

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(11) 034835

(13) B1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОМУ ПАТЕНТУ

- | | | |
|---------------------------------------|---------------|------------------------------|
| (45) Дата публикации и выдачи патента | (51) Int. Cl. | <i>C08J 11/10</i> (2006.01) |
| 2020.03.26 | | <i>C08J 11/20</i> (2006.01) |
| (21) Номер заявки | | <i>C08J 11/24</i> (2006.01) |
| 201890164 | | <i>C08J 11/26</i> (2006.01) |
| (22) Дата подачи заявки | | <i>C07C 51/09</i> (2006.01) |
| 2016.07.07 | | <i>C07C 67/475</i> (2006.01) |
| | | <i>C07C 69/82</i> (2006.01) |
| | | <i>C08G 63/183</i> (2006.01) |
| | | <i>C08G 63/78</i> (2006.01) |

(54) ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

- | | |
|---|--|
| (31) 14/795,116 | (56) US-A-5045122 |
| (32) 2015.07.09 | HAGA, T. "Case II swelling of poly (ethylene terephthalate) in organic solvents", Journal of Applied Polymer Science, 1981, Vol. 26, No. 8, p. 2649-2655, See synopsis |
| (33) US | US-A1-20090032015 |
| (43) 2018.08.31 | US-B2-8513379 |
| (86) PCT/US2016/041392 | US-A-5386055 |
| (87) WO 2017/007965 2017.01.12 | |
| (71)(73) Заявитель и патентовладелец: ЛУП ИНДАСТРИС, ИНК. (US) | |
| (72) Изобретатель: Эссадам Хатем (US) | |
| (74) Представитель: Строкова О.В. (RU) | |

-
- (57) Изобретение относится к деполимеризации полимеров и регенерации исходных веществ для получения полимера. Изобретение относится также к деполимеризации полиэтилентерефталата (PET) и регенерации терефталевой кислоты и этиленгликоля.
-

034835 B1

034835 B1

034835

B1

Перекры́тные ссылки на родственные заявки

Настоящая заявка является частичным продолжением заявки США № 14/795116, поданной 9 июля 2015 г., которая полностью включена в данную заявку посредством отсылки.

Область техники, к которой относится изобретение

Настоящее изобретение относится к деполимеризации полимеров и выделению исходных веществ, используемых для получения нового полимера. Данное изобретение относится также к деполимеризации полиэтилентерефталата (PET) и к выделению терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Сведения о предшествующем уровне техники

Способы переработки PET можно разделить на четыре группы, а именно первичную, вторичную, третичную и четвертичную вторичную переработку.

Сущность изобретения

Согласно одному из аспектов предусмотрен способ деполимеризации полимера, включающего сложноэфирные функциональные группы, с получением соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов для применения в получении новых полимеров, включающий смешивание полимера со смесью: (i) неполярного растворителя для набухания полимера и (ii) агента, способного к разрушению сложноэфирной связи, состоящего из смеси спирта и гидроксида; при этом смешивание продолжают в течение времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов; и способ осуществляют без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам смесь спирта и гидроксида добавляется к полимеру одновременно с неполярным растворителем.

Согласно некоторым вариантам отношение неполярного растворителя к спирту составляет от примерно 1:10 до примерно 1:50 (об.:об.).

Согласно некоторым вариантам полимер смешивают с неполярным растворителем, гидроксидом и спиртом в течение промежутка времени от примерно 0 до примерно 5 ч.

Согласно некоторым вариантам полимер смешивают с неполярным растворителем, гидроксидом и спиртом при атмосферном давлении.

Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель, способный вызывать набухание полимера, представляет собой галогенированный растворитель.

Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой линейный C₁-C₄-спирт.

Согласно некоторым вариантам гидроксид выбран из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, гидроксида щелочно-земельного металла, гидроксида аммония и их комбинации.

Согласно некоторым вариантам полимер представляет собой отходы.

Согласно некоторым вариантам отходы содержат остатки, не включающие полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы.

Согласно некоторым вариантам остатки включают по меньшей мере одну из крышек бутылок, животный клей, бумагу, остаточную жидкость и загрязнения (мусор).

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, представляет собой полиэтилентерефталат и соответствующие спиртовые и карбоксикислотные компоненты для получения полимера представляют собой терефталевую кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам терефталевая кислота или её соль, полученные в результате деполимеризации, содержат менее примерно 1% (вес./вес.) примесей.

Согласно некоторым вариантам примеси содержат по меньшей мере один компонент из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

Согласно другому аспекту предусмотрен способ деполимеризации полимера, включающего сложноэфирные функциональные группы, с получением соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов для применения в получении новых полимеров, включающий смешивание полимера со смесью: (i) от примерно 3 до примерно 5 об.% неполярного растворителя для набухания полимера, при этом неполярный растворитель представляет собой галогенированный растворитель; (ii) от примерно 95 до примерно 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и (iii) гидроксида; и смешивание продолжают в течение примерно 1 ч; и способ осуществляют без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам полимер, включающий сложноэфирные функциональные группы, является полиэтилентерефталатом и исходные вещества для получения полимера представляют собой терефталевую кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам терефталевая кислота или её соль, полученные в результате деполимеризации, содержат менее примерно 1% (вес./вес.) примесей.

Согласно некоторым вариантам примеси содержат по меньшей мере один компонент из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

Согласно другому аспекту предусмотрен способ деполимеризации полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты или её соли и этиленгликоля, включающий смешивание полиэтилентерефталата со смесью: (i) от примерно 3 до примерно 5 об.% неполярного растворителя для набухания полимера, при этом неполярный растворитель представляет собой галогенированный растворитель; (ii) от

примерно 95 до примерно 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и (iii) гидроксида; и смешивание продолжают в течение примерно 1 ч; и процесс осуществляют без использования внешнего тепла.

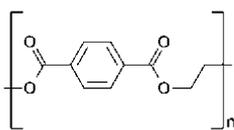
Сведения, подтверждающие возможность осуществления изобретения

Превращение многих сложных эфиров в кислоты и спирты осуществляется при кипячении сложного эфира в смеси основания и спирта. Однако превращение некоторых сложных эфиров является очень трудным, как и превращение сложных полиэфиров в их соответствующие кислоты и гликоли. Сложные полиэфиры обычно не растворяются в растворителях, которые используются для превращения сложных эфиров в спирт и кислоту. Кроме того, сложные полиэфиры часто являются сильно кристаллизованными, что также ограничивает их растворимость и затрудняет действие основания на сложноэфирные связи.

Полиэтилентерефталат (иногда пишут поли(этилентерефталат)), обычное сокращение PET, является наиболее распространённым термопластичным полимером в семействе сложных полиэфиров и в виде волокон используется для изготовления одежды, контейнеров для жидкостей и пищевых продуктов, формования листовых термопластов и в комбинации со стекловолокном для получения технополимеров. Он также известен под торговым названием Mylar®, Decron®, Terylene® или Recron®.

Большая часть получаемого во всём мире PET предназначена для синтетических волокон (более 60%), изготовления бутылок, составляющего примерно 30% от мировой потребности. Этот сложный полиэфир составляет до примерно 18% от мирового производства полимеров и занимает третье место среди производимых полимеров; полиэтилен (PE) и полипропилен (PP) занимают первое и второе места соответственно.

PET состоит из полимеризованных повторяющихся единиц мономерного этилентерефталата (C₁₀H₈O₄) (формула I)



Формула I

В зависимости от способа получения и термической предыстории полиэтилентерефталат существует как в аморфном (прозрачном), так и в полукристаллическом состоянии. Полукристаллический материал может быть прозрачным (размер частиц < 500 нм) или матовым и белым (размер частиц до нескольких микрометров) в зависимости от его кристаллической структуры и размера частиц. Его мономер бис-(2-гидроксиэтил)терефталат можно получать по реакции этерификации между терефталевой кислотой и этиленгликолем, при этом в качестве побочного продукта образуется вода, или по реакции переэтерификации между этиленгликолем и диметилтерефталатом, при этом в качестве побочного продукта образуется метанол. Полимеризация осуществляется через реакцию поликонденсации мономеров (происходит сразу же после этерификации/переэтерификации) с водой, являющейся побочным продуктом.

