

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

**特許第3784561号
(P3784561)**

(45) 発行日 平成18年6月14日(2006.6.14)

(24) 登録日 平成18年3月24日(2006.3.24)

(51) Int. Cl.

F I

C O 7 C 67/56 (2006.01)

C O 7 C 67/56

C O 7 C 69/82 (2006.01)

C O 7 C 69/82

B

請求項の数 2 (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平11-13294	(73) 特許権者	000004400
(22) 出願日	平成11年1月21日(1999.1.21)		オルガノ株式会社
(65) 公開番号	特開2000-212126(P2000-212126A)		東京都江東区新砂1丁目2番8号
(43) 公開日	平成12年8月2日(2000.8.2)	(73) 特許権者	598059468
審査請求日	平成15年12月9日(2003.12.9)		株式会社アイエス
			東京都港区虎ノ門一丁目18番1号
		(74) 代理人	100067541
			弁理士 岸田 正行
		(74) 代理人	100108361
			弁理士 小花 弘路
		(74) 代理人	100103506
			弁理士 高野 弘晋
		(72) 発明者	浅川 友二
			東京都江東区新砂1丁目2番8号
			オルガノ株式会社内
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹の精製方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

粗ビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹を活性炭とイオン交換樹脂を組み合わせる通液処理して精製するビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹の精製方法において、イオン交換樹脂による処理を、単層の強酸性カチオン交換樹脂に通液した後、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の混層に通液することを特徴とするビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹の精製方法。

【請求項2】

ビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹がビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはビスヒドロキシブチルテレフタレートであることを特徴とする請求項1に記載の精製方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹の精製方法およびその装置に関するものである。さらに詳しくは、本発明は再生ポリアルキレンテレフタレート¹の原料として使用可能な粗ビスヒドロキシアルキルテレフタレート¹の精製方法およびその装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来、ポリエチレンテレフタレート¹やポリブチレンテレフタレート¹(以下、「PET等」

10

20

と略称する)は、テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸とエチレングリコールまたは1,4-ブタンジオールを反応させて、ビスヒドロキシエチルテレフタレートまたはビスヒドロキシブチルテレフタレート(以下、「BHET等」と略称する)を製造し、次いでBHET等を縮合させて製造されている。

【0003】

テレフタル酸ジメチルまたはテレフタル酸から得られた粗BHET等は、副生物のメタノールや水が含まれているため、縮合させる前に、蒸留によりメタノールや水を留去して精製していた。

【0004】

一方、容器包装リサイクル法が1997年4月に施行されてから、PET等のリサイクル需要が高まっている。PET等をリサイクルする方法としては、回収したPET等を細断して溶融し、繊維状のPET等に加工して、生地再生する方法と、回収PET等を原料のモノマー(BHET等)に分解して回収し、回収モノマーから再度PET等を合成するケミカルリサイクル法がある。

10

【0005】

PET等のケミカルリサイクル法としては、触媒の存在下にアルコールやグリコール類等の溶媒を用いて加溶媒分解反応によりPET等を分解し、モノマー(BHET等)を回収する方法等が知られている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

20

しかし、ケミカルリサイクル法で回収されたモノマー(BHET等)には、様々な副分解生成物、着色剤、付着物やリサイクル工程中に用いる水に含まれるイオン等の不純物が含まれている。PET等を合成するためには、高純度のモノマーを用いる必要があり、ケミカルリサイクル法で回収されたモノマーは不純物が多く、そのままではPET等の合成に用いることができない。

【0007】

本発明者等は粗BHET等を含む溶液中から不純物のイオンを除去するためには、イオン交換樹脂を使用すればよいことを見出し、特許出願(特願平10-333179号)をした。特願平10-333179号において使用されるイオン交換樹脂は強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂である。脱塩性能を重視する場合、アニオン交換樹脂として強塩基性アニオン交換樹脂を用いることが好ましいが、粗BHET等の濃度によっては通液温度を60以上にする必要があり、このような高温下での通液処理を行うためにはアニオン交換樹脂として弱塩基性アニオン交換樹脂を用いざるを得ない。

