



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 120051452 A

(43) 申请公布日 2025. 05. 27

(21) 申请号 202380073390.2

(22) 申请日 2023.10.16

(30) 优先权数据

FR2210881 2022.10.20 FR

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2025.04.16

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/EP2023/078640 2023.10.16

(87) PCT国际申请的公布数据

W02024/083724 FR 2024.04.25

(71) 申请人 IFP 新能源公司

地址 法国吕埃—马迈松

申请人 洁普蓝株式会社

(72) 发明人 G·布兰克 D·奇切 F·法夫尔

D·莱内库格尔勒科克

(74) 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司 72001

专利代理师 段家荣 黄念

(51) Int.Cl.

C07C 67/03 (2006.01)

C07C 67/52 (2006.01)

C07C 69/82 (2006.01)

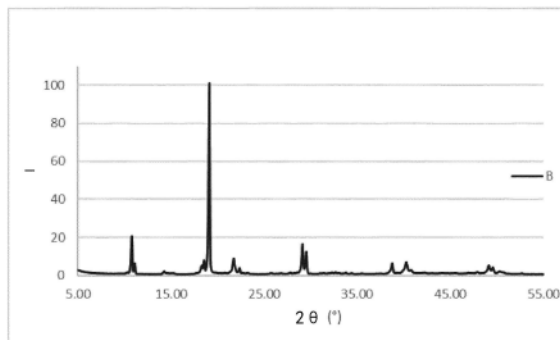
权利要求书2页 说明书9页 附图3页

(54) 发明名称

具有特定晶形的对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯固体

(57) 摘要

本发明涉及一种主要由BHET组成的固体材料,该固体材料具有有特定X射线衍射图的晶形,用于制备其的方法,包含所述材料的组合物,以及所述组合物用于制备聚酯的用途。



1. 一种主要由BHET组成的固体材料,其具有呈现以下X射线衍射图的晶形,其中所述X射线衍射图具有以下 2θ 的平均值和大于或等于5%的相对强度 I_{rel} 的平均值:

表1

$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}
10.85	vw
18.35	vw
19.17	vs
21.76	vw
29.19	w
29.62	vw
38.82	vw
40.34	vw
49.18	vw

其中vs=非常强;s=强;m=中等;mw=中弱;w=弱;vw=非常弱。相对强度 I_{rel} 是参照相对强度标度给出的,其中X射线衍射图的最强线的值被指定为100: $vw < 15$; $15 \leq w < 30$; $30 \leq mw < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq s < 85$; $vs \geq 85$ 。

2. 根据权利要求1所述的材料,其呈现单一晶形。

3. 根据权利要求1所述的材料,其具有呈现由表1的 2θ 值和相对强度值所表示的X射线衍射图的晶形和另一种晶形,所述另一种晶形优选选自BHET的 α 形式、 β 形式、 δ 形式或 γ 形式以及这些晶形的至少两种的组合。

4. 根据前述权利要求中任一项所述的材料,其包含具有所述晶形的BHET,其含量大于或等于90重量%、优选大于或等于95重量%、以优选的方式大于或等于98重量%,所述百分比是相对于干材料的总重量计给出的。

5. 根据前述权利要求中任一项所述的材料,其为针状形式。

6. 一种包含根据前述权利要求中任一项所述的材料的固体或液体组合物。

7. 根据权利要求6所述的组合物,其附加地包含溶剂,优选水性溶剂、醇溶剂,例如甲醇、或二醇、或者二醇单醚或二醚,优选的溶剂是水。

8. 根据权利要求6或7所述的固体组合物,其附加地包含溶剂,并且优选其含量按重量计小于或等于20重量%、优选小于或等于15重量%。

9. 根据权利要求6至8中任一项所述的组合物,其能够通过处理聚酯原料的方法获得,所述聚酯原料优选包含PET,所述方法包括通过在乙二醇存在下糖酵解进行解聚的阶段,并且优选随后进行至少一个纯化和/或分离阶段,例如包括结晶BHET,特别是从水中结晶BHET的阶段。

10. 一种用于制备根据权利要求6至9中任一项所述的组合物的方法,其包括:

- 聚酯原料的解聚阶段,所述聚酯原料优选包含PET,采用通过在乙二醇存在下糖酵解的解聚或通过在甲醇存在下甲醇分解的解聚,优选通过在乙二醇存在下糖酵解的解聚;然后

-至少一个纯化阶段,优选包括从水、从乙二醇或从二醇单醚或二醚,优选从水中结晶的阶段。

11.根据权利要求6至9中任一项的组合物用于制备聚酯、优选PET的用途。

具有特定晶形的对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯固体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种主要由对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(BHET)组成的固体材料,该固体材料呈现一种新型晶形。这种晶形使得可以有利地获得固体材料的针状形态,从而有利于其干燥。本发明还涉及一种包含所述固体材料的组合物,以及该组合物用于生产对苯二甲酸酯聚酯,例如聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的用途。

背景技术

[0002] 对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(BHET)是对苯二甲酸酯聚酯的单体,并且特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的单体。

[0003] BHET可以通过对苯二甲酸与乙二醇的直接酯化或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇之间的酯交换而获得,这些方法照惯例对应于常规PET生产工艺的第一反应阶段。BHET也可以通过在乙二醇存在下对聚酯,特别是聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)进行解聚而获得。这被称为聚酯,特别是PET的化学回收,因为聚酯废料,特别是PET废料经过化学处理(解聚)以获得单体化合物,该单体化合物随后被重复用于再次生产聚酯,特别是PET,并且更特别是r-PET。

[0004] 例如,专利申请FR 3 053 691描述了一种通过在乙二醇存在下糖酵解对包含特别是0.1重量%至10重量%颜料的聚酯原料进行解聚的方法。经过特定的分离和纯化阶段后获得的对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(BHET)单体流出物可以进料至聚合阶段以生产PET。专利JP3715812描述了从PET生产精制BHET,所获得的BHET可以用作塑料生产工艺中的起始材料。

