

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

C07C 63/28

C07C 63/26

C07C 51/41 C08G 63/88

C08J 11/16

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 92101438.4

[45]授权公告日 1999 年 1 月 27 日

[11]授权公告号 CN 1041821C

[22]申请日 92.1.30 [24]颁证日 98.10.17

[21]申请号 92101438.4

[30]优先权

[32]91.1.30 [33]FR [31]9101025

[73]专利权人 法国石油公司

地址 法国吕埃-马迈松

共同专利权人 雅克·贝扎里亚

[72]发明人 雅克·贝扎里亚

审查员 42 14

[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 吴大建

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 制备对苯二酸盐或对苯二酸的方法

[57]摘要

碱金属或碱土金属氢氧化物与聚对苯二酸多元醇酯反应制备出对苯二酸碱金属或碱土金属盐,对苯二酸盐可能转化成对苯二酸。该反应在不加水或有水存在下进行,其水量至多(按重量)是聚对苯二酸盐的量。

在处理聚对苯二酸多元醇酯废物中应用。

权 利 要 求 书

1. 对苯二甲酸碱金属盐或对苯二甲酸的制备方法, 其中将选自聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚对苯二甲酸丁二醇酯的聚对苯二甲酸多元醇酯与选自氢氧化钠和氢氧化钾的碱金属氢氧化物进行反应, 其特征在于该反应在无水的或有水时于 130-190℃ 下进行, 其中按重量计的水量至多等于碱金属氢氧化物的量, 碱金属氢氧化物相对于聚对苯二甲酸酯的比例以获得完全成盐的对苯二甲酸计为化学计量的 50-300%, 而在所要求的产品为对苯二甲酸时反应后可进行酸化。

2. 根据权利要求 1 的方法, 其中在氢氧化物的比例为化学计量的 50-150% 的情况下进行反应。

3. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中在 140-180℃ 和大气压下进行反应。

4. 根据权利要求 2 所述的方法, 其中在 140-180℃ 和大气压下进行反应。

5. 根据权利要求 1 所述的方法, 其中氢氧化物的比例为化学计量比例。

6. 根据权利要求 1-5 中任何一项所述的方法, 其中在反应之后, 任选酸化之前, 加入足够的水以使所生成的对苯二甲酸盐溶解。

7. 根据权利要求 1-5 中任何一项所述的方法, 其中对苯二甲酸碱金属盐水溶液用 C₃-C₈ 醇进行萃取。

8. 根据权利要求 7 所述的方法, 其中对苯二甲酸碱金属盐水溶液用 C₄-C₈ 醇进行萃取。

9. 根据权利要求 8 所述的方法, 其中对苯二甲酸碱金属盐水溶液用正丁醇进行萃取。

10. 根据权利要求 1-5 中任何一项所述的方法, 其中采用可提高

对苯二甲酸碱金属盐水溶液的离子强度的化合物通过盐析作用从该水溶液中分出多元醇。

11. 根据权利要求 1-5 中任何一项所述的方法，其中该方法连续操作。

说 明 书

制备对苯二酸盐或对苯二酸的方法

本发明涉及一种由聚对苯二酸多元醇酯，尤其是由聚对苯二酸乙二醇酯 (P. E. T) 制备对苯二酸碱金属、碱土金属盐。

P. E. T 类聚酯再生的困难主要在于色彩在这些产品中混有的杂质以及除去微量水。

一种较好的回收方式是解聚，并以原料形式的对苯二酸和乙二醇加以回收，这样可以得到与由新原料生产的产品纯度相同的新聚酯。

在现有技术中已描述 P. E. T 和具有对苯二酸二元酸聚酯的分解，其分解是在苏打重量为 3—20% 的苏打水溶液中、压力为 1.38—2.07MPa (200—300PSI)、温度为 180—320℃，最好是 210—250℃ 下进行 (US3317519) 的。

这种方法需要分立的设备、消耗大量的能量，以及具有耐压的材料。

水解时间很长，3 至 5 小时，使用的苏打量是理论量的 1.5 倍。

根据另外一篇专利 (GB—A—822834)，人们找到在 100℃ 用相当稀的 NaOH 水溶液或者在一种醇的存在下对苯二酸盐的盐析方法。在本发明中醇是不必要的，甚至是有害的。

本发明弥补了现有技术存在的缺陷,提出一种在较低温度、较低压力,尤其在常压下较快实施的方法,在这些条件下该方法可以连续使用并得到适于聚合使用量的对苯二酸。因此能量消耗较低,同样地可能使用较便宜的设备,因为该设备不需要耐压。

本方法的另一个优点是可选择。当在原料中有某些其他聚合物或缩聚物时,经这种处理,它们可能仍然是原始样的,那么在反应过程中很容易分离,例如聚乙烯、聚丙烯以及诸如棉花或纸纤维状的(例如纸标签)纤维素之类的某些天然纤维便是这种情况。