30

【0008】

ところが、弱塩基性アニオン交換樹脂を用いる場合、処理を繰り返すにつれて塩類のリーク量が増え、高純度のモノマーを回収できないことが判明した。

【0009】

本発明が解決しようとする課題は、PET等の合成に使用しうる高純度のモノマーとすることが可能な、粗ビスヒドロキシアルキルテレフタレートの精製方法を提供することである。

40

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは上記課題を解決するため、鋭意研究を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

【0011】

すなわち、本発明は、粗ビスヒドロキシアルキルテレフタレートを活性炭とイオン交換樹脂を組み合わせることで通液処理して精製するビスヒドロキシアルキルテレフタレートの精製方法において、イオン交換樹脂による処理を、単層の強酸性カチオン交換樹脂に通液した後、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の混層に通液することを特徴とするビスヒドロキシアルキルテレフタレートの精製方法に関するものである。

50

【 0 0 1 2 】

【 発明の実施の形態 】

本発明の処理対象となる粗ビスヒドロキシアルキルテレフタレートとは、不純物を含むビスヒドロキシアルキルテレフタレートであり、ポリエチレンテレフタートを加水分解もしくは加溶媒分解して得られるビスヒドロキシエチルテレフタレートや、ポリブチレンテレフタートを加水分解もしくは加溶媒分解して得られるビスヒドロキシブチルテレフタレートである。

【 0 0 1 3 】

本発明の処理対象となる粗 B H E T 等は、廃 P E T 等のケミカルリサイクル工程で得られる粗 B H E T 等以外にも、通常の P E T 等の合成の高純度原料であるテレフタル酸ジメチルやテレフタル酸から得られる粗 B H E T 等であってもよい。

10

【 0 0 1 4 】

なお、P E T 等のケミカルリサイクル工程としては、P E T 等を粗 B H E T 等に分解処理できる方法であればよく、例えば溶媒を用いた P E T 等の加溶媒分解法や、超臨界溶液を用いた分解法等を挙げることができる。

【 0 0 1 5 】

ケミカルリサイクル工程で分解した粗 B H E T 等には、P E T の重合触媒や無機顔料が不溶性無機不純物として含まれているので、本発明の精製処理を行う前に、セラミックフィルター等により不溶性無機不純物を除去する必要がある。

【 0 0 1 6 】

回収 P E T ボトルから得られる粗 B H E T 中のイオン種は詳しく判明していないが、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の混層に通液することにより塩類のリークが少なくなることが判った。

20

【 0 0 1 7 】

また、回収 P E T ボトルから得られる粗 B H E T のイオン濃度は詳しくは判明していないが、アニオン成分に比べカチオン成分が多く溶解していることが判り、その分カチオン成分を除去するために強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂との混層に通液する前に、単層の強酸性カチオン交換樹脂に通液することで、処理液品質を落とすことなく、処理量を増やすことができる。

【 0 0 1 8 】

強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の混層における、両樹脂の混合割合は、容量で強酸性カチオン交換樹脂：弱塩基性アニオン交換樹脂 = 2 : 1 ~ 1 : 4、好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 2 である。

30

【 0 0 1 9 】

本発明において粗 B H E T 等が精製される詳しい除去機構は判明していないが、粗 B H E T 等に含まれる着色剤はイオン交換樹脂では吸着されにくく、活性炭で吸着されることが分かった。

【 0 0 2 0 】

粗 B H E T 等は、溶媒に加熱溶解して処理することが好ましく、用いる溶媒としては、メタノールや P E T 等の加溶媒分解に用いられるエチレングリコール等を挙げることができる。

40

【 0 0 2 1 】

活性炭とイオン交換樹脂による処理は、どちらが先でも問題はないが、活性炭の精製度によっては通液により酸化物の溶出があるので、好ましくは活性炭処理を行った後に、イオン交換樹脂による処理を行うことが好ましい。

【 0 0 2 2 】

【 実施例 】

実施例および比較例で用いた粗 B H E T 溶液は、P E T ボトルをケミカルリサイクルする工程で得られる濾過処理後の溶液であり、組成は、B H E T 1 8 重量 %、エチレングリコール 8 1 重量 %、水 1 重量 % である。

