加荧光增白材料等的情况下也能使再生聚酯树脂的亨特色调:L值小于85.0,因此,再生聚酯树脂的亨特色调:L值优选小于85.0。

[0056] 本实施方式的再生聚酯树脂的亨特色调:a值优选为-2.0以上且2.0以下。从抑制在纤维成型后进行编织加工并使用染料进行了染色时布帛的绿色调比目标色调强的方面考虑,再生聚酯树脂的亨特色调:a值优选为-2.0以上,更优选为-1.5以上。另外,从抑制在纤维成型后进行编织加工并使用染料进行了染色时布帛的红色调比目标色调强的方面考虑,再生聚酯树脂的亨特色调:a值优选为2.0以下,更优选为0以下。

[0057] 再生聚酯树脂的亨特色调:L值、a值、b值例如可以将再生聚酯树脂的粒料填充至高度为20mm的石英皿中,使用スガ试验机公司制的色差计SM彩色电脑型号SM-T45,在透射光模式下测定。

[0058] 就本实施方式的再生聚酯树脂而言,在280℃下等温保持5分钟,以100℃/分钟以上的速度骤冷至室温后,使用差示扫描量热计,在以16℃/分钟的升温速度从20℃加热至280℃时观察到的升温结晶温度优选为140℃以上且低于150℃。结晶温度越低,则干燥处理时的结晶化越迅速进行,能够抑制树脂粒料彼此的固着,从上述方面考虑,升温结晶温度优选低于150℃,更优选为147℃以下,进一步优选为145℃以下。另一方面,升温结晶温度为过度低的温度表示树脂中存在过剩量的成为晶核材料的异物,在纤维成型时高速纺丝的难度变高,因此,升温结晶温度优选为140℃以上,更优选为143℃以上。

[0059] 就本实施方式的再生聚酯树脂而言,在280℃下等温保持5分钟后,在以16℃/分钟的升温速度冷却时观察到的降温结晶温度优选高于190℃且为205℃以下。降温结晶温度越高,则在使PET树脂缩聚后将熔融状态的树脂以条片状进行水冷固化并加工成粒料时所产

生的晶体量越多,能够抑制干燥处理时的树脂粒料彼此的固着,从上述方面考虑,降温结晶温度优选高于190°C,更优选为193°C以上。另一方面,降温结晶温度为过度高的温度表示树脂中存在过剩量的成为晶核材料的异物,在纤维成型时高速纺丝的难度变高,因此,降温结晶温度优选为205°C以下,更优选为203°C以下,进一步优选为200°C以下。

[0060] 就本实施方式的再生聚酯树脂而言,在280°C下等温保持5分钟,以100°C/分钟以上的速度骤冷至室温后,使用差示扫描量热计,在以16°C/分钟的升温速度从20°C加热至280°C时观察到的熔点优选为253°C以上且258°C以下。从耐热性的观点考虑,优选的是,包含大量的二乙二醇或者能与PET共聚的二羧酸或二醇成分,而熔点成为253°C以上。另一方面,在高纯度聚对苯二甲酸乙二醇酯中,将熔点设计为258°C以下并不困难,因此,熔点优选为258°C以下。

[0061] 本实施方式的再生聚酯树脂可以根据使用目的而制成含有着色用的颜料、抗氧化剂等树脂添加剂的再生聚酯组合物。例如,可以包含氧化钛粒子作为颜料,通过包含氧化钛粒子,从而在加工成衣料品时,能够赋予防透性。作为抗氧化剂,可以例示例如能廉价地获得的[季戊四醇-四(3-(3,5-二叔丁基-4-羟基苯酚)丙酸酯)](BASF制IR1010(イルガノックス(注册商标)1010))。

[0062] 本实施方式的再生聚酯树脂优选通过熔融成型而制成瓶、膜、纤维等成型加工品来利用。尤其是,通过将所回收的PET布帛再次加工成纤维制品,在消费者中使用后再次回收,从而能够减少聚酯纤维制造中的石油使用量、减少废衣料的焚烧中的环境负荷,因此,可特别优选例示作为纤维制品的利用。但是,只要是成型加工品即可,用途没有限定。

[0063] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂时,作为再循环原料而使用的布帛为着色PET(聚对苯二甲酸乙二醇酯)布帛。着色PET布帛中的着色成分为分散染料、阳离子染料或颜料,优选为分散染料或阳离子染料。