根据一种特定的实施方式,简单处理可以除去原料中的色彩。

本发明方法在于在没有水或有水的情况下让对苯二酸多元醇酯与碱金属或碱土金属氢氧化物反应,其水量(按重量计)至多与碱金属或碱土金属氢氧化物的量相等。

在120℃以上进行反应有利,在130—190℃较好,在140—180℃最好。其压力最好是标准大气压或其附近,由于反应速率在标准压力已经很高,在压力下进行就没有非常突出的好处。

其反应一般都很快,最常见是1—60分钟,例如15分钟。

碱金属或碱土金属氢氧化物可以按照与聚对苯二酸盐相比的化学计算量比例来使用,也就是说按生产该对苯二酸盐所必需的量来使用。尽管可以生产所选择的对苯二酸的一元酸金属盐,生产完全成盐的对苯二酸盐更可取,这样每个对苯二酸基团需要二个碱金属原子或一个碱土金属原子。同样可以使用过量或不足量的氢氧化物,例如过量或不足量达到50%或50%以

上。例如可以使用 50—300% 理论量的氢氧化钠，最好是 50—150%。

作为实例，可以使用钠，钾、钙、钡或镁的氢氧化物，或者这些金属氧化物，同时进行其水合作用。

可以无水操作，例如在挤压机中加热。

在反应期间，如果水量不足以溶解对苯二酸盐，而该对苯二酸盐可溶于水时，则有效地添加所必需的水以保证其溶解。例如对苯二酸钠，对苯二酸钾便是这种情况。对苯二酸碱土金属盐一般不易溶解，可用沉淀法分离。

如果希望除去该反应释放的游离多元醇，可以通过如添加氯化钠提高其溶液的离子强度来盐析滤液以除去前述多元醇。这样分离得到的多元醇可用蒸馏法或所有其他已知的方法进行纯化。

如果在该原料中有其他未反应的聚合物，这些聚合物可根据其在对苯二酸碱金属盐水溶液中不溶解性从其溶液中分离出来。例如，一些常用的聚乙烯空塑料瓶（其瓶上有旧标签）便是这种情况。

当希望产品纯度较高，脱色较完全，尤其是制取可聚合的对苯二酸时，本发明提出一种用萃取法使这种溶液脱色的方法，萃取法使用的是在水中不易溶的、每个分子至少 3 个碳原子的醇， C_3 至 C_8 的醇更可取， C_4 至 C_6 则最好。在温度 40—80℃ 时正丁醇更可取。

在温度 40—80℃ 下操作较可取，更一般地是 10—150℃。其压力可以是如 0.1—1MPa，其醇量有效地为所处理溶液体积的 5—100%。

还可以制备出已脱色的对苯二酸碱金属盐的水溶液。

当所制备的对苯二酸盐是不溶的，例如对苯二酸钙便是这种情况，同样可以用萃取法纯化它，例如用 C_1 至 C_8 醇萃取纯化，其量为该盐重量的 5—100% 较可取。

如果要制取对苯二酸，可以用硫酸、磷酸或盐酸或有机酸将其溶液酸化到在这种操作中有利的 pH1—4，最好为 2.5—3。在洗涤除去生成的盐之后，回收到高纯度的不易溶的对苯二酸。

实施例 1

1178 公斤已除去银和明胶的聚对苯二酸乙二醇酯 X 射线胶片载体，在搅拌下于 100℃ 与 500 公斤苏打混合，然后在其混合物中加 100 升水。将其混合物装到 160℃ 的螺旋形热交换器中，所计算的加入速度以使其温度 160℃ 降低其一半。在搅拌槽中收集其产品，其槽中的必需水量要达到对苯二酸钠最终浓度为 30%（重量）。其溶液升到 70℃，并用 10%（重量）丁醇萃取。萃取结束后，让其液通过活性碳柱，其活性碳除去剩余的杂质，其脱色的溶液加硫酸直到 pH2.5—3 进行沉淀，所回收的对苯二酸（产率 1000 公斤）经洗涤后再干燥。

酸指数 675

灰 10ppm

5%二甲替甲酰胺溶液

颜色：apha 10

H_2O ，最高 0.5%

纯度：99.9%

实施例 2

其操作与实施例 1 相同，但使用氢氧化钾(701 公斤)，温度 150℃，产率 1003 公斤对苯二酸。

实施例 3

其设备与实施例 1 的相同。

1178 公斤聚对苯二酸乙二醇酯的X射线胶片载体与 700 公斤消石灰 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 混合，螺旋形热交换器的温度是 180℃，在相应于稀释 100% 的水量中回收其产物，对苯二酸钙盐是不溶的，经过滤，洗涤和干燥，然后按实施例 1 所叙述的那样将其产物分解成对苯二酸。

实施例 4

1200 公斤未洗涤的“瓶”型聚酯包装物经破碎后按实施例 1 中描述的那样处理，相反地，在水中稀释到对苯二酸钠盐的浓度为 20% 后，进行过滤，除去其不溶的产物，余下操作按实施例 1 中的进行。

该方法同样成功应用于处理其他的聚对苯二酸酯，例如处理聚对苯二酸 1, 2 丁二醇酯。