(19)日本国特許庁(JP)　(12)特　許　公　報(B2)　(11)特許番号

特許第3715812号

(P3715812)

(45)発行日　平成17年11月16日(2005.11.16)　(24)登録日　平成17年9月2日(2005.9.2)

(51)Int.Cl.[7]	F I		
C08J 11/10	C08J	11/10	CFD
B29B 13/10	B29B	13/10	
B29B 17/02	B29B	17/02	
C08G 63/183	C08G	63/183	
C08J 11/08	C08J	11/08	CFD

請求項の数 7　(全 11 頁)　最終頁に続く

(21)出願番号　特願平10-375101
(22)出願日　平成10年12月10日(1998.12.10)
(65)公開番号　特開2000-169623(P2000-169623A)
(43)公開日　平成12年6月20日(2000.6.20)
審査請求日　平成14年10月9日(2002.10.9)

(73)特許権者　598059468
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　100080609
弁理士　大島　正孝
(72)発明者　稲田　修司
大阪市淀川区西中島５丁目９番２号－５０５号株式会社アイエス内
(72)発明者　佐藤　菊智
大阪市淀川区西中島５丁目９番２号－５０５号株式会社アイエス内

審査官　金　公彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】ポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法

(57)【特許請求の範囲】

【請求項１】

ポリエチレンテレフタレート廃棄物に粉砕、洗浄、異物分別等の前処理を施して粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを得る前処理工程で得られた粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを過剰の精製及び／又は粗製のエチレングリコールを用いて触媒の存在下で解重合を行い粗製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレート（ＢＨＥＴ）を得る解重合工程と、得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中からポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチック、及び／又は金属、ガラス、砂等の固形異物、及び／又は沈殿物を除去する異物除去工程と、得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中から着色物及び／又は溶存イオンを除去する前精製工程と、前精製工程を経た二種混合溶液に蒸留・蒸発操作を施してエチレングリコールを蒸発・留去させて濃縮ＢＨＥＴを得るか、もしくは二種混合溶液を１０℃以下まで冷却してＢＨＥＴを晶析させた後エチレングリコールとＢＨＥＴを固液分離することにより濃縮ＢＨＥＴを得るＢＨＥＴ濃縮工程と、得られた濃縮ＢＨＥＴを１９０℃を越え２５０℃以下の温度で且つ蒸発器内での濃縮ＢＨＥＴの滞留時間が１０分以下となるように真空蒸発させることにより精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得るＢＨＥＴ精製工程と、得られた精製ＢＨＥＴ及び／又は前記ＢＨＥＴ濃縮工程で得られた濃縮ＢＨＥＴを原料として溶融重縮合し高純度ポリエチレンテレフタレートポリマーを得るポリエチレンテレフタレートポリマー生成工程とを経てポリエチレンテレフタレート廃棄物から高純度のポリエチレンテレフタレート重合物を得ることを特徴とす

るポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項２】
前記前処理工程で得られる粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを遠心脱水された程度の水分の多い状態で溶融すると同時に加水分解させて重合度の低いポリエチレンテレフタレート溶融物とし、該ポリエチレンテレフタレート溶融物を過剰のエチレングリコールで解重合処理する請求項１に記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項３】
前記異物除去工程を経て得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中の粗製ＢＨＥＴ濃度を１０乃至５０ｗｔ％とし、１００℃以下の吸着及び／又はイオン交換機能が発揮され且つ粗製ＢＨＥＴが晶出しない温度で吸着剤及び／又はイオン交換樹脂を使用して着色物及び／又は溶存イオンを除去する請求項１又は２に記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項４】
前記ＢＨＥＴ濃縮工程において分離されたエチレングリコールを直接再度前記解重合工程へリサイクルするか、もしくは該エチレングリコールを蒸留等の精製操作により精製した後、再度解重合工程へリサイクルする請求項１乃至３のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項５】
前記ＢＨＥＴ精製工程において生じる缶残の大部分、及び／又は前記ＢＨＥＴ濃縮工程において分離されたエチレングリコールを精製する際に生じる缶残の大部分を再度前記解重合工程へリサイクルする請求項１乃至４のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項６】
前記異物除去工程において、ポリエチレンテレフタレート廃棄物中に混在するポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックを、解重合反応終了後の粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液に対して不溶性で、且つ該二種混合溶液よりも比重の小さいポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックの共融混合浮遊物層として層分離させた後、該共融混合浮遊物層を解重合槽から抜き出し除去する請求項１乃至５のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【請求項７】
ポリエチレンテレフタレート廃棄物の梱包ベールを解梱包することなく梱包状態のままで粉砕機に投入し、該ポリエチレンテレフタレート廃棄物を粉砕しつつ粉砕機内に温水もしくは常温水又は洗剤を含有する温水もしくは常温水を注入して、粉砕時の混合及び摩擦によりポリエチレンテレフタレート内外面の付着異物及び／又はポリエチレンテレフタレート容器内の中味残査を洗浄除去した後、プラスチックと金属、ガラス、砂等を比重分離し、プラスチックを清澄水で濯ぎ、脱水処理してポリエチレンテレフタレート廃棄物のフレーク若しくはペレットを得る請求項１乃至６のいずれかに記載のポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法。
【発明の詳細な説明】
【０００１】
【発明の属する技術分野】
本発明は、ポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法に関するものである。
【０００２】
【従来の技術】
ポリエチレンテレフタレート製品（ボトル容器、フィルム、繊維その他）の消費量は年々増大しており、中でもポリエチレンテレフタレート製ボトル（ペットボトル）の消費量増加は著しく、ペットボトルだけでも大雑把にみて、１９９７年は２０万トン、１９９８年は２６万トンが消費され、２０００年にはその消費量は３０万トンに達すると見込まれて

いる。今後もポリエチレンテレフタレート製品の消費量は年々増加すると予測され、使用済みポリエチレンテレフタレート製品の回収率とリサイクル率を向上することは地球規模で必要不可欠な命題となっている。

【０００３】

ポリエチレンテレフタレート製品の一つであるペットボトルについていえば、最近、使用済みペットボトルの分別収集と再商品化が法律で義務付けられ、行政と民間が一体となって使用済みペットボトルの回収とリサイクルに努めているが、現在のところそのリサイクル率は５～７％程度であり、諸外国と比較しても低く、未だ目標値に達していないのが現状である。回収率を向上させるためには、行政と民間が協力して効果的な回収システムを構築する必要があるが、一方、回収されたペットボトルのリサイクル率を上げることも省資源、省エネルギーの見地から大きな課題となっている。

【０００４】

従来、回収されたペットボトルは、市町村が分別・減容圧縮してペットボトルのベール（例えば４０×４０×６０ｃｍ程度）とし、再商品化業者に引き渡している。再商品化業者は、これを解俵して金属、塩ビボトル等の異物を分別し、洗浄した後に、更に着色ボトルを分別し、次に粉砕してラベル、アルミ等を分別する。更に、洗浄を行い、ポリエチレンテレフタレート以外のプラスチックを分別し、脱水、乾燥を行った後、更に磁力による金属の分別を行い、フレーク若しくはペレットとしている。

【０００５】

このフレーク若しくはペレットは、利用業者に送られ、該業者はこのフレーク若しくはペレットを原料として、カーペット、卵等の包装用フィルム、短繊維等ペットボトル以外の製品としている。

【０００６】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記従来の回収法、いわゆるマテリアルリサイクル法では、次のような問題点があった。まず、現行のマテリアルリサイクル法では、ゴミ、異物の混入が多いために再商品化業者における回収歩留まりが低く、しかも異物混入の問題が完全に解決されていないため、フレーク若しくはペレットの当該異物の混入量による品質変動が大きい。また、衛生上の理由等によりフレーク若しくはペレットからの再生可能製品の種類が限定されるので、販売マーケットが小さいという問題もある。このため、ペットボトルのリサイクルは僅かしか行われていないというのが現状である。また、現在分別収集及び再商品化の対象となっている第二種指定のペットボトル（清涼飲料、醤油、酒用）以外のもの、例えば食用油、マヨネーズ、ドレッシング用途の容易に洗浄できないペットボトルが急増しているが、この類のペットボトルは現状のリサイクル方法では処理できない。

