(19)中华人民共和国国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 103664513 A
(43)申请公布日 2014.03.26

(21)申请号 201210362918.1
(22)申请日 2012.09.25
(71)申请人 上海华明高技术(集团)有限公司
地址 200231 上海市徐汇区华泾路1305弄18号
申请人 华东理工大学
(72)发明人 吴秋芳 耿龙 李忠辉 杨景辉 马新胜
(74)专利代理机构 上海金盛协力知识产权代理有限公司 31242
代理人 罗大忱
(51)Int.Cl.
C07C 27/02(2006.01)
C07C 39/15(2006.01)
C07C 37/055(2006.01)
C07C 51/09(2006.01)
C07C 63/26(2006.01)
C07C 65/03(2006.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

芳香族聚酯复合材料水解与回收单体的方法

(57)摘要

本发明公开了一种芳香族聚酯复合材料水解与回收单体的方法,包括如下步骤:将芳香族聚酯复合材料与烧碱水溶液和极性溶剂混合,反应,获得芳香族聚酯的分解液,然后从所述分解液中,分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸。本发明为玻纤增强LCP的回收再利用提供了一条新途径,既解决了废弃玻纤增强LCP对环境的影响,又实现了变废为宝,回收具有重要经济价值的联苯二酚等单体。本发明的反应条件温和,不需高温高压、设备简单易操作、聚酯的分解率达97%以上,单体粗制品的总收率大于71%,分离得到纯度高的联苯二酚,具有很强的实用价值。

CN 103664513 A

1. 芳香族聚酯复合材料水解与回收单体的方法，其特征在于，包括如下步骤：将芳香族聚酯复合材料与烧碱水溶液和极性溶剂混合，反应，获得芳香族聚酯的分解液，然后从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，将芳香族聚酯复合材料与烧碱水溶液和极性溶剂混合，65~100℃反应 8~12h。

3. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所说极性溶剂选自甲醇、四氢呋喃、1,4- 二氧六环或 N,N- 二甲基甲酰胺。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于，所述芳香族聚酯复合材料是玻璃纤维与单体 4,4 一联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸原位聚合增强的芳香族聚酯复合材料，其中玻璃纤维的含量为复合材料总重量的 27~33%。

5. 根据权利要求 1 ～ 4 任一项所述的方法，其特征在于，各个组分的质量百分比如下：

芳香族聚酯复合材料	11～17%
极性溶剂	50～60%
NaOH	6～10%
水	18～24%

各个组分的百分比之和为 100%。

6. 根据权利要求 1 ～ 4 任一项所述的方法，其特征在于，还包括芳香族聚酯复合材料预处理，所述预处理的方法，包括如下步骤：将芳香族聚酯复合材料切碎成 3mm ～ 5mm 的颗粒，水洗除去杂质污物，或者水洗后再用常温碱水脱除胶质；所说碱水为浓度 0.1 ～ 0.4mol/L 的 NaOH 溶液。

7. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的方法，包括如下步骤：

蒸馏脱除极性溶剂，加水至 NaOH 的质量浓度为 4% ～ 8%，过滤，除去玻璃纤维和不溶性物质，收集滤液，加入 HCl 溶液调节 pH 值至 8~10.3，过滤，收集沉淀物和二次滤液，沉淀物经过水洗，烘干，得到联苯二酚粗制品；

二次滤液用 HCl 溶液调节 pH 值至 2~3 产生沉淀物，过滤、水洗、脱水，得到对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物。

8. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于，从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的方法，包括如下步骤：

蒸馏脱除极性溶剂，加水至 NaOH 的质量浓度为 4% ～ 8%，过滤除去玻璃纤维和不溶性物质，收集滤液，在滤液中加入 HCl 溶液调节 pH 值至 2~3，过滤得到白色沉淀物；，淀物经过水洗，烘干得到联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物。

芳香族聚酯复合材料水解与回收单体的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种芳香族共聚酯的水解方法，具体地涉及一种从废弃的液晶聚合物（liquid crystal polyester，简称 LCP）水解的方法，其目的是回收液晶聚合物中的单体：4,4- 联苯二酚，对苯二甲酸和对羟基苯甲酸。

背景技术

[0002] LCP 具高强度、高弹性率、低线性膨胀率等优点，可注塑和挤出成型，注塑时由于 LCP 在液晶态下其大分子链是高度取向的，具有异常规整的纤维状结构，其制品具有不亚于金属和陶瓷的强度，尤其是其拉伸强度和弯曲模量居各种热塑性工程塑料之首。