[0064] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂时,作为着色PET布帛中的PET成分,也可以包含除对苯二甲酸以外的二羧酸成分、除乙二醇(EG)以外的二醇成分作为共聚成分。

[0065] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂时,作为除对苯二甲酸以外的二羧酸成分,可以共聚有间苯二甲酸、萘二甲酸、4,4'-二苯基二甲酸、环己烷二甲酸、5-磺酸基间苯二甲酸等二羧酸及其酯形成性衍生物。从可以使用阳离子染料这样的方面考虑,也可以优选使用5-磺酸基间苯二甲酸的二羧酸及其酯形成性衍生物共聚而得到的树脂。

[0066] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂时,在作为着色PET布帛中的PET成分而共聚有5-磺酸基间苯二甲酸的二羧酸及其酯形成性衍生物的情况下,从所得到的再生聚酯树脂的色调优异的方面考虑,其共聚量优选相对于全部二羧酸成分为0.06摩尔%以上且5.0摩尔%以下。作为上限值,从色调更优异的方面考虑,更优选为3.5摩尔%以下,进一步优选为2.0摩尔%以下。

[0067] 在本实施方式中,从所得到的再生聚酯树脂的色调优异的方面考虑,相对于100质量份着色PET布帛,着色PET布帛中的硫原子含量优选为0.01质量份以上且0.83质量份以下,从色调更优异的方面考虑,更优选为0.59质量份以下,进一步优选为0.33质量份以下。着色PET布帛中的硫原子含量可以在将着色布帛以260°C熔融成型为板状后,使用理学电气(株)制荧光X射线分析装置(型号:3270)进行测定。

[0068] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂时,作为着色PET布帛中的除EG以外的二醇成

分,可以共聚有丙二醇、丁二醇、四亚甲基二醇、六亚甲基二醇、二乙二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇、聚丙二醇等二醇化合物及其酯形成性衍生物等。优选EG在全部二醇成分中占80摩尔%以上。

[0069] 作为制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法,从能够提供色调、耐热性、干燥性优异的再生聚酯树脂的方面考虑,可以合适地采用使用着色PET布帛得到酯单体(BHET)的方法,该方法是包括以下工序(1)~(3)的得到酯单体的方法。

[0070] 工序(1),使加热EG与着色PET布帛接触从而对着色成分进行提取,所述工序(1)包括工序(a)及(b):

[0071] 工序(a),使EG蒸气与着色PET布帛接触,

[0072] 工序(b),使185°C以上的加热EG与着色PET布帛接触;

[0073] 工序(2),利用EG将提取着色成分后的PET布帛解聚,制成包含酯单体的EG溶液;

[0074] 工序(3),对包含酯单体的EG溶液进行纯化从而得到酯单体的纯化工序。

[0075] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,从可得到色调优异的BHET及PET树脂这样的方面考虑,在将着色PET布帛解聚而得到酯单体前,优选具有下述工序(1):使加热EG接触从而预先提取着色成分。

[0076] 作为着色成分的预先提取工序,是使加热EG与着色PET布帛接触的工序,使加热EG接触的工序包括:工序(a),使EG蒸气与着色PET布帛接触;以及工序(b),使185°C以上的加热EG与着色PET布帛接触。通过使其与EG蒸气接触,从而着色PET布帛的PET纤维结构缓和,着色成分的提取变得容易。通过进一步使其与185°C以上的加热EG接触,从而从缓和了的PET纤维中提取着色成分。

[0077] 从着色成分的提取容易性的方面考虑,加热EG进一步优选为187°C以上。上限温度没有规定,但从可以在常压下实施这样的观点考虑,优选为198°C以下,更优选为190°C以下。通过应用该提取工序,能容易地将再生聚酯树脂中的氮原子含有率控制在0.5质量ppm以上且15.0质量ppm以下的范围内,除此之外,能容易地将再生聚酯树脂中的亨特色调:b值控制在-10.0以上且小于5.0的范围内。

[0078] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,可以将(a)EG蒸气的接触和(b)与185°C以上的加热EG的接触作为独立的工序而实施,更优选为(a)之后(b)的顺序,但也可以同时实施。作为同时实施的方法,能够使始终纯净的EG与着色PET布帛接触并且还能削减EG使用量的回流方法是合适的。