【０００７】

上記の通り、現在生産・市販されているペットボトルは、該ペットボトルからペットボトルへのリサイクルが実現しない限り、使用済み後はすべて一般・産業廃棄物となるものであり、現在一部回収・リサイクルされているものもいずれは一般・廃棄物となる運命にある。この点は他のポリエチレンテレフタレート製品も同様である。 この種の一般・産業廃棄物は、焼却若しくは埋立等の最終処分が必要であるが、これらの処理は環境汚染の問題を含んでおり、このまま推移することは困難である。また、このような処理法では、省資源、省エネルギーの見地から大きな問題が残されている。

【０００８】

そこで、本発明は、市中から回収された使用済みのペットボトルのフレーク若しくはペレットを一旦ポリエチレンテレフタレート製造の中間原料であるビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートにして精製し、再度高純度のポリエチレンテレフタレートを製造できるようにすることを課題としている。

【０００９】

【課題を解決するための手段】

本発明者は、上記課題を解決するため、不純物、異物類を含有するポリエチレンテレフタ

レート廃棄物を出発原料として高純度のポリエチレンテレフタレート中間原料、製品を得る方法について鋭意検討の結果、本発明に到達した。即ち、本発明は、ポリエチレンテレフタレート廃棄物に粉砕、洗浄、異物分別等の前処理を施して粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを得る前処理工程で得られた粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを過剰の精製及び／又は粗製のエチレングリコールを用いて触媒の存在下で解重合を行い粗製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレート（ＢＨＥＴ）を得る解重合工程と、得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中からポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチック及び／又は金属、ガラス、砂等の固形異物及び／又は沈殿物を除去する異物除去工程と、得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中から着色物及び／又は溶存イオンを除去する前精製工程と、前精製工程を経た二種混合溶液に蒸留・蒸発操作を施してエチレングリコールを蒸発・留去させて濃縮ＢＨＥＴを得るか、もしくは二種混合溶液を１０℃以下まで冷却してＢＨＥＴを晶析させた後エチレングリコールとＢＨＥＴを固液分離することにより濃縮ＢＨＥＴを得るＢＨＥＴ濃縮工程と、得られた濃縮ＢＨＥＴを１９０℃を越え２５０℃以下の温度で且つ蒸発器内での濃縮ＢＨＥＴの滞留時間が１０分以下となるように真空蒸発させることにより精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得るＢＨＥＴ精製工程と、得られた精製ＢＨＥＴ及び／又は前記ＢＨＥＴ濃縮工程で得られた濃縮ＢＨＥＴを原料として溶融重縮合し高純度ポリエチレンテレフタレートポリマーを得るポリエチレンテレフタレートポリマー生成工程とを経てポリエチレンテレフタレート廃棄物から高純度のポリエチレンテレフタレート重合物を得ることを特徴とするポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法である。

【００１０】

前記前処理工程で得られる粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを遠心脱水された程度の水分の多い状態で溶融すると同時に加水分解させ重合度の低いポリエチレンテレフタレート溶融物とし、該ポリエチレンテレフタレート溶融物を過剰量のエチレングリコールで解重合処理するのが効果的である。

【００１１】

前記異物除去工程を経て得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中の粗製ＢＨＥＴ濃度を１０乃至５０ｗｔ％、望ましくは１５乃至３５ｗｔ％とし、１００℃以下の吸着及び／又はイオン交換機能が発揮され、且つ粗製ＢＨＥＴが晶出しない温度で公知の吸着剤及び／又はイオン交換樹脂を使用して着色物及び／又は溶存イオンを除去する前精製工程処理を施し、前工程処理で得られた二種混合溶液に蒸留・蒸発操作を施してエチレングリコールを蒸発・留去させて濃縮ＢＨＥＴを得るか、もしくは二種混合溶液を１０℃以下まで冷却してＢＨＥＴを晶析させた後エチレングリコールとＢＨＥＴを固液分離することにより濃縮ＢＨＥＴを得て、この濃縮ＢＨＥＴを１９０℃を越え２５０℃以下の温度で且つ蒸発器内での濃縮ＢＨＥＴの滞留時間が１０分以下となるように真空蒸発させて精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートとするのが好ましい。

【００１２】

前記ＢＨＥＴ濃縮工程において分離されたエチレングリコールを直接、再度前記解重合工程へリサイクルするか、このリサイクル及び／又は該エチレングリコールを蒸留等の公知の操作により精製した後、再度解重合工程へリサイクルするようにすると経済的である。