[0003] 目前，作为工程塑料应用的 LCP，大都是将 LCP 树脂用玻璃纤维共混增强后使用的，主要是进一步提高 LCP 的耐热性能（如耐锡焊）。这种玻纤增强 LCP 大量地用于注塑各种精密电子器件的接插器。随着 LCP 在电子工业上的大规模应用，其废弃料也与日俱增。由于经注塑加工后，LCP 树脂的力学性能、耐热性能都大幅度下降，因此难以直接将废弃料回收利用。此外，由于 LCP 的加工温度（一般高达 330℃）远高于普通的热塑性树脂的加工温度，所以也难以将 LCP 与普通树脂混用。由于 LCP 具有很强的化学惰性，难以在自然界中自然降解，如果直接把 LCP 作为固体废弃物处理，不仅会对环境造成很大的影响，也会造成资源的浪费。

[0004] 4,4 －联苯二酚是合成芳香型液晶共聚酯的重要单体。在液晶共聚酯合成过程中，玻纤为增强共聚组分，工业上采用原位熔融缩聚的方法，通过直接投料聚合出全芳香族液晶共聚酯 / 玻纤原位复合材材料，此种高分子复合材料呈现明显的向列性热致液晶的特性。联苯二酚也是一种重要的有机中间体。联苯二酚具有抗氧化，防老化的特性，这也使得其在橡胶和乳胶等制品中广泛应用；还具有耐高温的性质，可以用作聚酯、聚碳酸酯、聚苯砜、聚氨酯以及环氧树酯等的改性单体，也应用于石油行业中，染色剂行业，作为添加剂，可合成光敏材料等；4,4 －联苯二酚没有污染性，使其能够在浅色硫化橡胶制品中广泛应用，可用作食品包装、医用乳胶制品和医用手套等。

[0005] Richatd A.Lampater 等（USP4542239）描述了一种从对苯二甲酸乙二醇酯中回收对苯二甲酸，该方法是将废弃的对苯二甲酸乙二醇酯在氢氧化铵介质中加压分解，再将生成的对苯二甲酸二铵盐的水溶液酸化，得到对苯二甲酸沉淀物。Eastman Chemical Company 在其专利文献 USP6723873 描述了由 PET 经过氨解回收对苯二甲酸的方法，将 PET 聚酯与氢氧化铵反应生成对苯二甲酸二铵，在 225℃ ~300℃条件下对苯二甲酸二铵转化成为对苯二甲酸。其他已经公开的聚酯解聚的方法主要有高温热分解和酸分解的方法。热分解的方法产生很多焦油质副产品，组分成分复杂。所用的酸有盐酸和有机酸等，例如专利文献 CN1272103A 描述了有机酸存在下分解聚酯回收 2,6- 萘二甲酸的方法。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种芳香族聚酯复合材料水解与回收单体的方法，以克服现

有技术存在的缺陷。

[0007] 本发明的方法，包括如下步骤：

[0008] 将芳香族聚酯复合材料与烧碱水溶液和极性溶剂混合，65~100℃反应 8~12h，获得芳香族聚酯的分解液，然后从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸；

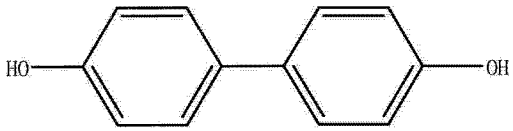
[0009] 所说极性溶剂选自甲醇、四氢呋喃、1,4- 二氧六环或 N，N- 二甲基甲酰胺；优选甲醇或 1,4- 二氧六环；

[0010] 烧碱水溶液质量百分浓度为 20~36%；

[0011] 所述芳香族聚酯复合材料为液晶聚合物（liquid crystal polyester，简称LCP），是玻璃纤维与单体 4,4 ′联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸原位聚合增强的芳香族聚酯复合材料，其中玻璃纤维的含量为复合材料总量的 27~33%（wt）；

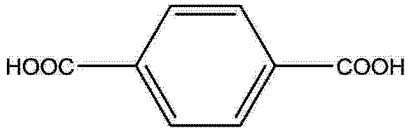
[0012] 所述 4,4 ′联苯二酚的化学结构式如下：

[0013]