[0079] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,着色PET布帛的着色成分的提取时间优选为15分钟以上,更优选为30分钟以上,进一步优选为60分钟以上。从防止着色PET布帛的脆化这样的方面考虑,上限时间优选为150分钟以内。关于不同时实施(a)和(b)的情况下的时间分配,(a)与(b)的比率:(a)/(b)优选为1/9~5/5的范围。

[0080] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,具有下述工序(2):利用EG将着色成分提取后的PET布帛解聚,制成包含酯单体的EG溶液。解聚优选相对于1质量份PET布帛添加2.0质量份以上且10.0质量份以下的EG,在常压下,于190°C以上且210°C以下进行1.0小时以上且6.0小时以下。通过进行解聚,能够得到包含酯单体(BHET)的EG溶液。

[0081] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,若使解聚时所添加的EG的量相对于1质量份PET布帛小于2.0质量份,则所得到的BHET的分子量变大,因此,其后实施的纯化工

序中的收率恶化,效率降低。所添加的EG的量进一步优选相对于1质量份PET布帛为2.3质量份以上,更优选为2.5质量份以上。另外,即使添加多于10.0质量份的EG,所得到的效果也等同,因此,从成本方面考虑是不优选的。从成本的观点考虑,进一步优选为8.0质量份以下,更优选为6.0质量份以下。

[0082] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,解聚中的温度优选为190°C以上且210°C以下,从能够缩短解聚时间的方面考虑,更优选于200°C以上实施。另外,从能高效地进行解聚这样的方面考虑,优选在相对于100质量%的BHET为0.5质量%以上且2.0质量%以下的范围内添加氢氧化钠或碳酸钠而进行。

[0083] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,从能够提供色调、耐热性、干燥性优异的再生聚酯树脂的方面考虑,可以合适地采用BEHT纯化法,其中,对经解聚所得的包含酯单体(BHET)的EG溶液进行纯化从而得到纯化BHET的工序仅包括以下工序(A)~(D)。

[0084] 工序(A),从解聚后的包含BHET的EG溶液中除去EG直至EG为0质量份以上且5质量份以下的范围,对BHET进行回收

[0085] 工序(B),实施工序(A)中记载的工序后,使回收BHET溶解于85°C以上且100°C以下的热水中,进行热过滤

[0086] 工序(C),实施工序(B)中记载的工序后,将85°C以上且100°C以下的过滤溶液冷却至30°C以下,使酯单体进行晶析从而回收酯单体

[0087] 工序(D),在工序(B)及工序(C)中的任一个工序内,在酯单体溶解于热水中的状态下进行活性炭处理或离子交换处理

[0088] 需要说明的是,所谓离子交换处理,是指使对象溶液暴露于离子交换膜或离子交换树脂。

[0089] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,优选实施下述工序(工序(A)):从解聚后的BHET中除去EG直至EG为0质量%以上且5质量%以下的范围。若BHET中的EG多于5质量%,则在其后实施的热过滤工序及晶析工序中,收率恶化,因此不优选。

[0090] 作为从解聚后的BHET中除去EG的工序,可以采用以下的任意方法。

[0091] 第一个方法是再沉淀工序,即将经解聚所得的BHET的EG溶液滴加至已调整为20°C以下的水中,得到白浊溶液后,使用过滤器回收包含杂质的BHET。从收率变高这样的方面考虑,水温优选为15°C以下,进一步优选为10°C以下。

[0092] 第二个方法是蒸馏除去工序,即将经解聚所得的EG溶液中所含的EG馏出除去,使其高浓度化。

[0093] 从所得到的再生聚酯树脂的色调、耐热性、干燥性优异的方面考虑,优选采用再沉淀工序。

[0094] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,为了进行着色PET布帛中所含的杂质(以氧化钛为代表的金属化合物、以硅胶为代表的无机化合物等)的除去,优选采用热水溶解工序及热过滤工序(工序(B))。可以向经EG除去工序所得的回收BHET中滴加水,加热至85°C以上且100°C以下,使其从过滤器通过,由此得到BHET溶解了的透明的高温水溶液。

[0095] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,优选具有下述吸附工序:向过滤工序后的透明的高温水溶液中添加活性炭或离子交换膜/离子交换树脂等吸附材料,实施水溶液中的杂质的除去。即,优选具有在酯单体溶解于热水中的状态下进行活性炭处理或离

子交换处理的工序(工序(D))。从能不依赖于着色成分的结构地吸附的方面考虑,更优选为活性炭处理工序。另外,在已知大部分着色成分来自阳离子染料的情况下,也可以合适地采用离子交换处理。