Поскольку полиэтилентерефталат представляет собой материал, являющийся барьером для воды и влаги, пластиковые бутылки, изготовленные из PET, широко применяются для безалкогольных напитков. В случае особых бутылок, таких как бутылки, предназначенные для пива, PET прослаивается дополнительным слоем из поливинилового спирта (PVOH) для дальнейшего уменьшения его проницаемости для кислорода.

Двуосно-ориентированная плёнка из PET (часто известная под торговым названием Mylar®) может быть алюминирована путём конденсации тонкой плёнки металла на её поверхности для уменьшения её проницаемости и для того, чтобы сделать её отражающей и матовой (MPET). Эти свойства полезны во многих областях, включая гибкую упаковку пищевых продуктов и термическую изоляцию. Благодаря высокой механической прочности плёнка из PET часто используется для изготовления лент, таких как носители для магнитных лент или подложка для адгезионных лент, которые чувствительны к давлению. Она часто используется для изготовления фабричного флиса.

Неориентированные листы из PET могут подвергаться термоформованию для производства подносов и блистерных упаковок. Когда используется кристаллический PET, подносы можно применять для хранения замороженных обедов, так как они выдерживают как замораживание, так и запекание в печи. В противоположность аморфному PET, который является прозрачным, кристаллизующийся PET или CPET имеет тенденцию становиться чёрным.

PET применяется так же, как подложка в тонких плёнках и солнечных батареях.

Первичная переработка (рециклинг).

Первичная переработка, известная также как реэкструзия, является самым старым способом вторичной переработки PET. Она относится к рециклингу "на месте" бракованных материалов, которые имеют свойства, которые похожи на свойства первоначальных продуктов. Это процесс является простым и дешёвым, но требует использования незагрязнённых бракованных материалов и относится только к одному виду отходов, что делает этот способ непопулярным среди субъектов рециклинга.

Вторичная переработка.

Вторичная переработка, также известная как механический рециклинг, стала применяться в 1970-е годы. Она включает отделение полимера от загрязняющих веществ и повторную переработку в гранулы

механическими способами. Стадии механического рециклинга включают сортировку и отделение отходов, удаление загрязняющих веществ, уменьшение размера путём раздавливания и измельчения, экструзию при нагреве и изменение формы. Чем сложнее являются отходы и чем больше они загрязнены, тем труднее осуществить механическую вторичную переработку. Среди основных характеристик вторичной переработки находятся гетерогенность твёрдых отходов и ухудшение свойств продуктов каждый раз при рециклинге. Поскольку реакции полимеризации теоретически все являются обратимыми, применение нагрева приводит к фотоокислению и механическим нагрузкам, что вызывает ухудшение свойств продукта. Другой проблемой является нежелательный серый цвет, получающийся при применении отходов, которые содержат такой же тип полимера, но имеют другой цвет.

Третичная переработка.

Третичная переработка, более известная как химический рециклинг, включает трансформацию полимерной цепи ПЕТ. Обычно при сольволитическом расщеплении цепи этот процесс может быть или полной деполимеризацией до мономеров, или частичной деполимеризацией до олигомеров и других промышленных химических реагентов. Так как ПЕТ представляет собой сложный полиэфир со сложноэфирными функциональными группами, он может расщепляться некоторыми реагентами, такими как вода, спирты, кислоты, гликоли и амины. Кроме того, ПЕТ образуется при необратимой реакции поликонденсации, поэтому он может превращаться в его мономер или олигомер при сдвиге реакции в обратном направлении путём добавления продукта конденсации. Такие низкомолекулярные продукты затем могут быть очищены и снова использованы в качестве сырых материалов для получения высококачественных химических продуктов (Carta et al., 2003, *Environmental Science And Pollution Research*, Vol. 10, No. 6, p. 390-394). Среди способов рециклинга химический рециклинг является наиболее разработанным и единственным приемлемым в соответствии с принципами "долгосрочного развития", определяемого как развитие, которое отвечает требованиям данного поколения без компромисса со способностью будущих поколений соответствовать их требованиям, потому что он приводит к образованию сырьевых материалов (мономеров), из которых получался первоначальный полимер. При этом окружающая среда не перегружается и нет необходимости в дополнительных источниках для производства ПЕТ. Существуют три основных метода химического рециклинга ПЕТ в зависимости от добавленной молекулы, содержащей гидроксильную группу: гликоля при гликолизе, метанола при метанолизе и воды при гидролизе. Другие методы включают аминолит и аммонолиз.

Гидролиз.

Гидролиз включает деполимеризацию ПЕТ с получением терефталевой кислоты (ТРА) и этиленгликоля при добавлении воды в кислой, щелочной или нейтральной среде. Продукты гидролиза можно использовать для получения первичного ПЕТ или они могут быть превращены в более дорогие химические вещества, такие как щавелевая кислота (Yoshioka et al., 2003, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 42, No. 4, p. 675-679). Для кислого гидролиза обычно применяют концентрированную серную кислоту (патенты США №№ 3952053; 4355175), для щелочного гидролиза используют каустическую соду (Alter, 1986, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, p. 103-128, Herman Mark, Wiley Interscience) и для нейтрального гидролиза применяют воду или пар (Campanelli et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 48, No. 3, (April 1993), p. 443-451 и Campanelli et al., *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 53, No. 8, (August 1994), p. 985-991). По сравнению с метанолизом и гликолизом гидролиз протекает медленно, так как среди трёх агентов деполимеризации (а именно воды, метанола, этиленгликоля) вода является самым слабым нуклеофилом. Она также всегда требует применения высоких температур или высоких давлений, или их комбинации. Другой недостаток гидролиза заключается в трудностях выделения мономера ТРА, при этом требуются многочисленные стадии для того, чтобы получить требуемую чистоту.

Метанолиз.

Метанолиз является деполимеризацией ПЕТ с получением диметилтерефталата (DMT) и этиленгликоля (EG) при действии метанола.

Гликолиз.

Гликолиз осуществляют при использовании этиленгликоля с получением бис-(2-гидроксиэтил)терефталата (ВНЕТ) и других гликолизатов ПЕТ, которые могут быть использованы для производства ненасыщенных смол, полиуретановых пен, сложных сополиэфиров, акриловых покрытий и гидрофобных красителей. ВНЕТ, полученный путём гидролиза, может быть добавлен к чистому ВНЕТ, и эта смесь может быть использована для одного из двух способов получения ПЕТ (на основе DMT или на основе ТРА). Благодаря его гибкости гликолиз является самым старым, самым простым и в меньшей степени требующим капиталовложений способом. Вследствие этих причин гликолизу ПЕТ уделялось большое внимание. Были опубликованы многочисленные работы, посвящённые гликолизу ПЕТ, когда реакция проводилась в широком интервале температур и времени.

Изучение кинетики гликолиза ПЕТ показало, что гликолиз, осуществляемый без катализатора (такого как соли металлов, цеолиты или ионные жидкости), протекает очень медленно и полная деполимеризация ПЕТ до ВНЕТ не может быть достигнута. При этом также получается конечный продукт, который содержит значительное количество других олигомеров в добавление к мономеру ВНЕТ. Это вызывает трудности при выделении мономера ВНЕТ, когда он является желательным продуктом. Таким образом,

усилия исследователей были направлены на увеличение скорости и выхода мономера ВНЕТ путём создания высокоэффективных катализаторов и других методик и на оптимизацию условий реакции (например, температуры, времени, отношения ПЕТ/ЕГ, отношения ПЕТ/катализатор).

Четвертичная переработка.

Четвертичная переработка представляет собой выделение энергозапаса из отходов пластиков путём сжигания. Когда сбор, сортировка и выделение отходов пластиков затруднены или не выгодны экономически или отходы являются токсичными и вредными при переработке, лучшим методом использования отходов является их сжигание для выделения химической энергии, накопленной в пластиках в виде термической энергии. Однако считается, что это неприемлемо с экологической точки зрения из-за возможных рисков для здоровья за счёт токсичных веществ, появляющихся в воздухе.

Усовершенствование процесса рециклинга ПЕТ.

Благодаря растущему использованию полиэтилентерефталата в промышленности упаковочных материалов и производства волокон (ковров и текстильных материалов) существует необходимость в эффективном, энергосберегающем, высокопроизводительном и экономичном способе деполимеризации полиэтилентерефталата с целью получения терефталевой кислоты и этиленгликоля при регенерации полиэтилентерефталата.