50

【 0 0 2 3 】

実施例 1

粗 B H E T 溶液を温度 6 0 で、通液速度 2 5 0 m l / h r で木質活性炭（二村化学（株）製、「太閤 S G A」）1 0 0 m l を充填した活性炭層に通液後、単床式の強酸性カチオン交換樹脂（ローム・アンド・ハース社製「アンバーライト I R - 1 2 0 B」2 4 m l）層に通液した後、混床式のイオン交換樹脂（ローム・アンド・ハース社製「アンバーライト I R A 9 6 S B」1 2 m l + 「アンバーライト I R - 1 2 0 B」1 2 m l）層に通液した。粗 B H E T 溶液を 1 0 0 0 m l、2 0 0 0 m l、3 0 0 0 m l 通液したときの電気伝導率を表 1 に示す。

【 0 0 2 4 】

10

比較例 1

粗 B H E T 溶液を温度 6 0 、通液速度 2 5 0 m l / h r で木質活性炭（二村化学（株）製、「太閤 S G A」）1 0 0 m l を充填した活性炭層に通液した後、単床式の強酸性カチオン交換樹脂（「アンバーライト I R - 1 2 0 B」3 6 m l）層に通液した後、単床式の弱塩基性アニオン交換樹脂（「アンバーライト I R A 9 6 S B」1 2 m l）層に通液した。

【 0 0 2 5 】

粗 B H E T 溶液を 1 0 0 0 m l、2 0 0 0 m l、3 0 0 0 m l 通液したときの電気伝導率を表 1 に示す。

【 0 0 2 6 】

20

比較例 2

粗 B H E T 溶液を温度 6 0 、通液速度 2 5 0 m l / h r で木質活性炭（二村化学（株）製、「太閤 S G A」）1 0 0 m l を充填した活性炭層に通液した後、混床式のイオン交換樹脂（ローム・アンド・ハース社製「アンバーライト I R A 9 6 S B」1 2 m l + 「アンバーライト I R - 1 2 0 B」3 6 m l）層に通液した。粗 B H E T 溶液を 1 0 0 0 m l、2 0 0 0 m l、3 0 0 0 m l 通液したときの電気伝導率を表 1 に示す。

【 0 0 2 7 】

【表 1】

	電気伝導率 ($\mu S / c m$)		
	1 0 0 0 m l	2 0 0 0 m l	3 0 0 0 m l
実施例 1	0. 9 4	1. 1 3	1. 3 4
比較例 1	1. 3 4	2. 8 8	1 2. 0
比較例 2	2. 5 4	2. 8 8	3. 0 2

30

40

【 0 0 2 8 】

表 1 に示した結果から明らかなように、単床式の強酸性カチオン交換樹脂層と単床式の弱塩基性アニオン交換樹脂層に通液した比較例 1 の精製法では 2 0 0 0 m l を通液した時点で塩類がリークし始めており、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂との混床式のイオン交換樹脂層に通液した比較例 2 の精製法では、1 0 0 0 m l 通液した時点で塩類がリークしてくるのに対し、単床式の強酸性カチオン交換樹脂層を通液した後に混床式のイオン交換樹脂層に通液した実施例 1 の精製方法は、3 0 0 0 m l の通液処理をしても塩類のリークが少ないことが判る。

【 0 0 2 9 】

50

【発明の効果】

粗 B H E T 等を活性炭とイオン交換樹脂を組み合わせる精製処理する方法において、単床式の強酸性カチオン交換樹脂に通液した後、強酸性カチオン交換樹脂と弱塩基性アニオン交換樹脂の混床式のイオン交換樹脂層に通液することにより、塩類のリークの少ない粗 B H E T 等の精製処理を行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 浅野 伸
東京都江東区新砂1丁目2番8号 オルガノ株式会社内

審査官 井上 千弥子

(56)参考文献 特開2000-159729(JP,A)
英国特許出願公開第1213881(GB,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
C07C 67/56
C07C 69/82