[0096] 在暴露于活性炭等时,可合适地采用向填充有活性炭等的柱中通液或者向溶液中直接添加活性炭等的方法。在采用柱时,例如使2.5% BHET水溶液进行通液的情况下,从提高杂质的除去率的方面考虑,通液时间优选为10分钟以上,优选为30分钟以上,最优选为60分钟以上。另一方面,从不会使BHET收率恶化的方面考虑,通液时间优选为180分钟以内,更优选为120分钟以内,最优选为90分钟以内。

[0097] 另外,在将活性炭等直接添加至溶液中而进行60分钟至90分钟的吸附处理的情况下,添加量优选是在相对于BHET为1质量%以上且65质量%以下的范围内添加。从提高杂质的除去率的方面考虑,活性炭等的添加量更优选为3质量%以上,进一步优选为5质量%以上,最优选为10质量%以上。另外,从抑制在活性炭上的BHET附着量并提高收率的方面考虑,活性炭等的添加量更优选为40质量%以下,进一步优选为30质量%以下,最优选为20质量%以下。实施吸附处理后,通过使其从过滤器通过,能够得到除去了杂质和活性炭等吸附材料的透明的高温水溶液,但根据吸附材料的种类,这并非必须。

[0098] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,优选具有下述晶析工序:对吸附处理后的透明的高温水溶液进行冷却,使酯单体的固体成分析出从而进行固液分离。具体而言,优选具有下述工序(工序(C)):将85°C以上且100°C以下的过滤溶液冷却至30°C以下,使酯单体进行晶析并回收。

[0099] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,优选具有对上述晶析工序前的透明的高温水溶液进行上述活性炭处理或离子交换处理的工序(工序(D))。

[0100] 需要说明的是,进行上述活性炭处理或离子交换处理的工序(工序(D))优选在上述过滤工序(工序(B))及晶析工序(工序(C))中的任一个工序内进行。

[0101] 在制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法中,通过实施上述的纯化工序,能够得到色调优异的高品质酯单体(BHET)。可以按照已知的PET聚合法,在聚合催化剂的存在下使所得到的高品质酯单体聚合,由此制造色调、耐热性、干燥性优异的高品质PET。

[0102] 作为利用制造本实施方式的再生聚酯树脂的方法得到的酯单体中的着色成分量的吸光强度可以使用分光光度计来评价,可以将450~800nm的波长区域内观测到的峰面积设定为20以下。从吸光量少、可得到高品质的BHET及PET树脂这样的方面考虑,进一步优选为15以下,更优选为10以下,特别优选为5以下,最优选为0.5以下。需要说明的是,检测下限值为0.1。

[0103] 在制造本发明的再生聚酯树脂的方法中,使用了分光光度计的吸光强度评价如下所述地进行。关于评价中使用的样品调整,在制成水与六氟异丙醇的混合溶剂(1:4)后,利用该混合溶剂制成BHET为10质量%的溶液,使用分光光度计、例如株式会社日立ハイテクサイエンス制分光光度计U3010,在波长扫描模式下算出450~800nm的吸光强度的积分值。

[0104] 本发明还提供一种聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品,其是使用本实施方式的再生聚酯树脂而得到的。例如,可以将本实施方式的再生聚酯树脂熔融成型而制成纤维,由此提供聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品,该聚对苯二甲酸乙二醇酯成型品可以合适地用于一般衣料用途、运动衣料用途、寝具用途、室内装饰用途。

[0105] 实施例

[0106] 以下示出实施例及比较例,更具体地说明本发明。需要说明的是,本发明不受实施例及比较例的任何限定。

[0107] A. 布帛及BHET的色调分析

[0108] 利用ミノルタ制分光比色计CM-3700d型,以黑色校正板为背景设置试样,测定了色调L\*值及a\*值、b\*值。

[0109] B. 着色成分含量

[0110] 制成水与六氟异丙醇(HFIP)的混合溶剂(1:4),利用该混合溶剂以成为样品浓度:10重量%的溶液的方式进行了调整。在样品难以溶解时,在制成混合溶剂前使其溶解于HFIP中,然后添加水。

[0111] 制成样品溶液后,使用株式会社日立ハイテクサイエンス制分光光度计U3010,在波长扫描模式下测定450~800nm的吸光强度,算出吸光强度的积分值(峰面积)。