В соответствии с одним из аспектов предусмотрен способ деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирные функциональные группы, с получением соответствующих исходных веществ для применения при получении новых полимеров, включающий смешивание полимера со смесью: (i) неполярного растворителя, способного вызвать набухание полимера; и (ii) агента, способного к разрушению сложноэфирной связи; при этом смешивание продолжается в течение времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением соответствующих исходных веществ; и процесс осуществляется без применения внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам агент, способный к разрушению сложноэфирной связи, представляет собой смесь спирта и гидроксида.

Согласно некоторым вариантам смесь спирта и гидроксида добавляется к полимеру одновременно с неполярным растворителем.

Согласно некоторым вариантам отношение неполярного растворителя к спирту составляет от примерно 1:10 до примерно 1:50 (об.:об.).

Согласно некоторым вариантам полимер смешивают с неполярным растворителем, гидроксидом и спиртом в течение времени от примерно 0 до примерно 5 ч.

Согласно некоторым вариантам полимер смешивают с неполярным растворителем, гидроксидом и спиртом при атмосферном давлении.

Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель, способный вызвать набухание полимера, представляет собой галогенированный растворитель.

Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой линейный C₁-C₄-спирт.

Согласно некоторым вариантам гидроксид выбран из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, гидроксида щёлочно-земельного металла, гидроксида аммония и их комбинации.

Согласно некоторым вариантам полимер представляет собой отходы полимера.

Согласно некоторым вариантам отходы содержат остатки, не включающие полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы.

Согласно некоторым вариантам остатки включают по меньшей мере одну из крышек бутылок, животный клей, бумагу, остаточную жидкость и загрязнения.

Согласно некоторым вариантам полимер, включающий сложноэфирные функциональные группы, является полиэтилентерефталатом и исходные вещества для получения полимера представляют собой терефталевую кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам терефталевая кислота или её соль, полученные в результате деполимеризации, содержат менее примерно 1% (вес./вес.) примесей.

Согласно некоторым вариантам примеси содержат по меньшей мере один компонент из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

Согласно другому аспекту предусмотрен способ деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирные функциональные группы, с получением соответствующих исходных веществ для применения при получении новых полимеров, включающий смешивание полимера со смесью: (i) от примерно 3 до примерно 5 об.% неполярного растворителя, способного вызвать набухание полимера; при этом неполярный растворитель представляет собой галогенированный растворитель; (ii) от примерно 95 до примерно 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и (iii) гидроксида; при этом смешивание продолжают в течение примерно 1 ч; и процесс осуществляется без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам полимер, включающий сложноэфирные функциональные группы, является полиэтилентерефталатом и исходные вещества для получения полимера представляют собой терефталевую кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам терефталевая кислота или её соль содержат менее примерно 1% (вес./вес.) примесей.

Согласно некоторым вариантам примеси содержат по меньшей мере один компонент из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

Согласно другому аспекту предусмотрен способ деполимеризации полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты или её соли и этиленгликоля, включающий смешивание полиэтилентерефталата со смесью: (i) от примерно 3 до примерно 5 об.% неполярного растворителя, способного вызвать набухание полимера; при этом неполярный растворитель представляет собой галогенированный растворитель; (ii) от примерно 95 до примерно 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и (iii) гидроксида; при этом смешивание продолжают в течение примерно 1 ч; и процесс осуществляют без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению пригоден для деполимеризации полимеров, содержащих сложноэфирные функциональные группы, в любой форме, такой как крупногабаритные отходы, так как превращение является быстрым и процесс не требует наличия стадии измельчения. Согласно некоторым вариантам используются хлопьевидные полимеры. Согласно некоторым вариантам эти полимеры смешиваются с остатками, такими как, но без ограничения, пробки для бутылок, животный клей, бумага, остаточная жидкость, пылевидные материалы или их комбинация.

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, выбран из полиэтилентерефталата (PET), полигликолида или полигликолевой кислоты (PGA), полимолочной кислоты (PLA), поликапролактона (PCL), полигидроксиалканоата (PHA), полигидроксibuтирата (PHB), полиэтиленадипината (PEA), полибутиленсукцината (PBS), поли(3-гидроксibuтират-со-3-гидроксивалерата) (PHBV), полибутилентерефталата (PBT), плитриметилентерефталата (PTT), полиэтиленнафталата (PEN), вектрана и их комбинации.

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, представляет собой полиэтилентерефталат (PET).

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, представляет собой олигомер на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, представляет собой олигомер на основе дикарбоновой кислоты и диола, при этом дикарбоновая кислота выбрана из группы, состоящей из нафталиндикарбоновой кислоты, дифенилдикарбоновой кислоты, дифенилового эфира дикарбоновой кислоты, дифенилсульфондикарбоновой кислоты, дифеноксизандикарбоновой кислоты, янтарной кислоты, адипиновой кислоты, себациновой кислоты, азелаиновой кислоты, декандикарбоновой кислоты, циклогександикарбоновой кислоты, тримеллитовой кислоты, пиромеллитовой кислоты и их комбинации, и диол выбран из группы, состоящей из триметиленгликоля, 1,2-пропандиола, тетраметиленгликоля, неопентилгликоля, гексаметиленгликоля, декаметиленгликоля, додекаметиленгликоля, 1,4-циклогександиметанола, диэтиленгликоля, триэтиленгликоля, тетраэтиленгликоля, полиэтиленгликоля, дипропиленгликоля, трипропиленгликоля, тетрапропиленгликоля, полипропиленгликоля, ди(тетраметилен)гликоля, три(тетраметилен)гликоля, политетраметиленгликоля, пентаэритрита, 2,2-бис-(4-β-гидроксиэтоксифенил)пропана и их комбинации.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению пригоден для деполимеризации полиэтилентерефталата в любой форме, такой как крупногабаритные отходы, так как превращение является быстрым и процесс не требует наличия стадии измельчения. Согласно некоторым вариантам отходы промывают перед деполимеризацией. Согласно некоторым вариантам отходы не промывают перед деполимеризацией. Согласно некоторым вариантам используются хлопьевидные полимеры. Согласно некоторым вариантам эти полимеры смешиваются с остатками, такими как, но без ограничения, пробки для бутылок, животный клей, бумага, остаточная жидкость, пылевидные материалы или их комбинация.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению пригоден для селективной деполимеризации полимеров, содержащих сложноэфирные функциональные группы, при этом полимер, содержащий сложноэфирные функциональные группы, смешивают с другими полимерами, такими как, например, но без ограничения, полиэтилен, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен или их комбинация.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению пригоден для селективной деполимеризации полиэтилентерефталата, при этом полиэтилентерефталат смешивают с другими полимерами, такими как, например, но без ограничения, полиэтилен, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен или их комбинация.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению пригоден для селективной деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирные функциональные группы, с получением исходных веществ для применения при получении новых полимеров, этот способ включает смешивание полимера со смесью: (i) неполярного растворителя, способного вызвать набухание полимера; и (ii) агента, способного к разрушению сложноэфирной связи; при этом смешивание продолжают в течение времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением соответствующих исходных веществ; и процесс осуществляют без использования внешнего тепла.

Предыдущие способы деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирные функциональные

группы, предусматривали, что растворитель, используемый при осуществлении способа, должен был быть растворителем, способным повышать нуклеофильность иона, применяемого для разрушения сложноэфирной связи, такого как гидроксильная группа. Таким образом, в известных источниках указывалось, что оптимальные скорости деполимеризации достигались при применении системы растворителей с высокими диэлектрическими константами, такой как смеси спирта и воды или смеси DMSO и воды. Кроме того, для повышения нуклеофильности иона, такого как гидроксильная группа, в таких системах растворителей требовалось сильное взаимодействие растворитель-растворитель. Применение таких растворителей требовало высоких температур для эффективной деполимеризации полимера.

В противоположность этому, растворитель, описанный в данной заявке, является неполярным растворителем, и температура, требующаяся для деполимеризации полимера, является температурой окружающей среды или близкой к ней температурой. Повышенная эффективность способов, описанных в данной заявке, обеспечивает значительное сокращение энергии и расходов, что делает рециклинг таких полимеров экономически выгодным и конкурентным.

Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель представляет собой растворитель, способный к разрушению водородных связей в полимерах. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель способен вызывать набухание полимеров. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель способен растворять полимеры. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель представляет собой апротонный неполярный растворитель. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель представляет собой галогенированный растворитель. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель представляет собой хлорсодержащий растворитель. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель представляет собой дихлорметан, дихлорэтан, тетрахлорэтан, хлороформ, тетрахлорметан, трихлорэтан или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам агент, способный к разрушению сложноэфирных групп, является смесью спирта и основания. Согласно некоторым вариантам агент, способный к разрушению сложноэфирных групп, является смесью спирта и кислоты.

Согласно некоторым вариантам спирт, используемый в составе агента, способного к разрушению сложноэфирных групп, является спиртом, который способен растворять основание. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой линейный, разветвлённый, циклический спирт или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой линейный C₁-C₄ спирт. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой метанол, этанол, пропанол, бутанол или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой метанол, этанол, пропанол или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой метанол. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой этанол. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой разветвлённый C₃-C₄ спирт. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой трет-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, изопропанол, втор-пропанол или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам спирт представляет собой циклический C₃-C₈ спирт. Согласно некоторым вариантам такой спирт представляет собой циклопропанол, циклобутанол, циклопентанол, циклогексанол, циклогептанол или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам основание, используемое в составе агента, способного к разрушению сложноэфирных групп, является основанием, которое, по существу, растворяется в конечном растворе.

Согласно некоторым вариантам основание, способное к разрушению сложноэфирных групп, является алкоксидом. Согласно некоторым вариантам алкоксид представляет собой C₁-C₄ алкоксид. Согласно некоторым вариантам алкоксид выбран из группы, состоящей из метоксида, этоксида, н-пропоксида, н-бутоксида, трет-бутоксида, втор-бутоксида, изобутоксида, изопропоксида, втор-пропоксида и их комбинации. Согласно некоторым вариантам алкоксид представляет собой метоксид, этоксид или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам основание, способное к разрушению сложноэфирных групп, представляет собой гидроксид. Согласно некоторым вариантам гидроксид выбран из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, гидроксида щёлочно-земельного металла, гидроксида аммония или их комбинации. Согласно некоторым вариантам гидроксид выбран из группы, состоящей из гидроксида натрия, гидроксида калия, гидроксида кальция, гидроксида лития, гидроксида магния, гидроксида аммония, гидроксида тетраалкиламмония или их комбинации. Согласно некоторым вариантам гидроксид представляет собой гидроксид натрия, гидроксид калия или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам гидроксид является гидроксидом натрия. Согласно некоторым вариантам гидроксид является гидроксидом калия. Согласно некоторым вариантам гидроксид представляет собой смесь гидроксида натрия и гидроксида калия.

Согласно некоторым вариантам кислота, используемая в составе агента, способного к разрушению сложноэфирных групп, является органической кислотой. Согласно некоторым вариантам кислота, используемая в составе агента, способного к разрушению сложноэфирных групп, является неорганической кислотой. Согласно некоторым вариантам кислота представляет собой серную кислоту, соляную кислоту или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам мольное отношение основания или кислоты к сложноэфирным свя-

(об.:об.), примерно 1:47 (об.:об.), примерно 1:48 (об.:об.), примерно 1:49 (об.:об.) или примерно 1:50 (об.:об.).

Согласно некоторым вариантам количество спирта составляет от примерно 70 до примерно 99 об.% от общего объёма смеси. Согласно некоторым вариантам количество спирта составляет от примерно 95 до примерно 97 об.% от общего объёма смеси. Согласно некоторым вариантам количество спирта составляет примерно 70, примерно 71, примерно 72, примерно 73, примерно 74, примерно 75, примерно 76, примерно 77, примерно 78, примерно 79, примерно 80, примерно 81, примерно 82, примерно 83, примерно 84, примерно 85, примерно 86, примерно 87, примерно 88, примерно 89, примерно 90, примерно 91, примерно 92, примерно 93, примерно 94, примерно 95, примерно 96, примерно 97, примерно 98 или примерно 99 об.% от общего объёма смеси.

Согласно некоторым вариантам количество неполярного растворителя составляет от примерно 1 до примерно 30 об.% от общего объёма смеси. Согласно некоторым вариантам количество неполярного растворителя составляет от примерно 3 до примерно 5 об.% от общего объёма смеси. Согласно некоторым вариантам количество неполярного растворителя составляет примерно 1, примерно 2, примерно 3, примерно 4, примерно 5, примерно 6, примерно 7, примерно 8, примерно 9, примерно 10, примерно 11, примерно 12, примерно 13, примерно 14, примерно 15, примерно 16, примерно 17, примерно 18, примерно 19, примерно 20, примерно 21, примерно 22, примерно 23, примерно 24, примерно 25, примерно 26, примерно 27, примерно 28, примерно 29 или примерно 30 об.% от общего объёма смеси.

Согласно некоторым вариантам полимер смешивают с неполярным растворителем и агентом, способным разрушать сложноэфирные связи, в течение промежутка времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением исходных веществ для получения полимера.

Согласно некоторым вариантам деполимеризация является мгновенной. Согласно некоторым вариантам время, достаточное для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением исходных веществ для получения полимера, составляет от примерно 0 до примерно 24 ч. Согласно некоторым вариантам время, достаточное для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением исходных веществ для получения полимера, составляет от примерно 0 до примерно 20 ч, от примерно 0 до примерно 15 ч, от примерно 0 до примерно 10 ч, от примерно 0 до примерно 5 ч, от примерно 0 до примерно 4 ч, от примерно 0 до примерно 3 ч, от примерно 0 до примерно 2 ч или от примерно 0 до примерно 1 ч. Согласно некоторым вариантам время, достаточное для деполимеризации по меньшей мере части полимера с получением исходных веществ для получения полимера, составляет примерно 0, 0.1, 0.2, 0.3, примерно 0.4, примерно 0.5, примерно 0.6, примерно 0.7, примерно 0.8, примерно 0.9 или примерно 1 ч.

По контрасту с известными способами деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирную группу (например, PET), которые требовали применения высоких температур, таких как температура между примерно 80 и примерно 150°C, для завершения процесса деполимеризации, способы, описанные в данной заявке, представляют собой способы быстрой деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирную группу (например, PET), при температурах окружающей среды или близких к ней. В результате описанные в данной заявке способы деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирную группу (например, PET), являются более энергоёмкими и обеспечивают получение исходных веществ для получения новых полимеров при снижении расходов, что делает процесс рециклинга конкурентным по сравнению со способами, использующими исходные вещества, которые не были получены из рециклированных материалов. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению проводят при температуре окружающей среды. Согласно некоторым вариантам температура окружающей среды составляет 25±5°C.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению проводят без применения внешнего тепла. Согласно некоторым вариантам реакция является экзотермической, и температура реакционной смеси повышается до по меньшей мере 30, по меньшей мере 35, по меньшей мере 40, по меньшей мере 45, по меньшей мере 50, по меньшей мере 55 или даже по меньшей мере 60°C. Согласно некоторым вариантам для увеличения температуры реакционной смеси внешние источники тепла не используются.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению проводят с применением внешнего тепла. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению проводят с применением внешнего тепла при температуре между примерно 20 и примерно 100°C. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при примерно 20, примерно 21, примерно 22, примерно 23, примерно 24, примерно 25, примерно 26, примерно 27, примерно 28, примерно 29, примерно 30, примерно 35, примерно 40, примерно 45, примерно 50, примерно 55, примерно 60, примерно 65, примерно 70, примерно 75, примерно 80, примерно 85, примерно 90, примерно 95 или примерно 100°C.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при атмосферном давлении. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при повышенном давлении. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при давлении между атмосферным и примерно 220 фунт/дюйм². Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при давлении, равном пример-

но 14, примерно 15, примерно 16, примерно 17, примерно 18, примерно 19, примерно 20, примерно 30, примерно 40, примерно 50, примерно 60, примерно 70, примерно 80, примерно 90, примерно 100, примерно 110, примерно 120, примерно 130, примерно 140, примерно 150, примерно 160, примерно 170, примерно 180, примерно 190, примерно 200, примерно 210 или примерно 220 фунт/дюйм².

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют без перемешивания. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют при увеличенном перемешивании. Согласно некоторым вариантам для перемешивания используют реактор периодического действия. Согласно некоторым вариантам для перемешивания используют реактор непрерывного действия.

Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют без добавления катализатора. Согласно некоторым вариантам способ согласно настоящему изобретению осуществляют с добавлением катализатора. Согласно некоторым вариантам катализатор, используемый при осуществлении способа деполимеризации согласно настоящему изобретению, содержит по меньшей мере одно соединение из соединений германия, соединений титана, соединений сурьмы, соединений цинка, соединений кадмия, соединений марганца, соединений магния, соединений кобальта, соединений кремния, соединений олова, соединений свинца и соединений алюминия.

Согласно некоторым вариантам катализатор, используемый при осуществлении способа деполимеризации согласно настоящему изобретению, включает по меньшей мере одно соединение выбранное из диоксида германия, ацетата кобальта, тетраоксида титана, фосфата титана, тетрабутоксид титана, тетраизопропоксида титана, тетра-н-пропоксида титана, тетраэтоксид титана, тетраметоксида титана, комплекса тетраакис(ацетилацетонато)титана, комплекса тетраакис(2,4-гександионата)титана, комплекса тетраакис-(3,5-гептандионата)титана, комплекса диметокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса диэтоксид-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса диизопропокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса ди-н-пропокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса дибутоксид-бис-(ацетилацетонато)титана, дигидроксибисгликолята титана, дигидроксибислактата титана, дигидрокси-бис-(2-гидроксипропионата)титана, лактата титана, октандиолята титана, диметоксибистриэтанол амината титана, диэтоксидбистриэтанол амината титана, дибутоксидбистриэтанол амината титана, гексаметил дититаната, гексаэтил дититаната, гексапропил дититаната, гексабутил дититаната, гексафенил дититаната, октаметил трититаната, октаэтил трититаната, октапропил трититаната, октабутил трититаната, октафенил трититаната, гексаалкоксид дититаната, ацетата цинка, ацетата марганца, метил силиката, хлорида цинка, ацетата свинца, карбоната натрия, бикарбоната натрия, уксусной кислоты, сульфата калия, цеолитов, хлорида лития, хлорида магния, хлорида железа(III), оксида цинка, оксида магния, оксида кальция, оксида бария, триоксида сурьмы и триацетата сурьмы.

Согласно некоторым вариантам способ по данному изобретению пригоден для деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирные группы, с получением исходных веществ с целью применения при получении новых полимеров и включает смешивание этого полимера со смесью: (i) от примерно 3 до примерно 5 об.% неполярного растворителя, способного вызывать набухание полимера, при этом неполярный растворитель представляет собой хлорированный растворитель; (ii) от примерно 95 до примерно 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и (iii) гидроксида, причём смешивание продолжают в течение примерно 1 ч и процесс проводят без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам полимер, содержащий сложноэфирные группы, является полиэтилентерефталатом. Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения при получении новых полимеров выбраны из группы, состоящей из олигомеров терефталевой кислоты/этиленгликоля или их солей, терефталевой кислоты или её соли, 4-(метоксикарбонил)бензойной кислоты или её соли, этиленгликоля и их комбинации.

Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения при получении новых полимеров представляют собой терефталевую кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения при получении новых полимеров представляют собой 4-(метоксикарбонил)бензойную кислоту или её соль и этиленгликоль.

Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения при получении новых полимеров представляют собой олигомеры на основе терефталевой кислоты и этиленгликоля.

Согласно некоторым вариантам способ по данному изобретению пригоден для деполимеризации полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты или её соли и этиленгликоля и включает смешивание полиэтилентерефталата со смесью: (i) неполярного растворителя, способного вызывать набухание полимера; и (ii) агента, способного разрушать сложноэфирные группы; при этом смешивание продолжают в течение промежутка времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полиэтилентерефталата с получением терефталевой кислоты или её соли и этиленгликоля; и процесс осуществляют без использования внешнего тепла.

Согласно некоторым вариантам способ по данному изобретению пригоден для деполимеризации полиэтилентерефталата с получением 4-(метоксикарбонил)бензойной кислоты или её соли и этиленгликоля и включает смешивание полиэтилентерефталата со смесью: (i) неполярного растворителя, способного вызывать набухание полимера; и (ii) агента, способного разрушать сложноэфирные группы; при

ты, менее примерно 100 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 90 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 80 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 70 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 60 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 50 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 40 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 30 м.д. 4-метилбензойной кислоты, менее примерно 20 м.д. 4-метилбензойной кислоты или менее примерно 10 м.д. 4-метилбензойной кислоты.

Согласно некоторым вариантам примесь, содержащаяся в исходных материалах для применения с целью получения новых полимеров, образующихся в результате деполимеризации полиэтилентерефталата, содержит металлы. Согласно некоторым вариантам металлическая примесь содержит по меньшей мере один металл, выбранный из группы, включающей алюминий, мышьяк, кальций, кобальт, хром, железо, калий, марганец, молибден, натрий, никель, титан и свинец.

Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения с целью получения новых полимеров, образующихся в результате деполимеризации полиэтилентерефталата, содержат менее примерно 250 м.д. любых металлов, менее примерно 240 м.д. любых металлов, менее примерно 230 м.д. любых металлов, менее примерно 220 м.д. любых металлов, менее примерно 210 м.д. любых металлов, менее примерно 200 м.д. любых металлов, менее примерно 190 м.д. любых металлов, менее примерно 180 м.д. любых металлов, менее примерно 170 м.д. любых металлов, менее примерно 160 м.д. любых металлов, менее примерно 150 м.д. любых металлов, менее примерно 140 м.д. любых металлов, менее примерно 130 м.д. любых металлов, менее примерно 120 м.д. любых металлов, менее примерно 110 м.д. любых металлов, менее примерно 100 м.д. любых металлов, менее примерно 90 м.д. любых металлов, менее примерно 80 м.д. любых металлов, менее примерно 70 м.д. любых металлов, менее примерно 60 м.д. любых металлов, менее примерно 50 м.д. любых металлов, менее примерно 40 м.д. любых металлов, менее примерно 30 м.д. любых металлов, менее примерно 20 м.д. любых металлов, менее примерно 10 м.д. любых металлов, менее примерно 5 м.д. любых металлов, менее примерно 4 м.д. любых металлов, менее примерно 3 м.д. любых металлов, менее примерно 2 м.д. любых металлов, менее примерно 1 м.д. любых металлов, менее примерно 0.9 м.д. любых металлов, менее примерно 0.8 м.д. любых металлов, менее примерно 0.7 м.д. любых металлов, менее примерно 0.6 м.д. любых металлов, менее примерно 0.5 м.д. любых металлов, менее примерно 0.4 м.д. любых металлов, менее примерно 0.3 м.д. любых металлов, менее примерно 0.2 м.д. любых металлов, менее примерно 0.1 м.д. любых металлов, менее примерно 0.09 м.д. любых металлов, менее примерно 0.08 м.д. любых металлов, менее примерно 0.07 м.д. любых металлов, менее примерно 0.06 м.д. любых металлов, менее примерно 0.05 м.д. любых металлов, менее примерно 0.04 м.д. любых металлов, менее примерно 0.03 м.д. любых металлов, менее примерно 0.02 м.д. любых металлов или менее примерно 0.01 м.д. любых металлов.

Согласно некоторым вариантам исходные вещества для применения с целью получения новых полимеров, образующихся в результате деполимеризации полиэтилентерефталата, содержат следовые количества катализаторов, ингибиторов или стабилизаторов. Согласно некоторым вариантам катализаторы, ингибиторы или стабилизаторы присутствовали в исходном полиэтилентерефталате. Ингибиторы препятствуют осуществлению стадий инициирования и/или роста цепи в процессе полимеризации в ходе получения и очистки, когда мономеры находятся при повышенных температурах. Стабилизаторы используются в процессе полимеризации для связывания катализаторов с целью уменьшения деструкции (расщепления) и изменения окраски полимера, содержащего сложноэфирную функциональную группу. Катализаторы полимеризации в конечном счёте начинают катализировать или индуцировать расщепление полимера, образовавшегося в процессе реакции конденсации. Например, расщепление полиэтилентерефталата приводит к образованию ацетальдегида и к обесцвечиванию или пожелтению полиэтилентерефталата.

Согласно некоторым вариантам катализатор представляет собой по меньшей мере одно из соединений, выбранных из соединений германия, соединений титана, соединений сурьмы, соединений цинка, соединений кадмия, соединений марганца, соединений магния, соединений кобальта, соединений кремния, соединений олова, соединений свинца и соединений алюминия.