[0005] 尽管它们公开了通过糖酵解对PET进行解聚而产生的单体产物(特别是BHET)的聚合,但是所引用的文献并未给出关于由PET解聚而产生的中间体的品质的任何信息,也没有给出关于基于BHET的中间体的纯化阶段(特别是洗涤和干燥阶段)的难度的任何信息。

[0006] 事实上,已知BHET晶体的干燥存在问题。例如,据专利US 3668235解释,固体BHET的干燥时间很长,这会影响BHET的品质,特别是出现变色和晶体聚集的趋势。

[0007] 为了有利于干燥,并且因此限制产品的降解,重要的是减少干燥的操作时间。滤饼在离开过滤后的残留水分水平构成滤饼干燥容易性的良好指标,因为随着要去除的水量的减少,干燥将变得更容易。

[0008] 本领域技术人员已知的用于降低固体材料饼的水含量的技术是使用离心干燥机进行液/固分离,这实现使残余水分水平比简单过滤低2至3倍,残余水分水平对应于毛细力和离心力之间的平衡(参见M.Robatet等人,Centrifugation:Généralités,Théories [Centrifugation:General Points and Theories],Techniques de l'Ingénieur,A5550 V1,1989,10-17)。

[0009] 专利申请W0 2021/032826表明,由过滤产生的BHET晶体饼的水分水平通常为20-50重量%。随后该文献提出了对BHET晶体进行造粒以有利于固体的干燥,依靠颗粒的孔隙率来促进物质和热的传递。

[0010] 此外,已知固体材料晶体的针型形态使得可以在过滤性方面获得优于其它形态(例如片状(platelet)形态)的性能品质(参见D.Bourcier等人,“Influence of Particle Size and Shape Properties on Cake Resistance and Compressibility during Pressure Filtration”,Chemical Engineering Science,2016,144,176-187)。

[0011] 专利JP 5189266证实了BHET的针型形态对BHET品质的影响,并且特别是对结晶和固/液分离后获得的固体BHET的残留溶剂含量的影响。但是,该文献没有给出关于所获得的BHET的晶形的信息。

[0012] Miyake的论文(A.Miyake,“Polymorphism of Bis- β -Hydroxyethyl Terephthalate”,Bulletin of the Chemical Society of Japan,1957,30(4),361-363)公开了BHET的四种晶形: α 晶形(其看起来是最稳定的)以及 β 、 γ 和 δ 形式。但是,该论文没有给出关于它们的宏观形态和它们的性质(特别是过滤性和/或干燥容易性)的指示。根据Alvarez-Castillo的论文(A.Alvarez-Castillo等人,“Studies on the Crystallization of Polyethylene Terphthalate Oligomer”,Journal of Materials Science Letters,14,1995,139-141),看起来BHET的 α 晶形可以赋予BHET晶体针型形态。

[0013] 本发明目标在于高品质的BHET,并且特别是具有尽可能低水分和/或残留溶剂含量的BHET晶体。因此,令人惊讶地,发明人已经发现了一种BHET的新型晶形,其必然导致针状形态,并且因此改善了BHET晶体的过滤性和干燥的性质。

发明内容

[0014] 本发明的主题是主要由BHET组成的固体材料,其具有呈现以下X射线衍射图的晶形,该X射线衍射图具有以下 2θ 的平均值和大于或等于5%的相对强度 I_{rel} 的平均值:

[0015] 表1

$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}
10.85	vw
18.35	vw
19.17	vs
21.76	vw
29.19	w
29.62	vw
38.82	vw
40.34	vw
49.18	vw

[0017] 其中vs=非常强;s=强;m=中等;mw=中弱;w=弱;vw=非常弱。相对强度 I_{rel} 是参照相对强度标度给出的,其中X射线衍射图的最强线的值被指定为100:vw<15;15 $\leq$ w<30;30 $\leq$ mw<50;50 $\leq$ m<65;65 $\leq$ s<85;vs $\geq$ 85。

[0018] 本发明的优点在于特定晶形有利于BHET的过滤性和干燥这一事实。这是因为与其它晶形相比根据本发明的固体材料在离开过滤后呈现降低的残留水分水平,并且因此更容易干燥。此外,根据本发明的固体BHET材料的晶形具有重复结构,这诱导晶体的针状形态,这使得能够获得更好的过滤性和改善的晶体洗涤。

[0019] 此外,本发明的另一个优点在于BHET的特定晶形是稳定的,特别是热稳定的这一事实。

[0020] 本发明的另一个优点在于固体BHET材料和包含该固体BHET材料的组合物的来源,因为其既可以通过由对苯二甲酸或对苯二甲酸二甲酯与乙二醇直接合成BHET获得,也可以有利地源自近年来由国家和国际组织为对抗塑料污染而建立的塑料回收循环。这是因为本发明的固体BHET材料和含有该固体BHET材料的组合物可以非常有利地在二醇存在下通过糖醇解对聚酯(如PET)进行解聚的工艺结束时获得,所述工艺包括纯化阶段,特别是BHET结晶阶段。由这些解聚工艺产生的BHET被称为r-BHET,并且由r-BHET聚合制备的PET被称为r-PET(与原生树脂或由新鲜乙二醇和对苯二甲酸直接聚合产生的PET相反)。因此,本发明有助于对抗塑料污染。