[0112] C. 着色布帛中的硫原子含量(S量)分析

[0113] 着色布帛中的硫原子含量是在260°C下将着色布帛熔融成型为板状后,使用理学电气(株)制荧光X射线分析装置(型号:3270)测定的。

[0114] D. 聚酯树脂粒料的色调分析

[0115] 将粒料填充至高度为20mm的石英皿中,使用スガ试验机公司制的色差计SM彩色电脑型号SM-T45,在透射光模式下测定了亨特色调:L值及a值、b值。

[0116] E. 氮原子含量(N原子量)分析

[0117] 再生聚酯树脂中的氮原子含量是使用三菱化学制微量氮分析装置ND-100型而测定的。将试样导入装置内,进行热分析/氧化,利用化学发光法对所生成的一氧化氮进行测定。设定电炉温度:800°C(热分解部分)/900°C(催化剂部分),主要氧流量:300mL/分钟,副氧流量:300mL/分钟,氩流量:400mL/分钟,基于使用吡啶标准液制成的标准曲线而进行了定量。

[0118] F. 二乙二醇(DEG)量分析

[0119] 在再生聚酯树脂中,以2-氨基乙醇作为溶剂,加入作为内标物的1,6-己二醇,在260°C下进行了分解。冷却后,加入甲醇,然后利用酸进行中和,过滤了析出物。利用岛津制作所制气相色谱GC-14B对滤液进行了测定。

[0120] G. 羧基末端基量分析

[0121] 精密称量0.5g再生聚酯树脂,加入40ml邻甲酚,在90°C下溶解,使用0.04N氢氧化钾乙醇溶液进行滴定,由此,以单位为eq/ton的方式算出。重复实施5次相同的操作,羧基末端基量是对其简单平均而得的值的小数点后第1位进行四舍五入后的值。

[0122] H. 特性粘度(IV)分析

[0123] 将再生聚酯树脂溶解于邻氯苯酚溶剂中,调整成浓度为0.5g/dL、0.2g/dL、0.1g/dL的溶液。然后,利用乌氏粘度计测定所得到的浓度C的溶液在25°C下的相对粘度( $\eta_r$ ),将 $(\eta_r - 1)/C$ 相对于C进行了标绘。将所得到的结果外推至浓度0,由此求出特性粘度。

[0124] I. 结晶温度、熔点分析

[0125] 称量约5mg再生聚酯树脂,使用TAインストルメント制差示扫描量热计(DSC)Q2000型,测定了升温结晶温度、降温结晶温度、熔点。对每个试样进行3次测定,将其平均值作为

测定值。

[0126] 需要说明的是,升温结晶温度是在280°C下等温保持5分钟,然后立即将样品取出到已冷却至室温的铁板上,由此以100°C/分钟以上的速度骤冷至室温后,使用上述差示扫描量热计,测定在以16°C/分钟的升温速度从20°C加热至280°C时观察到的温度而得到的。

[0127] 另外,降温结晶温度是在280°C下等温保持5分钟后,测定在以16°C/分钟的升温速度冷却时观察到的温度而得到的。

[0128] J. 干燥性评价

[0129] 将聚酯树脂从熔融状态以直径为0.7mm以上且2.0mm以下的条片状进行骤冷固化,将切割成2.0mm以上且4.0mm以下的高度而得到的圆柱状的再生聚酯树脂粒料1.5g投入至内径为14mm的试验管中。在该状态下,在空气下,在170°C下实施30分钟结晶化处理后,将粒料冷却至室温。冷却后,对试验管加盖橡胶塞,上下剧烈地振动混合5次后,将粒料取出,测量未彼此粘接的未熔接粒料的重量,算出未熔接粒料相对于总重量的重量%。将算出的值为35重量%以上且100重量%以下的粒料的干燥性记为“S”,将算出的值为30重量%以上且小于35重量%的粒料的干燥性记为“A”,将算出的值为0重量%以上且小于30重量%的粒料的干燥性记为“B”。

[0130] K. 共聚聚酯的组成分析

[0131] 聚酯组合物的组成(二羧酸/二醇成分的种类/共聚量)分析可以使用日本电子株式会社制“AL-400”作为核磁共振装置(NMR),使用1,1,1,3,3,3-六氟-2-丙醇-D2(氘代HFIP)作为氘代溶剂,以1mL氘代溶剂中50mg测定样品的样品浓度,设定累积次数为128次从而进行分析。确认了本发明所记载的实施例得到的聚酯均由相对于全部酸成分为95摩尔%以上且100摩尔%以下的对苯二甲酸残基和相对于全部二醇成分为95摩尔%以上且100摩尔%以下的乙二醇残基构成。