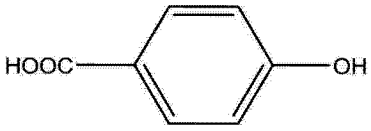
[0014] 所述对苯二甲酸的化学结构式如下：

[0015]



[0016] 所述对羟基苯甲酸的化学结构式如下：

[0017]



[0018] 各个组分的质量百分比如下：

[0019]

芳香族聚酯复合材料	11～17%
极性溶剂	50～60%
NaOH	6～10%
水	18～24%

[0020] 优选的，还包括芳香族聚酯复合材料预处理，所述预处理的方法，包括如下步骤：

[0021] 将芳香族聚酯复合材料切碎成 3mm ～ 5mm 的颗粒，水洗除去杂质污物，或者水洗后再用常温碱水脱除胶质；

[0022] 所说碱水为浓度 0.1 ～ 0.4mol/L 的 NaOH 溶液；

[0023] 所说的颗粒为颗粒三维方向的投影尺寸的最大者；

[0024] 从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的方法之一，包

括如下步骤：

[0025] 蒸馏脱除极性溶剂，加水至NaOH的质量浓度为4%～8%，过滤，除去玻璃纤维和不溶性物质，收集滤液，加入HCl溶液调节pH值至8~10.3，过滤，收集沉淀物和二次滤液，沉淀物经过水洗，烘干，得到联苯二酚粗制品；

[0026] 二次滤液用HCl溶液调节pH值至2~3产生沉淀物，过滤、水洗、脱水，得到对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物；

[0027] 所述的烘干或脱水的方法如下：通常的静态干燥的方法，例如烘箱、网带式干燥机，干燥物的温度控制在75℃～85℃；或者动态干燥的方法，例如旋转闪蒸干燥，螺旋桨叶式干燥，干燥用热介质的出口温度控制在85~110℃；

[0028] HCl溶液的浓度为0.8～1.2mol/L；

[0029] 将联苯二酚粗制品用甲醇重结晶提纯至99%(wt)，甲醇重结晶方法详细参见专利文献USP5099076（发明名称Method for preparing p,p'-biphenol）；

[0030] 分离得到的对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物，可以直接用于芳香族聚酯的合成；

[0031] 从所述分解液中，分离获得联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的方法之二，包括如下步骤：

[0032] 蒸馏脱除极性溶剂，加水至NaOH的质量浓度为4%～8%，过滤除去玻璃纤维和不溶性物质，收集滤液，在滤液中加入HCl溶液调节pH值至2~3，过滤得到白色沉淀物；，淀物经过水洗，烘干得到联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物；

[0033] 所说HCl溶液的浓度为0.8mol/L～1.2mol/L；

[0034] 上述联苯二酚、对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物可以直接用于芳香族聚酯的合成；

[0035] 本发明的方法，为玻纤增强LCP的回收再利用提供了一条新途径，既解决了废弃玻纤增强LCP对环境的影响，又实现了变废为宝，回收具有重要经济价值的联苯二酚等单体。本发明的反应条件温和，不需高温高压、设备简单易操作、聚酯的分解率达97%以上，单体粗制品的总收率大于71%，分离得到纯度高的联苯二酚，具有很强的实用价值。

附图说明

[0036] 图1实施例1重结晶所得4.4'-联苯二酚的液相色谱，横坐标为保留时间，单位为min，纵坐标为检测器信号强度值(电流电压积分)，单位为mAU

[0037] 图2实施例3重结晶后联苯二酚产物的红外谱图，横坐标为波数，单位为cm-1，纵坐标为透过率，单位为%。

具体实施方式

[0038] 实施例1

[0039] 1)将玻璃纤维含量为29.07wt%的芳香族聚酯片切成小于4.5mm的碎片；

[0040] 2)在反应釜中加入250g上述碎片原料，用500g水淋洗，空气吹干。

[0041] 3)将上述处理后的碎片投入3L反应釜，注入1000g1,4-二氧六环，之后在搅拌条件下加入525g浓度29wt%的NaOH水溶液，加热至100℃，搅拌条件下水解反应10h。

[0042] 4) 上述水解液混合物置于旋转蒸发仪中减压蒸出 1,4- 二氧六环，得到固体中间产物呈灰白色。加入水 1600g，溶液 pH 值为 13.8，过滤收集滤液。