[0021] 因此,本发明还涉及包含固体BHET材料的组合物用于制备聚酯、优选PET的用途。

附图说明

[0022] 图1表示通过光学显微镜观察到的实施例1的固体A的图像。

[0023] 图2表示通过光学显微镜观察到的实施例1的固体B的图像。

[0024] 图3表示实施例1的固体A获得的XRD图。

[0025] 图4表示实施例1的固体B的XRD图。

[0026] 图5表示实施例1的固体C的XRD图。

[0027] 图6表示实施例1的固体D的XRD图。

具体实施方式

[0028] 根据本发明,术语“对苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯”和“BHET”表示同一化合物且可互换。同样,术语“间苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯”和“BHEI”表示同一化合物且可互换。术语“2-(2-羟基乙氧基)乙基2-羟基乙基对苯二甲酸酯”和“deg-BHET”表示同一化合物,并且它们本身也可互换。

[0029] 根据本发明,术语“聚酯”表示有利地饱和的热塑性聚合物(与热固性聚酯相反),其具有二醇二酯作为基本重复单元,并且更特别地至少具有对苯二甲酸亚烷基酯单元。聚合物链还可以包含间苯二甲酸亚烷基酯和/或对苯二甲酸二烷基酯单元。因此,根据本发明,术语“聚酯”用于表示聚(对苯二甲酸亚烷基酯)(或聚对苯二甲酸亚烷基酯)。根据本发明的聚酯可以例如是聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(或聚对苯二甲酸乙二醇酯,PET)、聚(对苯二甲酸丁二醇酯)(或聚对苯二甲酸丁二醇酯,PBT)或聚(对苯二甲酸丙二醇酯)(或聚对苯二甲酸丙二醇酯,PTT)。根据本发明的聚酯还可以在其主聚合物链上包含其它单元,如乙烯基或多元醇单元,这取决于聚合物所需的最终性质和取决于目标应用。根据本发明,优选的聚酯是聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚(对苯二甲酸乙二醇酯),也简称为PET。

[0030] 根据本发明,术语“二醇(diols)”和“二元醇(glycols)”的使用没有区别,并且它们对应于包含2个羟基-OH基团的化合物,并且优选包含2至12个碳原子,优选2至4个碳原子。优选的二醇是乙二醇,也称为单乙二醇或MEG。

[0031] 晶体是其中原子、离子或分子通过周期性重复结构排列在三维空间中的固体。晶形对应于这种重复结构的描述。固体可以以不同的晶形存在:这则被称为多晶形现象

(polymorphism)。在结晶过程中,一种形式而不是另一种形式的产生由溶剂的选择和/或结晶过程的实施方式导向。每种形式通常通过X射线衍射法(XRD)来表征。通过XRD获得的衍射图的峰组,特别是它们的位置以及优选地它们的强度,表征了晶形。在BHET的情况下,已知四种晶形: α 、 β 、 γ 和 δ 形式(参见A.Miyake,“Polymorphism of Bis- β -Hydroxyethyl Terephthalate”,Bulletin of the Chemical Society of Japan,1957,30(4),361-363)。

[0032] 根据本发明,表述“…至…”和“在…和…之间”是等效的,并且意味着间隔的限制值包含在所描述的值的范围内。如果不是这种情况并且如果限制值不包含在所述范围内,则本发明将提供此类信息。

[0033] 在本发明的含义内,给定阶段的各种参数范围(如压力范围和温度范围)可以单独使用或组合使用。例如,在本发明的上下文中,优选的压力值范围可以与更优选的温度值范围组合。

[0034] 随后,可以描述本发明的特定实施方案。当这在技术上可行时,这些实施方案可以单独实施或相互组合实施,而不受组合限制。

[0035] 根据本发明,压力是绝对压力并且以MPa为单位给出。

[0036] 因此,本发明涉及一种主要由BHET组成的固体材料,其优选包含大于或等于50重量%、优选大于或等于70重量%、优选大于或等于90重量%、非常优选大于或等于95重量%、以优选的方式大于或等于98重量%、实际上甚至大于或等于99重量%的含量的BHET(百分比是相对于干物质的总重量计,也就是说没有水分或例如在制备此类固体的过程期间以及特别是在结晶阶段期间使用的其它溶剂,如乙二醇或甲醇或者二醇醚),其具有呈现X射线衍射图(或XRD图)的晶形,该X射线衍射图具有以下 2θ 的平均值和大于或等于5%的相对强度 I_{rel} 的平均值:

[0037] 表1

[0038]	$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}
	10.85	vw
	18.35	vw
	19.17	vs
	21.76	vw
	29.19	w
	29.62	vw
	38.82	vw
	40.34	vw
	49.18	vw

[0039] 其中vs=非常强;s=强;m=中等;mw=中弱;w=弱;vw=非常弱。相对强度 I_{rel} 是参照相对强度标度给出的,其中X射线衍射图的最强线的值被指定为100: $vw < 15$; $15 \leq w < 30$; $30 \leq mw < 50$; $50 \leq m < 65$; $65 \leq s < 85$; $vs \geq 85$ 。

[0040] 在本说明书的后续部分中,根据本发明主要由BHET组成的固体材料也可以称为BHET材料或固体BHET。

[0041] 根据本发明的一个特定实施方案,主要由具有表1中呈现的XRD图的晶形的BHET组成的固体材料呈现单一晶形。换言之,它仅呈现具有表1中给出的 2θ 的平均值和相对强度的

平均值的X射线衍射图的晶形。优选地,具有表1中呈现的XRD图的单一晶形的BHET材料不具有无定形形式。

[0042] 根据本发明的另一特定实施方案,固体材料主要由BHET组成,其呈现具有由表1中2 θ 值和大于或等于5%的相对强度值表示的X射线衍射图的晶形,和优选选自BHET的 α 形式、 β 形式、 δ 形式或 γ 形式以及这些晶形中的至少两种的组合物BHET的另一种晶形。BHET的 α 、 β 、 δ 和 γ 形式的XRD图如图1所示,并且由Miyake组确定(A.Miyake, "Polymorphism of Bis- β -Hydroxyethyl Terephthalate", Bulletin of the Chemical Society of Japan, 1957, 30 (4), 361-363)。根据本发明的该特定实施方案, BHET材料还可以具有无定形形式。优选地,该特定实施方案的BHET材料不包含无定形形式。