[0132] (实施例1)

[0133] 针对包含0.3重量份氧化钛的PET布帛,使用染料:TERASIL BLACK WW-KSN,以6% owf的浓度进行染色(130°C,45分钟),将所得到的黑色PET布帛裁切成1cm见方。向2L的四颈烧瓶中装入1000g的EG,连接了装有15g裁切而得的黑色PET布帛的玻璃管。进一步,在所连接的玻璃管的上部连接了蛇形冷凝管。使EG的设定温度为210°C,开始加热,进行30分钟EG回流,实施了染料的提取。在蛇形冷凝管中回流的液体EG的温度为185°C。

[0134] 对染料提取后的PET布帛进行水洗后干燥,向1L的三颈烧瓶中装入10g,进一步添加55g的EG,进行搅拌,在EG温度为200°C的条件下,实施了5.5小时解聚。

[0135] 若解聚溶液降低至100°C以下,则滴加至已调整为10°C以下的500mL的水中,得到白浊溶液。利用4 $\mu$ 过滤器对所得到的白浊溶液进行过滤,作为固体成分而得到包含杂质的BHET。

[0136] 将所得到的含有杂质的BHET加入95°C的热水中,再次使用1.6 $\mu$ 过滤器实施了过滤。向所得到的透明滤液中,添加相对于含有杂质的BHET为10重量%的大阪ガスケミカルズの活性炭,一边加热一边搅拌,在1小时后,使用1.0 $\mu$ 过滤器将活性炭除去。将所得到的透明滤液冷却至20°C以下,使BHET进行晶析,进行固液分离,作为固体成分而得到纯化BHET。

[0137] 将进行多次上述操作而得到的100g纯化BHET作为原料,在250°C下熔融后,添加四水合乙酸钴和磷酸各0.005重量%、三氧化铋0.03重量%、氧化钛粒子0.3重量%,在290°C

下一边加热搅拌一边将EG减压蒸馏除去,由此聚合得到特性粘度(IV)为0.65的PET。

[0138] (实施例2)

[0139] 使用硫原子量为0.83重量份且包含0.3重量份氧化钛的共聚有磺酸基间苯二甲酸钠(SSIA)的PET布帛,使用染料:Nichilon Black TR200%,以4%owf的浓度进行染色(120°C,60分钟),使染料提取时间为150分钟,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0140] (实施例3)

[0141] 在实施例1中使纯化BHET聚合时,为了提高250°C下的熔融速度而追加添加4.5g的EG,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0142] (实施例4~6)

[0143] 如表1中记载的那样变更了实施例1的脱色工序中的染料提取条件和BHET纯化时的吸附处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0144] (实施例7)

[0145] 降低实施例1中记载的染色浓度而制成灰色生坯,如表1中记载的那样变更了脱色工序中的染料提取条件,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0146] (实施例8)

[0147] 使用硫原子量为0.01重量份且包含0.3重量份氧化钛的共聚有磺酸基间苯二甲酸钠的PET布帛,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0148] (实施例9)

[0149] 使用硫原子量为0.83重量份且包含0.3重量份氧化钛的共聚有磺酸基间苯二甲酸钠的PET布帛,使用染料:Nichilon BlackTR200%,以4%owf的浓度进行染色(120°C,60分钟),使染料提取时间为150分钟,将在纯化处理时使用的吸附材料从活性炭变更成オルガノ株式会社制离子交换树脂AMBERLITE IR120BH,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0150] (比较例1)

[0151] 在实施例1中不实施解聚前的染料提取,在BHET纯化处理时也不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0152] 比较例1中,聚合物的亨特色调b值显示为5以上,色调不适合于纤维用途。

[0153] (比较例2)

[0154] 在实施例1中不对PET布帛进行染色而直接使用,在BHET纯化处理时不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0155] 比较例2中,氮原子含有率小于0.5质量ppm,干燥性差。

[0156] (比较例3)

[0157] 在实施例2中不实施解聚前的染料提取,在BHET纯化处理时也不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例2同样地实施。

[0158] 比较例3中,聚合物的亨特色调b值显示为5以上,色调不适合于纤维用途。

[0159] (比较例4)

[0160] 在实施例2中不对PET布帛进行染色而直接使用,在BHET纯化处理时不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例2同样地实施。