Согласно некоторым вариантам катализатор представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из диоксида германия, ацетата кобальта, тетраоксида титана, фосфата титана, тетрабутоксид титана, тетраизопропоксида титана, тетра-н-пропоксида титана, тетраэтоксида титана, тетраметоксида титана, комплекса тетракис(ацетилацетонато)титана, комплекса тетракис(2,4-гександионата)титана, комплекса тетракис-(3,5-гептандионата)титана, комплекса диметокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса диэтокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса диизопропокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса ди-н-пропокси-бис-(ацетилацетонато)титана, комплекса дибутокси-бис-(ацетилацетонато)титана, дигидроксибисгликолята титана, дигидроксибислактата титана, дигидрокси-бис-(2-гидроксипропионата) титана, лактата титана, октандиолята титана, диметоксибистриэтанол амината титана, диэтоксидистриэтанол амината титана, дибутоксибистриэтанол амината титана, гексаметил дититаната, гексаэтил дититаната, гексапропил дититаната, гексабутил дититаната, гексафенил дититаната, октаметил трититаната, октаэтил трититаната, октапропил трититаната, октабутил трититаната, октафенил трититаната, гексаалкокси дититаната, ацетата цинка, ацетата марганца, метил силиката, хлорида

цинка, ацетата свинца, карбоната натрия, бикарбоната натрия, уксусной кислоты, сульфата калия, цеолитов, хлорида лития, хлорида магния, хлорида железа(III), оксида цинка, оксида магния, оксида кальция, оксида бария, триоксида сурьмы и триацетата сурьмы.

Согласно некоторым вариантам настоящего изобретения ингибитор представляет собой по меньшей мере одно из соединений, выбранных из группы, включающей нитробензол, бутилированный гидрокситолуол (ВНТ), бутилированный гидроксанизол (ВНА), дифенил-пикрил-гидразил (DPPH), трет-бутилкатехол (ТВС), гидрохинон или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам стабилизатор, присутствующий в исходном полимере, содержащем сложноэфирную функциональную группу, представляет собой производное фосфорной, фосфоновой и фосфористой кислоты. Согласно некоторым вариантам стабилизатор, присутствующий в исходном полимере, содержащем сложноэфирную функциональную группу, представляет собой по меньшей мере одно соединение, выбранное из группы, включающей полифосфорную кислоту, фосфорную кислоту, фосфорорганические соединения, органофосфаты, органофосфиты, органофосфонаты, ортофосфорную кислоту, метафосфорную кислоту, пиропосфорную кислоту, триполифосфорную кислоту, фосфористую кислоту, гипофосфористую кислоту, фосфат висмута, моноаммонийфосфат, диаммонийфосфат, моноаммонийфосфорит; соли эфиров фосфорной кислоты, содержащих по меньшей мере одну свободную спиртовую гидроксильную группу, бета-глицерофосфат натрия, бета-глицерофосфат кальция, фосфорновольфрамную кислоту, аммониевую соль фосфорновольфрамной кислоты, натриевую соль фосфорновольфрамной кислоты, третичные фосфины, трипропилфосфин, трифенилфосфин, этилфенилтолилфосфин, четвертичные фосфониевые соединения, иодид трифенилметилфосфония, хлорид трифенилметилфосфония и четвертичные фосфониевые соединения.

Согласно некоторым вариантам процесс протекает следующим образом.

Полиэтилентерефталат вводят в реактор. Согласно некоторым вариантам реактор изготовлен из инертного материала. Согласно некоторым вариантам реактор изготовлен из нержавеющей стали. Согласно некоторым вариантам реактор изготовлен из полиэтилена высокой плотности (HDPE, ПЭНД).

Согласно некоторым вариантам полиэтилентерефталат смешивают с остатками материалов, например, но без ограничения, такими как пробки от бутылок, клей, бумага, остаточная жидкость, мусор, или с их комбинацией.

Согласно некоторым вариантам полиэтилентерефталат смешивают с другими полимерами, например, но без ограничения, такими как полиэтилен, полиэтилен высокой плотности, полиэтилен низкой плотности, полипропилен или с их комбинацией.

К полиэтилентерефталату добавляют неполярный растворитель, а затем агент, способный разорвать сложноэфирную связь (разрушить сложноэфирную группу).

Согласно некоторым вариантам этот агент представляет собой смесь основания и спирта. Согласно некоторым вариантам этот агент представляет собой смесь кислоты и спирта. Согласно некоторым вариантам неполярный растворитель и данный агент добавляют одновременно. Согласно некоторым вариантам этот агент добавляют перед добавлением неполярного растворителя. Согласно некоторым вариантам этот агент добавляют после добавления неполярного растворителя.

После добавления агента, способного разорвать сложноэфирную связь, начинается деполимеризация полиэтилентерефталата.

Согласно некоторым вариантам реакцию проводят при атмосферном давлении.

Согласно некоторым вариантам реакцию проводят при комнатной температуре.

Согласно некоторым вариантам реакция является экзотермической.

Согласно некоторым вариантам реакция является экзотермической и температура реакционной смеси повышается до по меньшей мере 30, по меньшей мере 35, по меньшей мере 40, по меньшей мере 45, по меньшей мере 50, по меньшей мере 55 или даже по меньшей мере 60°C. Однако для повышения температуры реакционной смеси не используют никаких внешних источников тепла.

Согласно некоторым вариантам реакционную смесь перемешивают.

Согласно некоторым вариантам реакционную смесь не перемешивают.

Согласно некоторым вариантам по завершении реакции деполимеризации получают твёрдый продукт, содержащий терефталевую кислоту, соли терефталевой кислоты, производные терефталевой кислоты, непрореагировавшие полимеры и остатки материалов. Согласно некоторым вариантам производные терефталевой кислоты представляют собой олигомеры терефталевой кислоты/этиленгликоля, эфир терефталевой кислоты и этиленгликоля или их комбинацию. Согласно некоторым вариантам производные терефталевой кислоты представляют собой диметилтерефталат, 4-(метоксикарбонил)бензойную кислоту или их комбинацию.

Согласно некоторым вариантам твёрдые вещества содержат в основном соли терефталевой кислоты и небольшое (незначительное) количество производных терефталевой кислоты, непрореагировавшие полимеры и остатки материалов.

Согласно некоторым вариантам твёрдые вещества содержат в основном соли терефталевой кислоты, в основном содержат производные терефталевой кислоты, непрореагировавшие полимеры и остатки материалов.

Согласно некоторым вариантам твёрдые вещества совсем не содержат солей терефталевой кислоты, а содержат только производные терефталевой кислоты, непрореагировавшие полимеры и остатки материалов. Согласно некоторым вариантам производные терефталевой кислоты содержат 4-(метоксикарбонил)бензойную кислоту.

Согласно некоторым вариантам реакцию смесь фильтруют, получая осадок на фильтре и фильтрат. Согласно некоторым вариантам реакцию смесь центрифугируют для отделения твёрдых веществ от жидких. Согласно некоторым вариантам реакцию смесь очищают жидкостной (жидкость/жидкость) экстракцией.

Согласно некоторым вариантам полученный осадок на фильтре промывают определённым дополнительным количеством спирта. Согласно некоторым вариантам полученный осадок на фильтре промывают определённым количеством деионизированной воды.

Согласно некоторым вариантам полученный осадок на фильтре содержит в основном 4-(метоксикарбонил)бензойную кислоту. Согласно некоторым вариантам 4-(метоксикарбонил)бензойную кислоту выделяют и очищают.

Согласно некоторым вариантам полученный осадок на фильтре прибавляют к водному основному раствору. Согласно некоторым вариантам осадок на фильтре содержит производные терефталевой кислоты. Согласно некоторым вариантам производные терефталевой кислоты содержат по меньшей мере один из нижеприведённых компонентов: олигомеры на основе терефталевой кислоты/этиленгликоля, монофиры терефталевой кислоты и диэфиры терефталевой кислоты. Согласно некоторым вариантам производные терефталевой кислоты превращаются в терефталевую кислоту при контакте с основным раствором. Затем раствор фильтруют, удаляя нерастворимые непрореагировавшие полимеры, нерастворимые олигомеры и остатки материалов. Полученный фильтрат содержит растворённые соли терефталевой кислоты. Затем снижают pH полученного фильтрата (либо непосредственно, либо после обработки основанием). Согласно некоторым вариантам pH снижают, добавляя водный раствор кислоты. Согласно некоторым вариантам pH снижают, добавляя сухой лёд. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 9. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 8.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 8. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 7.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 7. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 6.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 6. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 5.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 4.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 4. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 3.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 3. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 2.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 2. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 1.5. Согласно некоторым вариантам pH снижают до 1.