[0043] 根据本发明,对BHET材料实施的X射线衍射(XRD)分析使得可以确认BHET晶形的存在。根据本发明,固体BHET材料具有的X射线衍射图至少包括表1中列出的线。优选地, X射线衍射图不含有除表1中列出的线以外的其它显著强度的线(也就是说,强度大于或等于XRD图的最强线强度的5%)。对于本领域技术人员而言, XRD图上的基本特征是峰的位置(2 θ 值);给出的相对强度通常用于提供信息。

[0044] X射线衍射图(或XRD图)是通过使用常规粉末法,使用铜 $K\alpha_1$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) 辐射,借助衍射仪进行放射性结晶学分析而获得的。衍射峰(或线)的位置由角度2 θ 表示。通常接受分配给2 θ 测量的绝对误差 Δ (2 θ) 等于 $\pm 0.1^\circ$ 。分配给每个 d_{hkl} 值的相对强度 I_{rel} 是根据相应衍射峰(或线)的高度测量的。根据本发明,主要包含BHET的固体材料的X射线衍射图至少包括表1中给出的线。

[0045] 非常有利地,根据本发明的固体材料是针的形式。

[0046] 本发明还涉及一种包含根据本发明的BHET材料的组合物。优选地,包含根据本发明的BHET材料的组合物为固体形式或液体形式(也就是说,宏观上为液体形式的组合物,例如呈液体形式组合物的悬浮液或浆液),并且更特别地为固体形式、浆液形式或根据本发明的BHET材料的固体颗粒悬浮在溶剂中的悬浮液形式。因此,包含根据本发明的BHET材料的组合物可以为固体或液体(悬浮液或浆液)形式,并且附加地包含溶剂,所述溶剂优选选自水性溶剂,特别是水、醇溶剂,例如甲醇或二醇,如乙二醇,或由二醇单醚或二醚(glycol mono-or diether)组成的溶剂;优选地,该溶剂为水。

[0047] 根据本发明的一个特定实施方案,包含根据本发明的BHET材料的组合物为固体组合物并且附加地包含溶剂,所述溶剂的含量优选小于或等于20重量%、优选小于或等于15重量%、优选小于或等于10.0重量%、并且更特别地小于或等于5.0重量%、实际上甚至小于或等于1.0重量%。

[0048] 根据本发明的另一特定实施方案,包含根据本发明的BHET材料的组合物为液体形式的组合物,更特别地为浆料或悬浮液类型的组合物,其包含溶剂和根据本发明的BHET材料的固体颗粒,相对于所述组合物的总重量计,根据本发明的固体材料优选为1重量%至75重量%、优选为5重量%至45重量%、以优选的方式为15重量%至35重量%。

[0049] 有利地,根据本发明的组合物能够通过处理聚酯原料(优选包含PET)的方法获得,优选通过该方法获得,该方法包括聚酯原料(特别是其所含PET)的解聚阶段,并且优选随后是至少一个分离-纯化阶段。解聚阶段可以采用通过在乙二醇存在下糖酵解的解聚或通过在甲醇存在下甲醇分解的解聚。在后一种情况下,则需要在乙二醇存在下进行附加的酯交

换阶段。优选地,解聚阶段采用通过在乙二醇存在下糖醇解的解聚。处理聚酯原料(优选包含PET)的方法例如可以包括作为聚酯原料解聚所获得的流出物的纯化阶段,特别是从水、从乙二醇或从二醇单醚或二醚,优选从水中结晶BHET的阶段。

[0050] 根据本发明的一个特定实施方案,根据本发明的组合物可以附加地包含间苯二甲酸双(2-羟基乙基)酯(BHEI),优选其摩尔量使得存在于组合物中的BHEI的摩尔数相对于BHET和BHEI的组分的摩尔数的摩尔比($\text{BHEI}/[\text{BHET}+\text{BHEI}]$)小于或等于10.0摩尔%、优选小于或等于5.0摩尔%、优选小于或等于1.0摩尔%、并且以优选的方式小于或等于0.5摩尔%。此外,如果组合物包含BHEI,则($\text{BHEI}/[\text{BHET}+\text{BHEI}]$)摩尔比大于或等于0.001摩尔%、优选大于或等于0.01摩尔%、优选大于或等于0.05摩尔%。

[0051] 根据本发明的另一特定实施方案,根据本发明的基于BHET的组合物可以附加地包含2-(2-羟基乙氧基)乙基2-羟基乙基对苯二甲酸酯(deg-BHET),优选其摩尔量使得存在于组合物中的deg-BHET的摩尔数相对于BHET和deg-BHET的组分的摩尔数的摩尔比($\text{deg-BHET}/[\text{BHET}+\text{deg-BHET}]$)小于或等于10.0摩尔%、优选小于或等于5.0摩尔%、优选小于或等于1.0摩尔%。此外,如果该组合物包含deg-BHET,则($\text{deg-BHET}/[\text{BHET}+\text{deg-BHET}]$)摩尔比大于或等于0.001摩尔%、优选大于或等于0.05摩尔%、优选大于或等于0.10摩尔%、以优选的方式大于或等于0.50摩尔%。

[0052] 可能发现本发明的一个或另一个或这两个特定实施方案是包括解聚阶段的聚酯原料处理过程结束时获得的产物的案例。

[0053] 因此,本发明涉及一种用于制备根据本发明的组合物的方法,该方法包括:

[0054] - 聚酯原料的解聚阶段,所述聚酯原料优选包含PET,采用通过在乙二醇存在下糖醇解的解聚或通过在甲醇存在下甲醇分解的解聚,优选通过在乙二醇存在下糖醇解的解聚;然后

[0055] - 至少一个纯化阶段,优选包括从水、从乙二醇或从二醇单醚或二醚,优选从水中结晶的阶段。

[0056] 非常有利地,该制备方法包括专利FR 3 053 691中描述的解聚方法、由专利FR 3 053 691中描述的解聚方法组成,其脱色阶段包括吸附阶段,并且可以附加地包括通过从水、从乙二醇或从二醇单醚或二醚,优选从水中结晶BHET来纯化的阶段。

[0057] 根据本发明的BHET材料具有特定晶形,其XRD图如表1中所示,有利地使得含有该BHET材料的根据本发明组合物可以进行过滤和干燥,并且该组合物是在这种制备方法结束时获得的。随着这些过滤和干燥阶段的便利化,因此在此类阶段结束时获得的根据本发明的固体有利地包含减少的残留溶剂含量,特别是减少的残留水分含量,这使得可以在聚合阶段中使用它,而无需在能源方面花费高昂的附加处理。

[0058] 根据本发明包含BHET材料的组合物非常有利地使得可以在聚合之后获得聚酯,优选PET,并且特别是r-PET,其呈现浅色,实际上甚至无色的着色。

[0059] 因此,本发明还涉及根据本发明的组合物的用途,该组合物任选地与至少一种二羧酸和/或至少一种二醇混合以制备聚酯,优选PET。所述二羧酸优选选自对苯二甲酸和间苯二甲酸,所述二醇优选选自乙二醇、二乙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇或它们的混合物,优选的二醇是乙二醇。

[0060] 因此,本发明还涉及一种用于生产聚酯的方法,该方法包括以下阶段、优选由以下

阶段组成:

[0061] a) 酯化原料的阶段,所述原料至少包含根据本发明的组合物,并且任选地包含至少一种二羧酸和/或至少一种二醇,所述二羧酸优选选自对苯二甲酸和间苯二甲酸,所述二醇优选选自乙二醇、二乙二醇、丁二醇、环己烷二甲醇、新戊二醇或它们的混合物,优选的二醇是乙二醇,然后

[0062] b) 缩聚阶段。

[0063] 有利地,阶段a) 在150至350°C、优选200至300°C、以优选的方式在250至285°C的温度下实施。优选地,阶段a) 在0.05至1.0MPa、优选0.1至0.5MPa的压力下实施。非常有利地,阶段a) 以0.5至10.0小时、优选1.0至6.0小时的停留时间实施,停留时间在此定义为阶段a) 中使用的反应器的反应体积与从所述反应器离开的液体料流的体积流速之比。

[0064] 可以任选地在步骤a) 中引入聚合催化剂,该聚合催化剂优选基于锑、钛、锆、铝、乙酸锌、乙酸钙和/或乙酸锰。

[0065] 在步骤a) 中实施的反应生成二醇化合物,该二醇化合物有利地在阶段a) 期间分离,例如通过提取、蒸馏和/或吸附。也可以形成水。然后形成的水本身也有利地在阶段a) 期间分离。

[0066] 有利地,根据本发明的聚酯生产方法包括在阶段a) 结束时的缩聚阶段b)。阶段b) 可以有利的地采用一个或多个、优选一个或两个缩聚子阶段,例如至少一个、优选一个液相或熔融相缩聚子阶段,任选地随后采用至少一个、优选一个固相缩聚子阶段。

[0067] 非常有利地,缩聚阶段b) 采用至少一个聚合区段、优选一个或两个聚合区段,其有利地在液相或熔融相中运行,所述聚合区段在大于实施阶段a) 的温度的温度下,优选在190至400°C、优选220至350°C、以优选的方式在265至300°C的温度下,优选在0.01至100.00kPa、优选0.05至10.00kPa的压力下,并且以优选的方式以0.1至5.0小时、优选0.5至4小时、优选1.0至3.0小时的停留时间使用。阶段b) 的聚合区段中的停留时间定义为所述聚合区段中采用的反应器的反应体积与从所述反应器离开的包含所产生的聚酯的液体料流的体积流速之比。

[0068] 聚合反应可以任选地在位于聚合区段下游的固相缩聚区段中继续进行,并且在固相中运行,该聚合反应优选在190至250°C、优选200至230°C的温度(特别是产物温度)下进行,这取决于该运行是以连续模式还是以间歇模式实施。缩聚区段可以优选在惰性气氛下运行,例如在氮气料流下、在接近大气压的压力下或在真空下(特别是在0.01至100kPa、实际上甚至在0.01至10kPa的压力下)运行。停留时间(定义为在其期间产物在所述缩聚区段中经受缩聚条件的时间)为5至20小时、优选10至16小时。所述缩聚区段的前面可以有利的地是结晶区段,因此结晶区段位于聚合区段和缩聚区段之间,在结晶区段中,聚合区段末端所形成的聚酯有利地结晶,所述结晶区段可以在优选110至210°C的温度下和优选0.5至6小时的停留时间(定义为在其期间产物在所述区段中经受结晶条件的时间)运行。

[0069] 阶段b) 优选在聚合催化剂,特别是基于锑、钛、锆、铝、乙酸锌、乙酸钙和/或乙酸锰的聚合催化剂的存在下实施。

[0070] 可以在缩聚阶段b) 中引入添加剂。在阶段b) 中任选地引入的添加剂例如可以是:用于抑制醚化副反应的试剂,如,例如胺类(正丁胺、二异丙胺或三乙胺)、氢氧化钠或有机氢氧化物或碳酸锂、稳定剂,如亚磷酸盐或磷酸盐,以及用于减少降解产物(如乙醛)的量的