[0161] 比较例4中,氮原子含有率小于0.5质量ppm,干燥性差。

[0162] (比较例5)

[0163] 在实施例1的解聚前的染料提取工序中,将裁切而得的黑色PET布帛装入三颈烧瓶中,在加热至180°C的EG中进行脱色,在BHET纯化处理时不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0164] 比较例5由于变更了脱色方法而使聚合物色调恶化。

[0165] (比较例6)

[0166] 在实施例1的解聚前的染料提取工序中,在装有着色PET布帛的玻璃管上连接馏出管而并非蛇形冷凝管,使EG蒸气从与四颈烧瓶的其他部分连接的蛇形冷凝管回流至烧瓶中,在BHET纯化处理时不实施采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0167] 比较例6由于变更了脱色方法而使聚合物色调恶化。

[0168] (比较例7、8)

[0169] 如表2中记载的那样变更实施例1的染料提取条件,在纯化处理时不进行采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0170] 比较例7、8中,聚合物的亨特色调b值显示为5以上,色调不适合于纤维用途。

[0171] (比较例9)

[0172] 在实施例8的纯化处理时不进行采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例8同样地实施。

[0173] 比较例9中,聚合物的亨特色调b值显示为5以上,色调不适合于纤维用途。

[0174] (比较例10)

[0175] 在实施例2的纯化处理时不进行采用活性炭等吸附材料的处理,除此以外,与实施例2同样地实施。

[0176] 比较例10中,聚合物的亨特色调b值显示为5以上,色调不适合于纤维用途。

[0177] (比较例11)

[0178] 在实施例1中使纯化BHET聚合时,为了提高250°C下的熔融速度而追加添加9.0g的EG,除此以外,与实施例1同样地实施。

[0179] 比较例11中,乙二醇含有率高于0.8重量%,耐热性、干燥性差。

[0180] (比较例12)

[0181] 使用以石油(石脑油)为起源的对苯二甲酸和乙二醇,通过已知的方法,经由酯化反应及缩聚反应而聚合得到特性粘度(IV)为0.65的PET。作为聚合时所使用的添加物,四水合乙酸钴和磷酸各自为0.005重量%,三氧化铋为0.03重量%,氧化钛粒子为0.3重量%。

[0182] 在比较例12中,由对苯二甲酸和乙二醇经由酯化反应而合成了PET,因此,乙二醇含有率高于0.8重量%,耐热性、干燥性差。

[0183] [表1]

[0184]

表1

布帛特征	聚合物种类		实例1	实例2	实例3	实例4	实例5	实例6	实例7	实例8	实例9	比较例1	比较例2
	SSIA量 (mol%)	S量 (重量份)	PE	co-PET	PET	PET	PET	PET	PET	co-PET	co-PET	PET	PET
颜色	颜色	-	黑	黑	黑	黑	黑	黑	灰	黑	黑	黑	白(未染色)
	L*	-	17.5	14.5	17.5	17.5	17.5	17.5	50.5	17.5	14.5	17.5	94.5
	a*	-	0.0	0.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	0.0	3.0
脱色工序	b*	-	-2.0	-1.5	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0	3.0	-2.0	-1.5	-2.0	-12.0
	脱色时间	分钟	30	150	30	60	60	15	15	30	150	0	30
	EG蒸气	-	○	○	○	○	○	○	○	○	○	-	○
B H E T 纯化工序	加热EG温度	°C	185	185	185	185	185	185	185	185	185	-	185
	活性炭添加量	wt%	10	10	10	20	20	20	0	10	0	0	0
	阳离子交换树脂添加量	wt%	0	0	0	0	0	0	0	0	10	0	0
B H E T 特征	L*	-	96.0	95.0	96.0	98.0	97.0	96.5	96.5	95.5	97.5	63.0	94.0
	a*	-	-0.5	-1.0	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	-0.5	5.5	0.5
	b*	-	1.5	2.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	13.0	1.0
聚合物特征	分光光度计峰面积	-	0.5	0.4	0.5	0.2	0.3	0.4	0.4	0.5	0.3	30.0	0.1
	SSIA量	mol%	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
	N原子量	ppm	15.0	15.0	15.0	0.5	5.0	10.0	10.0	15.0	2.0	230.0	0.0
	DEG量	wt%	0.2	0.2	0.7	0.2	0.2	0.2	0.3	0.2	0.3	0.3	0.2
	COOH末端基量	eq/t	14	13	16	14	14	14	14	13	14	14	13
	特性粘度 (IV)	-	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
	升温结晶温度	°C	143	143	149	148	147	145	144	144	144	135	151
	降温结晶温度	°C	203	204	191	191	200	202	203	203	203	208	189
	熔点	°C	255	255	254	255	255	255	255	255	255	255	255
	未熔接率	%	46	45	30	32	37	41	43	43	45	55	29
干燥性评价	-	S	S	A	A	S	S	S	S	S	S	S	B
亨特色调	L	-	75.0	74.0	74.5	77.0	76.0	72.5	73.0	74.5	76.5	41.0	77.5
	a	-	-1.5	-1.5	-1.0	-1.0	-1.0	-1.5	-1.5	-1.0	-1.5	13.0	-1.0
	b	-	4.5	4.5	4.5	3.0	3.5	4.0	4.0	4.5	3.5	21.5	2.5