【００１３】

前記ＢＨＥＴ精製工程において生じる缶残の大部分、及び／又は前記ＢＨＥＴ濃縮工程において分離されたエチレングリコールを精製する際に生じる缶残の大部分を再度前記解重合工程へリサイクルするのも収率を向上させる上で効果的である。

【００１４】

前記異物除去工程において、ポリエチレンテレフタレート廃棄物中に混在するポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、塩化ビニールの如き、ポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックは互いに相溶性があり、共融混合物となり易く、しかも解重合反応終了後の粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液に対しては不溶性であり

、且つ該二種混合溶液よりも比重が小さいため、ポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックの共融混合浮遊物層として層分離するので、該共融混合浮遊物層を解重合槽から抜き出すようにすれば、異プラスチックの除去を効果的に行うことができる。

【００１５】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、具体例を挙げつつ詳細に説明する。図１は、本発明のケミカルリサイクル方法を具体的に表すフローチャートである。本実施形態では、使用済みペットボトルを減容圧縮したベールを出発原料としている。このペットボトルベールは、現在市町村が採用している公知の方法によって製造される。勿論、ペットボトルベールの替わりに他のポリエチレンテレフタレート廃棄物を出発原料としても差し支えないし、ペットボトルのフレークを出発原料としても差し支えない。

【００１６】

ペットボトル廃棄物を減容圧縮したペットボトルベールを解梱包することなくベール状のままで粉砕機に連続投入し、温水もしくは常温水又は洗剤を含有する温水もしくは常温水を注入して水中粉砕する。このように、ペットボトルベールを解梱包することなく粉砕するので、作業性の向上が図れ、安全衛生対策上も効果的である。更に、粉砕時の混合、摩擦のエネルギーを利用して洗浄を行うことにより洗浄効果が極めて高くなり、食用油や機械油等の除去も洗浄剤によって容易に行われる。従って、高度の洗浄効果が得られる。

【００１７】

更に、粉砕機から排出されるペットボトルのフレーク若しくはペレットと洗浄水の混合物は直ちに比重分離処理を行って、夾雑物である金属、石、ガラス、砂とフレーク若しくはペレットとを分離する。次いで、フレーク若しくはペレットと洗浄水とを分離し、フレーク若しくはペレットはイオン交換水で濯ぎ、遠心脱水する。分離された洗浄水及び使用後の濯ぎの水は濾過され、上記水中粉砕用の水として再使用され、汚水は排水処理にかけられる。このようにして前処理工程は極めて単純化される。従って、この前処理工程の自動化も容易に図ることができる。また、このように効果的な粉砕と洗浄が行われるために、本発明によればペットボトル中味が残存していても全く問題がない。

【００１８】

上記前処理工程で得られた粗製ポリエチレンテレフタレートのフレーク若しくはペレットを解重合するが、この場合、遠心脱水された程度の水分の多い状態で溶融すると同時に加水分解させて重合度の低いポリエチレンテレフタレート溶融物とし、該ポリエチレンテレフタレート溶融物を公知のエステル化触媒、公知の触媒濃度の存在下で過剰のエチレングリコールと反応させて解重合を行うのが効果的である。公知のエステル化触媒としては、例えば、１９８５年日刊工業新聞社発刊の「飽和ポリエステル樹脂ハンドブック」に記載の酢酸亜鉛、硼酸亜鉛、亜鉛・マグネシウム・カルシウム・コバルト・アンチモン・バリウムの脂肪酸塩、亜鉛・マグネシウム・カルシウム・コバルト・アンチモン・バリウムの炭酸塩、ナトリウム・マグネシウムのメチラート、金属ナトリウム、金属マグネシウム、亜鉛・アンチモン・鉛・ゲルマニウムの酸化物が挙げられる。特に、本発明によれば、ペットボトルの強度アップ及び寸法安定性の向上のために結晶化処理、白化させた部分も全く問題なしに使用でき、該結晶化処理、白化させた部分の解重合には本法が効果的である。