[0043] 5) 滤液中加入浓度为 0.8mol/l HCl 水溶液调节 pH，控制溶液 pH 值为 9.0，有白色沉淀产生，过滤后滤饼用 200g 水洗涤，然后在干燥箱中 80℃干燥 6h，得到白色的粗制联苯二酚 62g。

[0044] 6) 将粗制联苯二酚用甲醇重结晶三次得到 49g 白色针状联苯二酚，HP1100 型液相色谱分析纯度达到 99.3wt%，见附图 1。

[0045] 7) 二次滤液中再次加入 1mol/l HCl 水溶液调节 pH 值到 2.0，过滤后滤饼用 250g 水洗涤滤饼，然后在干燥箱中 80℃干燥 6h，得到对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物 81g。

[0046] 分解与分离后单体粗制品的总收率为 80.6wt%〔(62 ＋ 81)/(250×(1-0.2907))〕。

[0047] 实施例 2

[0048] 原料的加料量、反应条件如实例 1，所不同的是用甲醇代替二氧六环，水解反应温度为 66℃，一次滤液中加入浓度 1.2mol/l 的 HCl 水溶液控制溶液 pH 值为 8.1，得到白色的粗制联苯二酚 56g。

[0049] 二次滤液用 1.2mol/l 的 HCl 溶液控制溶液 pH 值为 2.5，得到对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物 70g。

[0050] 用甲醇重结晶三次得到 45g 白色针状联苯二酚，纯度为 99.5wt％。

[0051] 分解与分离后单体粗制品的总收率为 71.1wt%。

[0052] 实施例 3

[0053] 1) 采用实施例 1 相同的玻璃纤维增强的芳香族聚酯碎片，1000g 碎片用 1.5L 水浸泡 30min，滤出水后用 0.5L 水冲洗，然后加入到浓度 0.2mol/l 烧碱水溶液 2000g 中，常温浸泡 60min，滤出碱液，用 0.5L 水淋洗，然后用空气吹干。

[0054] 2) 取 270g 上述清洗过后的碎片，加入到 3L 反应釜中，注入 900g 1,4- 二氧六环，之后在搅拌条件下加入 450g 浓度 33wt% 的 NaOH 水溶液，加热至在 95℃，搅拌条件下水解反应 12h。

[0055] 3) 水解液混合物置于旋转蒸发仪中减压蒸出 1,4- 二氧六环，加入水 1600g，溶液 pH 大于 13，趁热过滤并得到一次滤液。

[0056] 4) 一次滤液中加入 1.0mol/l HCl 水溶液调节 pH 值为 8.3，有白色沉淀产生，过滤后滤饼用 250g 水洗涤，然后在干燥箱中 80℃干燥 4h，得到白色的粗制联苯二酚 69g ；再用甲醇重结晶三次得到 55g 白色针状联苯二酚，液相色谱分析其纯度达到 99.5wt%，其红外吸收图谱见附图 2。

[0057] 5) 二次滤液用 1.2mol/l 的 HCl 溶液控制溶液 pH 值为 2，过滤，滤饼用 200g 水洗涤，然后在干燥箱中 80℃干燥 6h，得到对苯二甲酸和对羟基苯甲酸的混合物 84g。

[0058] 分解与分离后单体粗制品的总收率为 79.9%

[0059] 实施例 4

[0060] 与实施例 3 所列步骤 1)~3) 相同，所不同的是用四氢呋喃代替二氧六环，溶剂用量增加为 1000g，烧碱溶液的浓度为 28wt%，水解反应温度为 68℃，水解反应时间为 8h。

[0061] 一次滤液中加入浓度 1.0mol/l 的 HCl 水溶液使溶液的 pH 值为 2，产生白色沉淀，过滤得到滤饼，用 200g 水洗涤后放在干燥箱中 80℃干燥 6h，得到 158g 混合粉末，

HP1100 型液相色谱分析产物只含有联苯二酚、对苯二甲酸、对羟基苯甲酸，其中含联苯二酚 46.65wt%、对苯二甲酸 41.67wt% 和对羟基苯甲酸 11.68wt%。