聚酰胺类型的化合物。

[0071] 以下附图和实施例用于说明本发明,而不限制其范围。

[0072] 实施例

[0073] 实施例1:固体

[0074] 在通过糖酵解对PET废料进行解聚并通过从水中结晶进行纯化(温度逐渐从60°C降至20°C)的工艺结束时,获得两种固体,固体A和固体B,过滤后回收。回收的固体A和B相对于其干固体重量计至少包含98.5重量%的BHET。随后将固体B的一部分在30°C的烘箱中干燥15小时以获得固体C。随后将固体C的一部分置于60°C下15小时以获得固体D。

[0075] 通过光学显微镜观察固体A和B。图1和图2中分别显示了固体A和B的这些观察的照片。

[0076] 固体A具有片型形态(图1)。

[0077] 固体B具有针型形态(图2)。

[0078] 固体A、B、C和D的XRD图是使用传统粉末法,使用铜 $K\alpha_1$ ($\lambda=1.5406\text{\AA}$)辐射,借助衍射仪进行放射性结晶学分析来测定的。衍射峰(或线)的位置由角度 2θ 表示,以绝对误差 $\Delta(2\theta)$ 等于 $\pm 0.1^\circ$ 测量。相对强度 I_{rel} 是由相应衍射峰(或线)的高度测量的。固体A、B、C和D的XRD图分别显示在图3、4、5和6中,并呈现在下表2中。

[0079] 表2

[0080]

固体A		固体B		固体C		固体D	
$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}	$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}	$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}	$2\theta(^{\circ})$	I_{rel}
6.65	vw	10.80	w	10.87	vw	10.90	w
6.92	vs	11.13	vw			11.20	vw
13.87	vw					14.31	vw
23.37	vw	18.29	vw	18.39	vw	18.39	vw
35.16	vw	18.55	vw			18.62	vw
		19.12	vs	19.19	vs	19.19	vs
		21.73	vw	21.79	vw	21.79	vw
		29.15	w	29.21	w	29.21	s
		29.55	vw	29.65	vw	29.65	vw
		38.77	vw	38.84	vw	38.84	vw
		40.28	vw	40.38	vw	40.38	vw
		49.13	vw	49.20	vw	49.20	vw

[0081] 其中vs=非常强;s=强;m=中等;mw=中弱;w=弱;vw=非常弱。相对强度 I_{rel} 是参照相对强度标度给出的,其中X射线衍射图的最强线的值被指定为100: $vw<15$; $15\leq w<30$; $30\leq mw<50$; $50\leq m<65$; $65\leq s<85$; $vs\geq 85$ 。

[0082] 固体A对应于 α 形式。

[0083] 固体B、C和D对应于根据本发明的晶形。从XRD图可以看出,根据本发明的晶形是稳定的,因为固体C(在30°C下干燥固体15小时)和D(在30°C下干燥固体15小时,且然后在60°C下干燥固体15小时)的XRD图相对于固体B没有改变或仅略有改变。

[0084] 实施例2:固体E(不根据本发明)和固体F(根据本发明)的离心纺丝

[0085] 通过分别将温度从60°C逐渐降低至20°C 4小时和6小时,使在水中的BHET溶液结晶而获得固体E和F,并且在过滤后回收固体E和F,相对于其干固体重量计,至少包含98.5重量%的BHET。根据与如实施例1中详细描述的不同方法,在光学显微镜下观察它们并确定它们的XRD图。

[0086] 固体E具有片型形态,并呈现 α 晶形(crystallographic form)。

[0087] 固体F具有针型形态,并呈现根据本发明的晶形。

[0088] 使固体E和F各自经历用水洗涤,使得每种混合物均为20重量%固体在80重量%水中的悬浮液,然后在20°C下通过离心纺丝进行固液分离。

[0089] 洗涤后每个固体的残留水含量是通过在40°C下、在真空下、在烘箱中干燥15小时后固体的重量损失来确定的。

[0090] 表3中呈现了两种固体E和F所获得的结果。

[0091] 表3

[0092]

	固体E	固体F
BHET含量(%)	98.5	98.5
晶形	α	根据本发明
离心纺丝后残留水分含量(%)	26	10

[0093] 结果表明,具有根据本发明的晶形并呈现针型形式的固体F使得能够实现残留水分含量(10%),这比具有 α 晶形并呈现片型形式的固体E所实现的残留水分含量低。因此,与固体F相比,固体F将更容易干燥,因为需要去除的水较少。