Выпавший осадок отфильтровывают. Согласно некоторым вариантам осадок промывают определённым дополнительным количеством спирта. Согласно некоторым вариантам осадок промывают определённым количеством деионизированной воды. Затем осадок сушат.

Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой чистую терефталевую кислоту. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.9%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.8%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.7%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.6%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.5%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.4%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.3%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.2%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.1%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 99.0%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.9%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.8%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.7%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.6%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.5%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.4%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.3%.

слоту, степень чистоты которой составляет около 98.2%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.1%. Согласно некоторым вариантам полученный осадок представляет собой терефталевую кислоту, степень чистоты которой составляет около 98.0%.

Фильтрат, содержащий спиртовой растворитель и неполярный растворитель, собирают в ёмкость.

Согласно некоторым вариантам фильтрат содержит по меньшей мере один этиленгликоль, производных этиленгликоля, спиртового растворителя, растворённой терефталевой кислоты и растворимых примесей. Согласно некоторым вариантам растворимые примеси представляют собой катализаторы, ингибиторы, стабилизаторы, пигменты или остатки продуктов, которые присутствовали в исходном полиэтилентерефталате.

Фильтрат подвергают перегонке. Согласно некоторым вариантам перегонку осуществляют при атмосферном давлении (около 14 фунт-сила/дюйм² (фунт/дюйм²)) или при пониженном давлении (вплоть до примерно 0.4 фунт/дюйм²). Согласно некоторым вариантам перегонку осуществляют при повышенной температуре. Согласно некоторым вариантам температура перегонки ниже примерно 100°C. Согласно некоторым вариантам дистиллят содержит неполярный растворитель, спиртовой растворитель, следы этиленгликоля, следы воды и следы производных этиленгликоля.

Согласно некоторым вариантам дистиллят, содержащий неполярный растворитель и спиртовой растворитель, повторно используют на первой стадии процесса деполимеризации по настоящему изобретению. Согласно некоторым вариантам добавляют дополнительные количества неполярного растворителя и спиртового растворителя.

Согласно некоторым вариантам остаток после перегонки содержит этиленгликоль, производные этиленгликоля и нелетучие примеси. Согласно некоторым вариантам нелетучие примеси являются твёрдыми веществами. Согласно некоторым вариантам нелетучие примеси отфильтровывают.

Фильтрат содержит этиленгликоль и производные этиленгликоля.

Согласно некоторым вариантам этиленгликоль очищают перегонкой.

Согласно некоторым вариантам перегонку осуществляют при атмосферном давлении (около 14 фунт/дюйм²) или при пониженном давлении (вплоть до примерно 0.4 фунт/дюйм²). Согласно некоторым вариантам перегонку осуществляют при повышенной температуре. Согласно некоторым вариантам температура перегонки ниже примерно 250°C.

Согласно некоторым вариантам этиленгликоль очищают фильтрованием через керамическую мембрану.

Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.9%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.8%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.7%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.6%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.5%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.4%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.3%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.2%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.1%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 99.0%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.9%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.8%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.7%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.6%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.5%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.4%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.3%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.2%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.1%. Согласно некоторым вариантам степень чистоты этиленгликоля составляет около 98.0%.

Некоторые термины.

Заголовки разделов в данном описании даются лишь с целью более ясного изложения, и их не следует рассматривать как ограничивающие описанный предмет изобретения.

Если не указано иное, все технические и научные термины, используемые в настоящей заявке, имеют такое же значение, которое обычно понимается под этими терминами в области техники, к которой относится заявленный предмет изобретения. В случае, когда для терминов в данной заявке имеется множество определений, используется определение, принятое для данного раздела.

Следует понимать, что общее описание и подробное описание являются лишь иллюстративными и поясняющими, но не ограничивающими какой-либо заявленный предмет изобретения. Согласно настоящей заявке употребление существительных в единственном числе включает существительные во множественном числе, если конкретно не указано иное. Следует отметить, что употребляемые в описании и в прилагаемой формуле изобретения формы единственного числа включают формы множественного числа, если из контекста явным образом не следует иное. В настоящей заявке используемый союз "или" оз-

начает "и/или", если не указано иное. Далее, используемый термин "включающий" так же, как другие формы, например, такие как "включать", "включает" и "включённый", не является ограничивающим.

Если из контекста не следует иное, в приводимом ниже описании в целом и в формуле изобретения слово "содержать" и его варианты, такие как "содержит" и "содержащий", следует понимать в открытом неограничивающем смысле, т.е. как "включающий, но без ограничения". Кроме того, заголовки, предлагаемые в настоящем описании, даются лишь для удобства и не раскрывают объём или значение заявленного изобретения.

Применяемые в настоящем описании и прилагаемой формуле изобретения формы (артиклей) единственного числа включают формы множественного числа, если содержание однозначно не диктует иное. Следует также отметить, что термин (союз) "или", как правило, применяется в своём обычном смысле, включая "и/или", если содержание однозначно не диктует иное.

В контексте данной заявки термин "около" или "примерно" означает в пределах 20%, предпочтительно в пределах 10% и более предпочтительно в пределах 5% от данного значения или диапазона.

В контексте настоящей заявки "комнатная температура" (температура окружающей среды) является разговорным выражением для типичной или предпочтительной температуры внутри помещения (с контролируемым климатом), к которой люди обычно привыкли. Это выражение соответствует узкому диапазону температур, при которых воздух не является ни горячим, ни холодным, его температура равна примерно 21°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 25±5°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 18°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 19°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 20°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 21°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 22°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 23°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 24°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 25°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 26°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 27°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 28°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 29°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 30°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 31°C. Согласно некоторым вариантам комнатная температура означает 32°C.

В контексте настоящего описания и прилагаемой формулы изобретения деполимеризация относится к способу расщепления полимера до исходного вещества.

Фактически она противоположна полимеризации. Согласно некоторым вариантам деполимеризацию осуществляют путём гликолиза, метанолиза или гидролиза, в зависимости от того, какой реагент применяют для деполимеризации - гликоль, метанол или воду соответственно.

Определение стандартных химических терминов можно найти в справочных изданиях, включая, но без ограничения, Carey and Sundberg "Advanced Organic Chemistry 4th Ed." Vols. A (2000) and B (2001), Plenum Press, New York.

Термины, приведённые ниже, в контексте настоящей заявки имеют следующие значения, если не указано иное.

"Линейный алкил" относится к радикалу с линейной углеводородной цепью, который связан с остальной частью молекулы одинарной (простой) связью. Линейный алкил, содержащий до 4 углеродных атомов, называют линейным C₁-C₄ алкилом, аналогично, например, линейный алкил, содержащий до 3 углеродных атомов, называют линейным C₁-C₃ алкилом. Линейные алкильные группы включают линейный C₁-C₄ алкил, линейный C₁-C₃ алкил, линейный C₁-C₂ алкил, линейный C₂-C₃ алкил и линейный C₂-C₄ алкил. Типичные алкильные группы включают метил, этил, пропил и бутил.

Термин "разветвлённый алкил" относится к радикалу с разветвлённой углеводородной цепью, который связан с остальной частью молекулы одинарной (простой) связью. Разветвлённый алкил, содержащий от 3 до 4 атомов углерода, называют разветвлённым C₃-C₄ алкилом. Типичные разветвлённые алкильные группы включают, но без ограничения, трет-бутил, втор-бутил, изобутил, изопропил и втор-пропил.

Термин "циклический алкил" относится к радикалу с циклической углеводородной цепью, который связан с остальной частью молекулы одинарной связью. Циклический алкил, содержащий от 3 до 8 углеродных атомов, называют циклическим C₃-C₈ алкилом. Циклические алкильные группы включают циклический C₃-C₈ алкил, циклический C₃-C₇ алкил, циклический C₃-C₆ алкил и циклический C₃-C₄ алкил. Типичные циклические алкильные группы включают, но без ограничения, циклопропил, циклобутил, циклопентил, циклогексил или циклогептил.