【００１９】

溶融・加水分解された重合度の低いポリエチレンテレフタレート溶融物を過剰のエチレングリコールによって解重合し粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液を得る。この二種混合溶液中にはポリエチレンテレフタレート廃棄物が持ち込んだポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックが混入する場合があるが、これらポリエチレンテレフタレート以外のポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、塩化ビニールの如き異プラスチックは互いに相溶性があり、粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液に対して不溶性であり、且つ、二種混合溶液との比重差により異プラスチックの共融混合浮遊物として二種混合溶液の上部に容易に層分離するので、該共融混合浮遊物層を

解重合槽から抜き出すようにすれば、異プラスチックの除去を効果的に行うことができる。

【００２０】

通常、ポリエチレンテレフタレートの解重合によって得られる粗製ＢＨＥＴ中には重合度２～４程度の線状オリゴマーが相当量残存すると言われているが、解重合時のポリエチレンテレフタレートとエチレングリコールの混合比率、解重合温度と圧力、解重合触媒を適切に選択することにより本法の解重合によって得られる粗製ＢＨＥＴ中には上記線状オリゴマーは殆ど残存しなくすることができるので、収率向上のために好ましい。

【００２１】

また、通常、粗製ＢＨＥＴ中には線状オリゴマーの他にも環状オリゴマーが数％程度存在している。この環状オリゴマーは融点がポリエチレンテレフタレートよりもはるかに高く、３２５～３２７℃であり、ペットボトルの成型時及び成型後の製品に悪影響を与える。本発明によれば、精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートとしてこの環状オリゴマーを全く含有しないものが得られるので、極めて良質なポリエチレンテレフタレートが得られる。

【００２２】

解重合反応終了後の粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液を降温し、濾過して高融点沈殿物としての未反応の線状及び環状オリゴマー、ポリエチレンテレフタレート以外の残存異プラスチックの凝固物、金属等の固形異物を除去し、次いで吸着・イオン 交換処理を施して、着色物と溶存イオンを除去することにより、粗製ＢＨＥＴ中に含まれる有害な異物を全て取り除くことができる。

【００２３】

前記前精製工程は原料に同伴する着色剤及び／又は有機物の熱劣化による着色物を除去し、更にポリエチレンテレフタレートに付着している糖分、塩類、ポリエチレンテレフタレート重合時の触媒イオン、添加安定剤、其の他の工程から混入する陰陽の両イオンを除去する。当該前精製工程は極めて重要であり、粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液中の脱色処理のみを行ってエチレングリコールを蒸発・留去した場合には、１１０～１２０℃を越える温度で粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液が淡褐色乃至褐色に着色する。その原因が共存する陰陽の両イオンが関与する熱分解着色挙動にあることを見出し、更に加えて濃縮ＢＨＥＴの真空蒸発工程における伝熱面へのスケールの生成並びにＢＨＥＴの分解促進や重合促進を防止し、工程の安定化と精製ＢＨＥＴの純度を維持することができることを見出し、本発明に至ったのである。

【００２４】

このように効果的な異物除去・前精製が行われるため、ポリエチレンテレフタレート以外の異プラスチックの混入が許容されることになり、本発明によれば再商品化の対象となり得るペットボトル廃棄物の種類が第二種指定容器のみならず、全てのペットボトルに拡大されることになり、ペットボトルの大幅なリサイクル率向上が可能となる。また、現在市町村によって行われているペットボトル廃棄物の減容圧縮方法についても、現行は、ペットボトル廃棄物の再商品化プロセスからの制約のために側面圧縮方法のみが採用されているが、本発明によれば、提灯圧縮方法、斜回転切り圧縮方法、熱切断圧縮方法等種々の減容圧縮方法が可能となり再商品化時におけるペットボトル廃棄物の輸送運賃コストが大幅に低減されることになり経済的効果が非常に大きい。

【００２５】

前記前精製工程を経て得られた粗製ＢＨＥＴと粗製エチレングリコールの二種混合溶液に蒸留・蒸発操作を施してエチレングリコールを分離・留出させて濃縮ＢＨＥＴを得る、もしくは二種混合溶液を１０℃以下まで冷却してＢＨＥＴを晶析させた後エチレングリコールとＢＨＥＴを固液分離することにより濃縮ＢＨＥＴを得て、この濃縮ＢＨＥＴを１９０℃を越え２５０℃以下の温度で且つ蒸発器内での濃縮ＢＨＥＴの滞留時間が１０分以下となるように真空蒸発させて精製ビス－β－ヒドロキシエチルテレフタレートを得る。