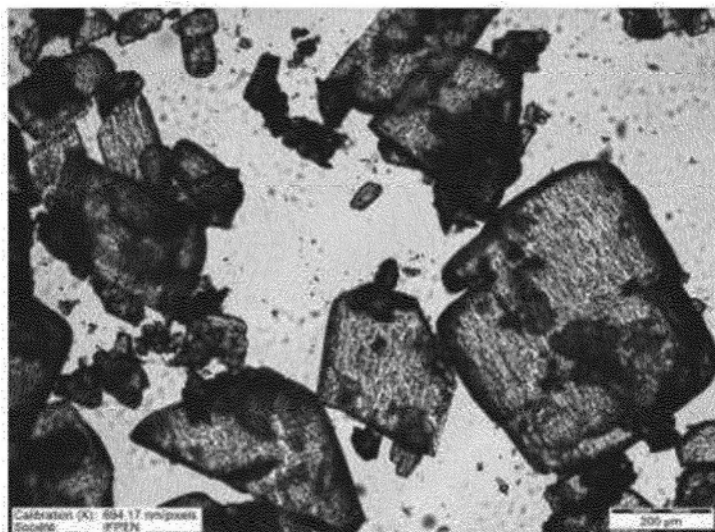


图1

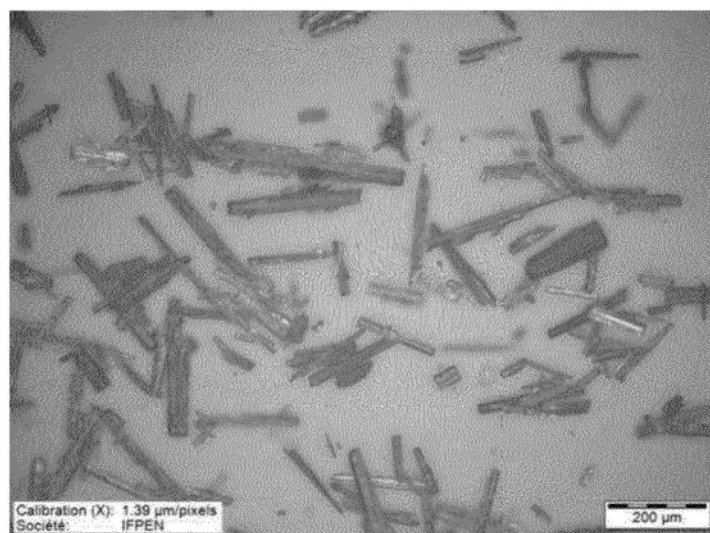


图2

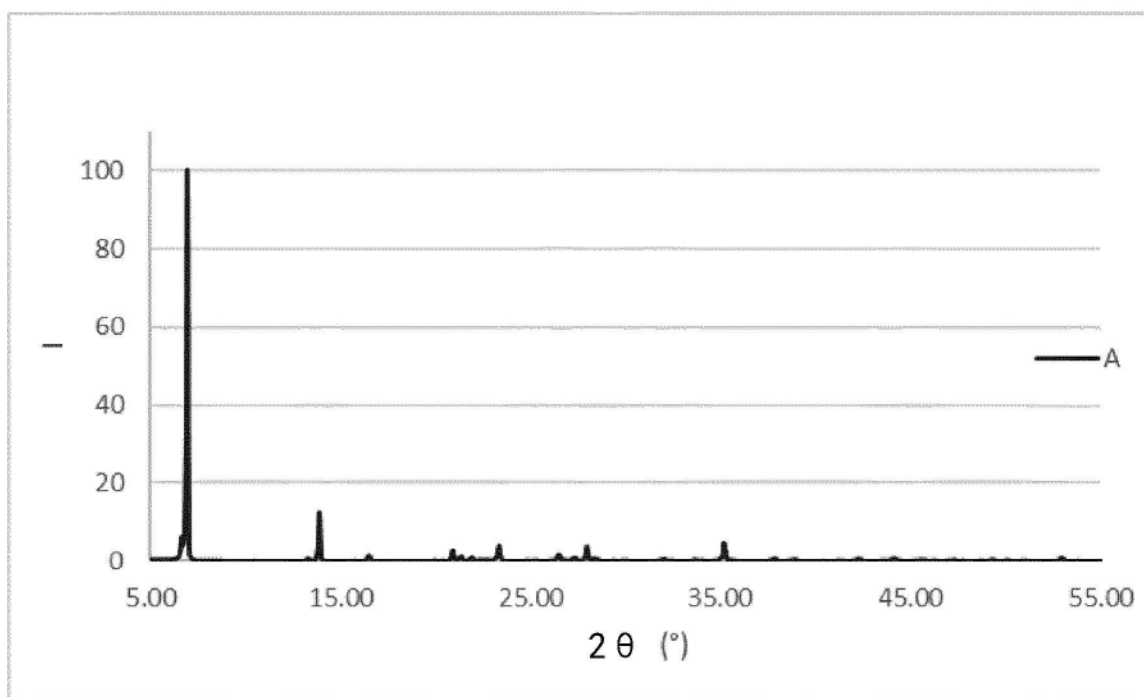


图3