[0062] 分解与分离后单体粗制品的总收率为 82.5wt%。

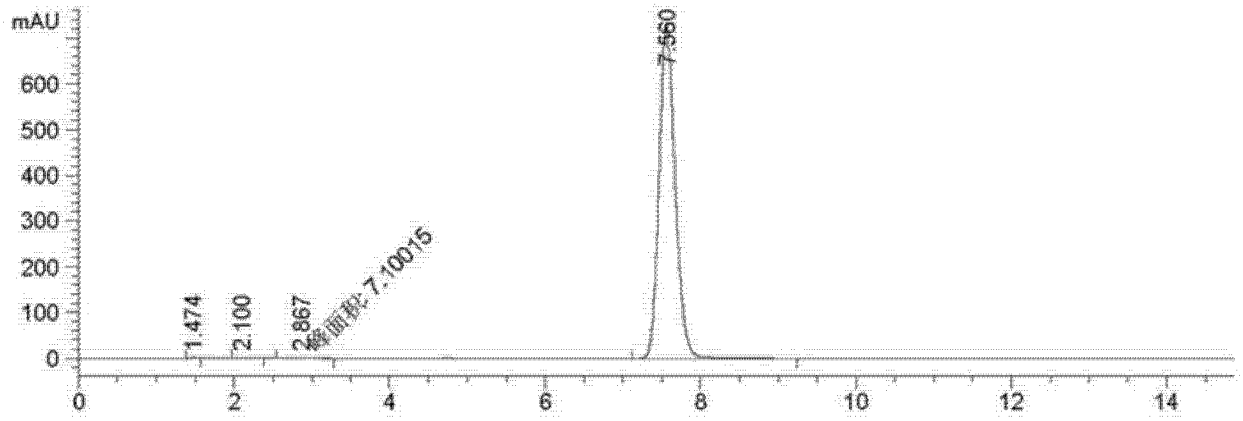

mAU
600
500
400
300
200
100
0
1.474
2.100
2.867
峰面积:7.10015
7.560
0
2
4
6
8
10
12
14

图 1

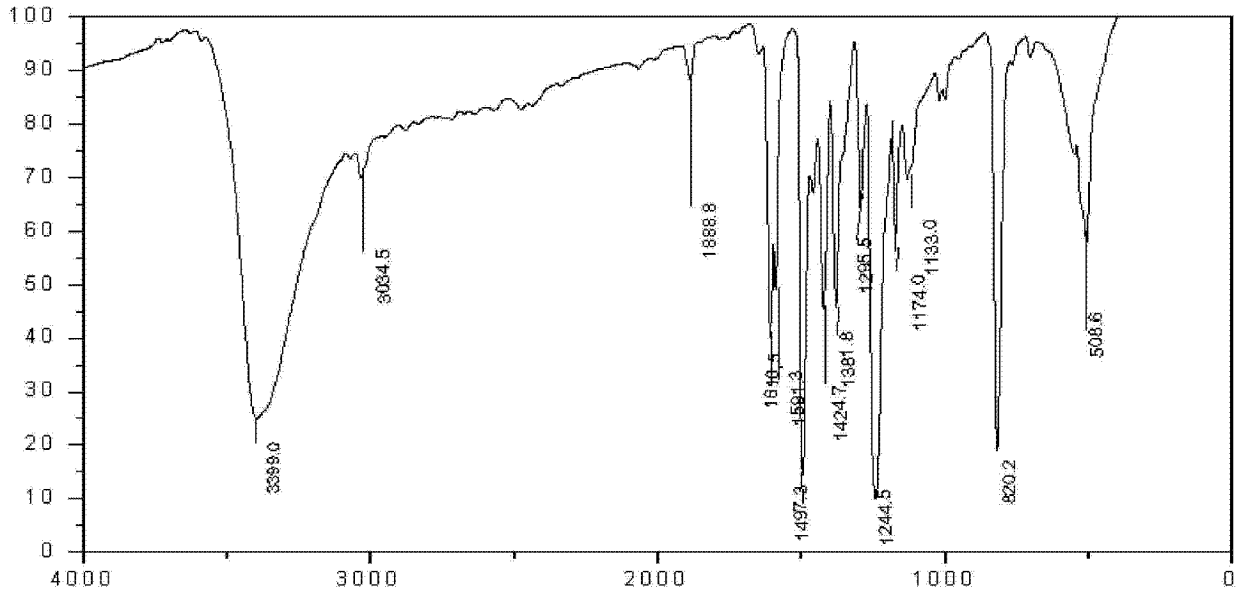

100
90
80
70
60
50
40
30
20
10
0
3399.0
3034.5
1888.8
1610.5
1591.3
1497.3
1424.7
1381.8
1295.5
1244.5
1174.0
1133.0
820.2
508.6
4000
3000
2000
1000
0

图 2