【００２６】

ＢＨＥＴは熱的に非常に不安定であり、この真空蒸発は１９０℃～２５０℃、０．１～０．５ｍｍＨｇの条件下で素早く蒸発させることが必要となる。真空蒸発に際しては、ポリエチレンテレフタレート重合時の触媒、安定剤、原料ポリエチレンテレフタレート廃棄物に混入する不純物が蒸発器の伝熱面に濃縮固着して種々のトラブルを引き起こす。高真空下の蒸発ではこれらの不純物が飛散、同伴され、精製ＢＨＥＴ中に混入したり、ＢＨＥＴの重縮合によるエチレングリコールの生成等によって、真空系の能力低下、蒸発温度の上昇、ＢＨＥＴの熱分解に至り、更なる蒸発器の伝熱を阻害するという悪循環を引き起こすだけでなく、蒸発器底部の詰まりをも誘発する。本発明では、前記のように吸着処理及びイオン交換処理を施して着色物と溶存イオンを除去するので真空蒸発器の寿命を向上させることができる。

【００２７】

上記真空蒸発では、できるだけ温度と滞留時間を下げるのが望ましいが、真空蒸発において安定した真空度を維持できる実用的な条件として０．１～０．５ｍｍＨｇ程度とするのが適当である。また、滞留時間はできるだけ短い方が好ましいが、物理的に限界があり、真空蒸発器の処理能力、蒸発潜熱等により、１０分以内とするのが適当である。

【００２８】

上記のようにして高純度の精製ＢＨＥＴが得られたら、この精製ＢＨＥＴを溶融重縮合反応器に仕込んで高純度ポリエチレンテレフタレートポリマーを得る。

【００２９】

本発明では、上記の通り、ポリエチレンテレフタレート廃棄物から精製ＢＨＥＴを経て高純度ポリエチレンテレフタレートポリマー製造するが、その利点は次の通りである。すなわち、ポリエチレンテレフタレートとエチレングリコールを用いてＢＨＥＴとし、このＢＨＥＴを再度ポリエチレンテレフタレートとエチレングリコールにするので、副生成物が生じず、エチレングリコールの補給も原則として不要である。また、ＢＨＥＴに重合触媒を加え、真空下で加熱重合すると、このＢＨＥＴ中には環状オリゴマーがないので高品質のポリエチレンテレフタレートポリマーが得られる。

【００３０】

図１は、上記リサイクル処理によって得られた高純度ＢＨＥＴを中間原料として各種ポリエチレンテレフタレート製品を製造する工程を表すもので、高純度ＢＨＥＴを中間原料として得られるポリエチレン重合物（ポリマー）を製膜設備でポリエチレンテレフタレートフィルムにして各種ポリエチレンテレフタレートフィルム製品群とすることもできるし、上記ポリマーを製糸設備でポリエチレンテレフタレート原糸、綿とし、高級繊維衣料、カーペット、タイヤコード、自動車内装材等の製品とすることもできる。また、上記ポリマーを固相重合設備で必要な処理をすることにより、エンジニアリングプラスチック製品群やペットボトル製品群の原料とすることもできる。

【００３１】

本発明のリサイクル法によれば、使用済みポリエチレンテレフタレート製品をポリエチレンテレフタレート製品群の中間原料に返した後、再度市販用のポリエチレンテレフタレート製品群を生産することができるので、ほぼ完全な「閉リサイクルシステム」を可能とし、使用済みポリエチレンテレフタレート製品を将来も一般・産業廃棄物として焼却、埋立等の最終処分をする必要がなくなる。このため、最終目的とする省資源、省エネルギーを達成することができる。

【００３２】

【実施例】

市町村によって分別収集・回収されたペットボトルベール（ベール寸法：４０ｃｍ×４０ｃｍ×６０ｃｍの１８Ｋｇベール）をカッターナイフ付き湿式粉砕機に投入し、水１，０００リッターに対して５００ｇの液体台所洗剤を加えたものを、流量２．３m^3／Ｈｒでポンプによって上記湿式粉砕機の仕込口と粉砕機の底部スクリーン下の水受との間を循環させつつ粉砕を行い、粉砕機に接続している比重分離機によって金属、砂、ガラス等の比重の大きいものを沈殿させ、上層部から洗剤入りの水とフレークの混合物を水受の上に設