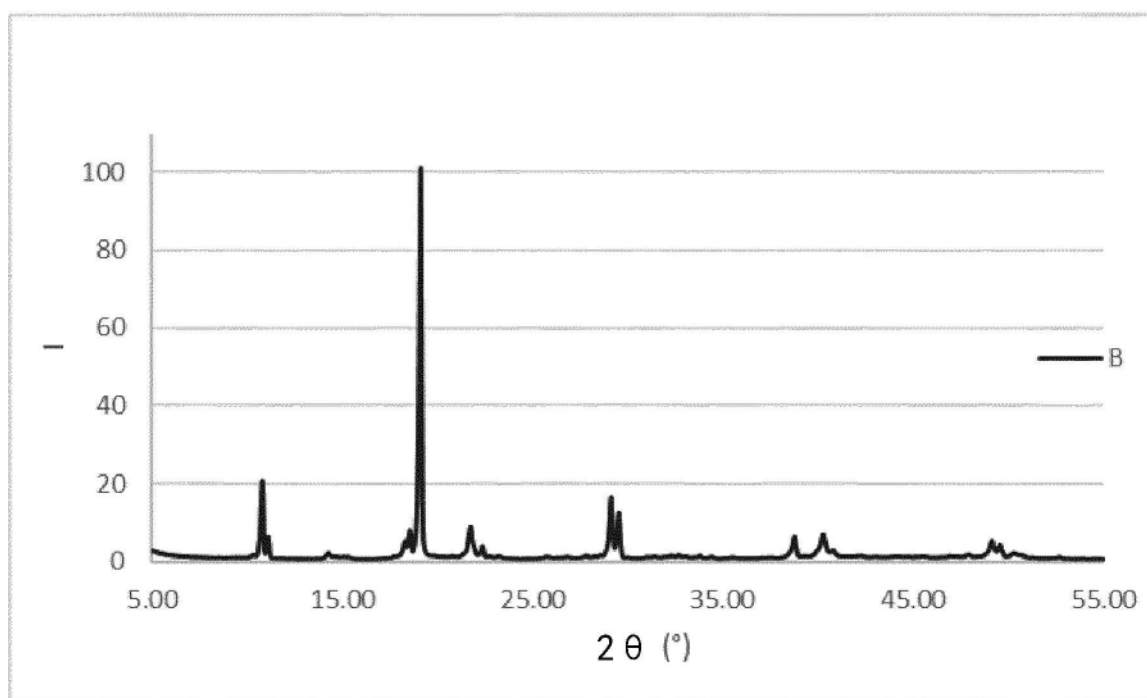


图4

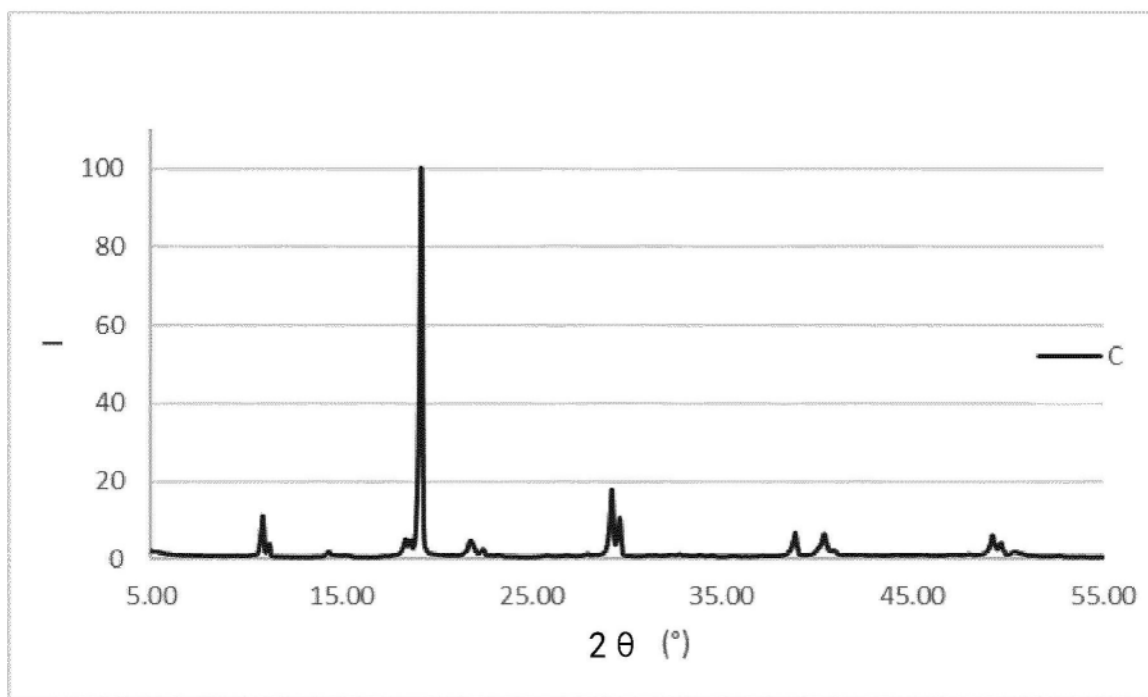


图5

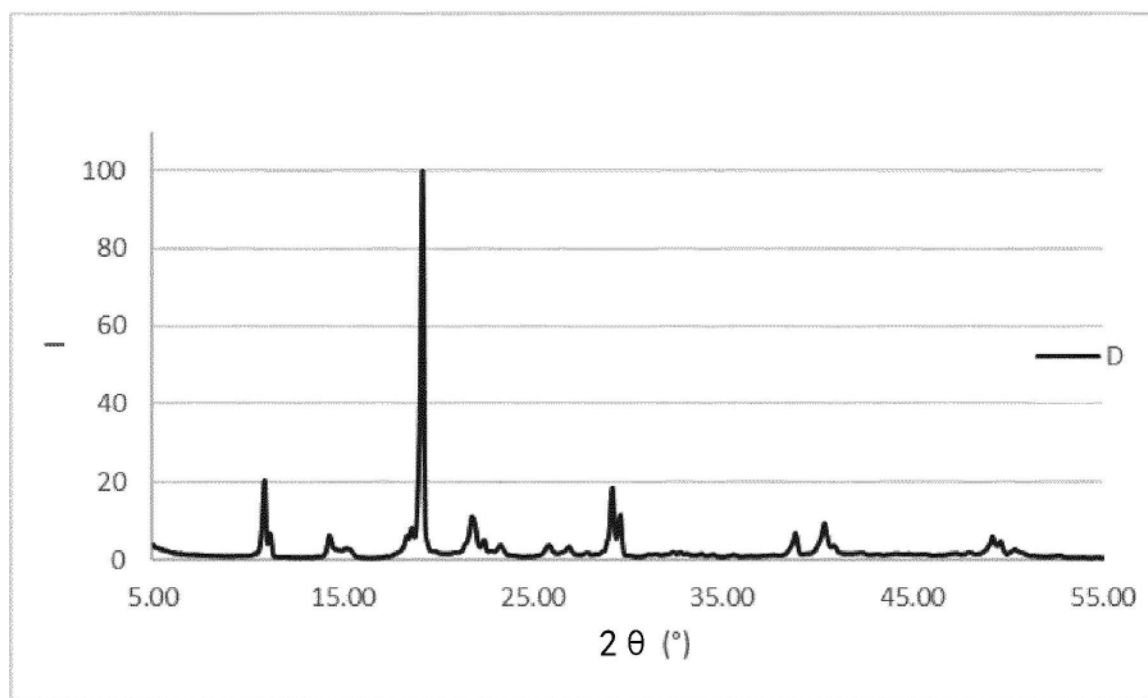


图6