[0185]

[表2]

[0186]

表2

聚合物种类	比较例3	比较例4	比较例5	比较例6	比较例7	比较例8	比较例9	比较例10	比较例11	比较例12
	SSIA量 (mol%)	5.00	5.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	5.00	PET
S量 (重量份)	0.83	0.83	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.83	0.00	-
颜色	黑	白(未染色)	黑	黑	黑	黑	黑	黑	黑	黑
L*	14.5	93.5	17.5	17.5	17.5	17.5	17.5	14.5	17.5	-
a*	0.5	-1.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.5	0.0	-
b*	-1.5	4.5	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0	-2.0	-1.5	-2.0	-
脱色工序	0	150	30	30	30	60	30	150	30	-
脱色时间	-	0	-	0	0	0	0	0	0	-
EG蒸气	-	0	0	0	0	0	0	0	0	-
加热EC温度	-	185	180	-	185	185	185	185	185	-
活性炭器加量	0	0	0	0	0	0	0	0	10	-
阳离子交换树脂添加量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	-
L*	74.0	97.0	90.0	70.0	93.0	94.0	92.0	91.5	96.0	92.0
a*	-13.5	0.0	1.0	5.0	-2.0	-1.5	-2.0	-1.0	-0.5	-1.0
b*	-2.0	1.5	2.5	15.0	3.0	2.5	3.0	3.5	1.5	1.5
分光光度计峰面积	50.0	0.1	5.0	28.0	3.0	1.5	3.0	3.0	0.5	0.1
SSIA量	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
N原子量	380.0	0.0	40.0	220.0	30.0	20.0	30.0	20.0	15.0	0.0
DEC量	0.3	0.2	0.2	0.3	0.2	0.2	0.2	0.2	0.9	1.0
COOH末端基量	15	14	13	14	15	15	14	13	19	20
特性粘度 (IV)	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65
升温结晶温度	133	152	137	135	137	138	138	139	151	152
降温结晶温度	210	185	210	208	208	206	208	206	188	179
熔点	255	255	255	255	255	255	255	255	252	253
未熔接率	56	28	48	54	47	47	48	48	26	25
干燥性评价	S	B	S	S	S	S	S	S	B	B
L	38.0	77.0	60.5	45.0	67.5	70.0	65.0	63.0	74.5	50.0
a	11.5	-1.5	0.5	12.0	0.0	-1.0	0.0	0.5	-1.0	-1.5
b	17.5	2.0	9.5	20.0	7.0	6.5	7.5	6.0	4.5	1.5

[0187] 以上,参照附图对各种实施方式进行了说明,但自不必说,本发明并不限于所述例子。本领域技术人员显然能在权利要求书所记载的范畴内想到各种变更例或修改例,可

理解它们也当然属于本发明的技术范围内。另外,在不脱离发明主旨的范围内,也可以将上述实施方式中的各构成要素任意组合。

[0188] 需要说明的是,本申请是基于2022年3月15日提出申请的日本专利申请(日本特愿2022-039894)而完成的,其内容作为参考并入本申请中。

[0189] 产业可利用性

[0190] 在本发明中,可得到以所回收的PET布帛作为原料的色调优异的再生聚酯树脂,其是相较于按照常规方法由未利用过的原料制得的PET树脂而言耐热性、干燥性优异的PET树脂,通过将其熔融成型而制成纤维,从而能够合适地用于一般衣料用途、运动衣料用途、寝具用途、室内装饰用途。