けたスクリーンに流し、フレークを取り出した。このフレークを純水で濯ぎ、遠心脱水して回収フレークとした。

【００３３】

該回収フレークを未乾燥の状態で溶融したもの３０Ｋｇ を２３０リッターの攪拌機付きオートクレーブ中で、予め１８０℃まで加熱しておいたエチレングリコール１５０Ｋｇ、酢酸亜鉛２水和物１５０ｇの混合液中に仕込み、水・酢酸の如きエチレングリコールよりも沸点の低い溜分を除去した後、還流コンデンサーを作動させて常圧下で１９５～２００℃の温度で３．５時間反応させた。

【００３４】

反応終了後、攪拌しつつ１９７℃の反応器内容物温度を９７～９８℃まで降温し、３２５メッシュのステンレス金網フィルターで熱時濾過して浮遊物及び沈殿物を除去した。

【００３５】

熱時濾過後の濾液を更に５０℃まで冷却し、粗製ＢＨＥＴが完全に溶解していることを確認した後、５０～５１℃で活性炭床、次いでアニオン／カチオン交換混合床を３０分間かけて通し、前精製処理を施した。前精製処理液の着色検査は目視により行い、残存イオン量の検査は導電率測定により行った。着色検査結果は十分に純白・良好であり、導電率検査ではイオン除去前２００μＳ／ｃｍであったものがイオン除去後では２μＳ／ｃｍまで減少していた。

【００３６】

上記の前精製処理液を再度２３０リッターの攪拌式オートクレーブに仕込み、加熱して余剰のエチレングリコールを１９８℃で常圧留出させ、濃縮ＢＨＥＴの溶融液を得た。

【００３７】

得られた濃縮ＢＨＥＴの溶融液を、窒素ガス雰囲気下で攪拌しつつ、１３０℃まで自然降温した後、オートクレーブから取り出し、濃縮ＢＨＥＴの細片ブロックを得た。

【００３８】

得られた濃縮ＢＨＥＴの細片ブロックには殆ど着色は見られなかった。この細片ブロックを再度１３０℃まで加熱・溶融した後、定量ポンプにて薄膜真空蒸発器に供給し、２３７℃、０．５ｍｍＨｇ ａｂｓ．にて薄膜蒸発器内の滞留時間を５分間で蒸発させ、冷却凝縮して精製ＢＨＥＴを得た。得られた精製ＢＨＥＴの分析結果は次の通りであり、市販の試薬グレードＢＨＥＴの品質と同等であった。

【００３９】

【表１】

NO.	項目	単位	本試験品		市販 BHET	
1	光学密度		0.059		MeOH に不溶解	
2	酸化	KOH mg/g	0.4		0.2	
3	ケン化価	KOH mg/g	439		439	
4	融点	℃	112.3		111.1	
5	カラー	L	98.7		99.7	
		a	-0.7		-0.4	
		b	1.2		2.1	
6	灰分	%	0.01		0.01	
7	金属残量	ppm	Fe	0.7	Fe	2.8
			Zn	trace	Zn	trace
			Ge	0	Ge	0
			Sb	0.06	Sb	0.06
8	BHET 純度	%	98.46			
9	重合度		1			
10	極限粘度	I.V	0.057			
11	カルボキシル基含有量	eq/10^6g	0			

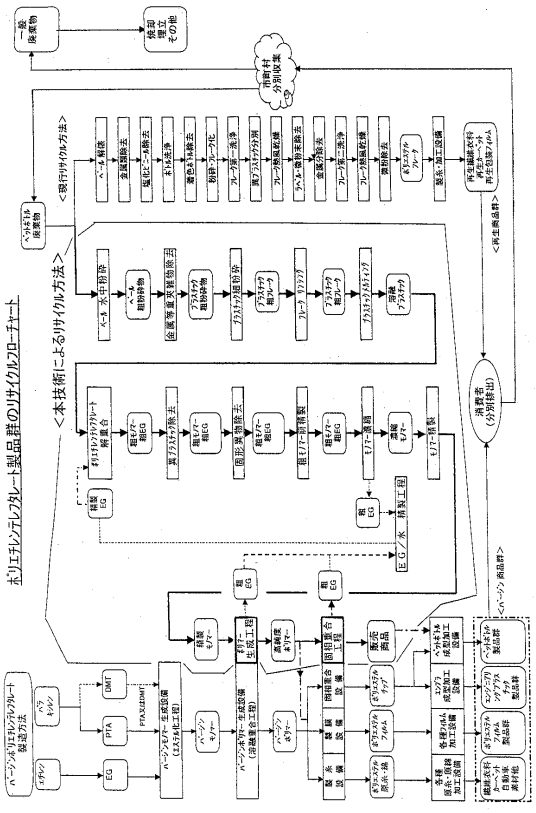
【００４０】
なお、光学密度とは、ＢＨＥＴ の品質評価法であり、着色物含有量に比例的であると考えられている値である。具体的には、ＢＨＥＴ の１０％メタノール溶液の吸光度を波長３８０ｎｍセル、セル長１０ｍｍで測定した値である。
【００４１】
この精製ＢＨＥＴを原料としてビーカースケールの溶融重合を行い、ポリエチレンテレフタレートポリマーを得た。得られたポリエチレンテレフタレートポリマーの品質は以下の通りであり、バージンの市販ポリエチレンテレフタレートペレットの品質と同等であった。
【００４２】
【表２】

NO.	項目	単位	本試験品	市販ペレット
1	極限粘度	I.V	0.695	0.693
2	カルボキシル基含有量	eq/10^6g	9.9	11.7
3	DEG含有量	wt%	1.11	1.12
4	カラー	L	83	84
		a	-2.2	-2.4
		b	-4.5	-4.6

【００４３】
比較例
［００３５］項の前精製処理を省略した以外は実施例と同様の方法によって精製ＢＨＥＴを得た。得られた精製ＢＨＥＴの光学密度は４．６７７であった。また、蒸発終了後に薄膜蒸発器の伝熱面には一様にうすい灰白色のスケールの存在を認め、温度９０～９５℃、濃度１５％の水酸化ナトリウムで洗浄を行う必要があった。

【００４４】
【発明の効果】
以上に説明した如く、本発明にかかるポリエチレンテレフタレート廃棄物のケミカルリサイクル方法は、ポリエチレンテレフタレート廃棄物を一旦高純度の精製ＢＨＥＴとし、これらを中間原料として再度高純度ポリエチレンテレフタレート製品群を製造するものであるから、使用済みポリエチレンテレフタレート製品のリサイクルを閉リサイクルシステムで行うことが可能となり、一般・産業廃棄物として、焼却処理や埋立処理を行う必要がなく、目的とする省資源、省エネルギーを達成することが可能となる。本方式のリサイクルシステムによれば、ポリエチレンテレフタレート製の使用済みのボトル、フィルム、衣料、自動車内装材（シュレダーダスト）を高純度ポリエチレンテレフタレートにリサイクルするだけでなく、ポリエチレンテレフタレート以外の使用済みポリエステル系材料、例えば、ポリブチレンテレフタレート、液晶ポリエステル、ポリエチレンナフタレートを再度高純度のポリエステル系材料にリサイクルすることが可能である。
【図面の簡単な説明】
【図　１】　ペットボトルを例とした本発明のリサイクルシステムとフローチャートを表す図である。

【図１】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.[7]	FI
// Ｂ２９Ｋ 67:00	Ｂ２９Ｋ 67:00
Ｂ２９Ｋ 105:26	Ｂ２９Ｋ 105:26

(56)参考文献 特表平０８－５０２０７９（ＪＰ，Ａ）
特開昭４８－０６１４４７（ＪＰ，Ａ）
特開平０８－２２５４９６（ＪＰ，Ａ）
特表平０８－５０８０１１（ＪＰ，Ａ）
特公昭４９－０１５２５５（ＪＰ，Ｂ１）
特表平０７－５０５４２４（ＪＰ，Ａ）
特開２０００－０５３８０２（ＪＰ，Ａ）

(58)調査した分野(Int.Cl.[7]，ＤＢ名)
B29B 17/00-17/02
C08J 11/00-11/28
B09B 1/00- 5/00
C08G 63/183