Термины "линейный C₁-C₄ спирт", "разветвлённый C₃-C₄ спирт" и "циклический C₃-C₈ спирт" относятся к соединениям формулы ROH, где R обозначает алкильный радикал по определению выше. Типичные представители спиртов включают, но без ограничения, метанол, этанол, н-пропанол, н-бутанол, трет-бутанол, втор-бутанол, изобутанол, изопропанол, втор-пропанол, циклопропанол, циклобутанол, циклопентанол, циклогексанол или циклогептанол. Согласно некоторым вариантам спирт означает метанол. Согласно некоторым вариантам спирт означает этанол.

Термин "C₁-C₄ алкокси" относится к радикалу формулы -OR, где R обозначает алкильный радикал по определению, содержащий от одного до четырёх атомов углерода. Типичные алкоксигруппы включают, но без ограничения, метокси, этокси, н-пропокси, н-бутокси, трет-бутокси, втор-бутокси, изобутокси, изопропокси и втор-пропокси. Согласно некоторым вариантам алкокси означает метокси. Согласно некоторым вариантам алкокси означает этокси.

Примеры

Нижеприведённые примеры предназначены для иллюстрации, но не для ограничения описываемых вариантов изобретения.

Пример 1.

Промытый и измельчённый полиэтилентерефталат (2 кг, включая пробки и этикетки) помещали в реактор из нержавеющей стали. Добавляли дихлорметан (300 мл) и смесь перемешивали при комнатной температуре и атмосферном давлении. К реакционной смеси добавляли гидроксид калия (716 г), растворённый в метаноле (6 л), добавляли дополнительное количество метанола (0.4 л) и полученную реакционную смесь перемешивали в течение 66 мин (анализ аликуот, которые отбирали через 2, 10, 25, 35 и 50 мин, показал, что реакция деполимеризации закончилась через 25 мин). Затем реакционную смесь фильтровали. Осадок на фильтре (содержащий пробки, этикетки, не-деполимеризованный полиэтилентерефталат, следовые количества этиленгликоля и небольшое количество калиевой соли терефталевой кислоты) промывали деионизированной водой.

Величину рН фильтрата понижали примерно до 2, добавляя водный раствор серной кислоты. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали минимальным количеством метанола, получая терефталевую кислоту.

Фильтрат подвергали перегонке, сначала регенерируя дихлорметан и метанол, а затем этиленгликоль.

Пример 2. Сравнительный пример.

Эксперимент № 1.

Промытый и измельчённый полиэтилентерефталат (2.5 г, включая пробки и этикетки) добавляли к раствору гидроксида калия (10 мл, 5 М в метаноле) и DMSO (40 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 30 мин.

Эксперимент № 2.

Промытый и измельчённый полиэтилентерефталат (2.5 г, включая пробки и этикетки) добавляли к раствору гидроксида калия (10 мл, 5 М в метаноле) и дихлорметану (40 мл). Полученную смесь перемешивали при комнатной температуре и атмосферном давлении в течение 30 мин.

Через 30 мин в эксперименте № 2 деполимеризация прошла полностью, тогда как в эксперименте № 1 деполимеризация только-только началась. Через три дня деполимеризация в эксперименте № 1 ещё не завершилась.

В эксперименте № 2 получали 1.7 г регенерированной терефталевой кислоты.

Пример 3.

Промытый и измельчённый полиэтилентерефталат (0.8 г, включая пробки и этикетки) добавляли к раствору гидроксида калия (100 г в метаноле) и дихлорметану. Полученную смесь перемешивали при атмосферном давлении, получали 40 г терефталевой кислоты.

Пример 4.

Дихлорметан (4.5 кг) добавляли к промытому и измельчённому полиэтилентерефталату белого цвета, не содержащему пробок или этикеток (BLT степени чистоты, 15 кг). Смесь перемешивали при комнатной температуре в течение 18 мин, а затем добавляли смесь гидроксида калия (8.8 кг) в метаноле (30 кг). Определяли температуру реакционной смеси, она составляла 50°C. Полученную смесь перемешивали в течение 45 мин. Состав примесей в полученной терефталевой кислоте показан в таблице.

| Свойства | Результаты | Единицы | Метод |
|-------------------------|--------------------------|---------|---------|
| 4-Карбоксибензальдегид | 14.4 | м.д. | HPLC-MS |
| пара-Толуиловая кислота | 94.4 | м.д. | HPLC-MS |
| | | | |
| Al | 0.345 ± 0.004 | м.д. | ICP-MS |
| As | ниже предела определения | м.д. | ICP-MS |
| Ca | 4.591 ± 0.021 | м.д. | ICP-MS |
| Co | 0.007 ± 0.022 | м.д. | ICP-MS |
| Cr | 0.235 ± 0.007 | м.д. | ICP-MS |
| Fe | 0.360 ± 0.008 | м.д. | ICP-MS |
| K | 180 ± 2.592 | м.д. | ICP-MS |
| Mn | 0.014 ± 0.006 | м.д. | ICP-MS |
| Mo | 0.009 ± 0.001 | м.д. | ICP-MS |
| Na | 126.362 ± 1.364 | м.д. | ICP-MS |
| Ni | 0.019 ± 0.001 | м.д. | ICP-MS |
| Ti | 0.029 ± 0.001 | м.д. | ICP-MS |
| Pb | 0.146 ± 0.002 | м.д. | ICP-MS |

Пример 5.

В колбу из пирекса объемом 250 мл помещали полиэтилентерефталат (10 г) и дихлорметан (6 г). Отдельно гидроксид натрия (4.32 г) растворяли в смеси воды (3.6 г) и метанола (32.93 г). Через 20 мин к смеси дихлорметан/РЕТ добавили щелочной раствор и смешивание продолжали в течение 10 дней при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для растворения всех солей терефталевой кислоты добавляли воду (200 мл) и раствор фильтровали, получили 0.1 г непрореагировавших исходных веществ или нерастворимых олигомеров. Водный раствор подкисляли, наблюдали образование осадка. Твёрдые вещества отфильтровывали, получали 99% терефталевой кислоты и производных терефталевой кислоты.

Пример 6.

В колбу из пирекса объемом 250 мл помещали полиэтилентерефталат (10 г) и дихлорметан (5 г). Отдельно гидроксид натрия (2.65 г) и гидроксид калия (1.5 г), каждый, растворяли в метаноле (50 г). Через 20 мин к смеси дихлорметан/РЕТ добавили щелочной раствор и смешивание продолжали в течение 3 дней при комнатной температуре и атмосферном давлении. Для растворения всех солей терефталевой кислоты и производных терефталевой кислоты добавляли воду (200 мл). Раствор фильтровали, получили 0.85 г непрореагировавших исходных веществ или нерастворимых олигомеров. Водный раствор подкисляли, наблюдали образование осадка. Твёрдые вещества отфильтровывали, получали 4.65 г смеси терефталевая кислота/4-(метоксикарбонил)бензойная кислота (соотношение 2.16:1).

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирную функциональную группу, до соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов, включающий смешивание полимера со смесью, содержащей:

(i) галогенированный растворитель для набухания полимера и

(ii) агент для расщепления сложноэфирной функциональной группы, состоящий из смеси спирта и гидроксида;

при этом смешивание продолжают в течение периода времени, достаточного для деполимеризации по меньшей мере части полимера до соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов; и способ осуществляют без использования внешнего тепла.

2. Способ по п.1, в котором смесь спирта и гидроксида добавляют к полимеру одновременно с галогенированным растворителем.

3. Способ по п.1, в котором соотношение галогенированного растворителя и спирта составляет от 1:10 до 1:50 (об.:об.).

4. Способ по п.1, в котором полимер смешивают с галогенированным растворителем, гидроксидом и спиртом в течение времени до 5 ч.

5. Способ по п.4, в котором полимер смешивают с галогенированным растворителем, гидроксидом

и спиртом при атмосферном давлении.

6. Способ по п.1, в котором в качестве галогенированного растворителя для набухания полимера используют дихлорметан, дихлорэтан, тетрахлорэтан, хлороформ, тетрахлорметан, трихлорэтан или их комбинацию.

7. Способ по п.1, в котором в качестве спирта используют линейный C₁-C₄ спирт.

8. Способ по п.1, в котором гидроксид выбирают из группы, состоящей из гидроксида щелочного металла, гидроксида щёлочно-земельного металла, гидроксида аммония и их комбинации.

9. Способ по п.1, в котором полимер, содержащий сложноэфирную функциональную группу, представляет собой полиэтилентерефталат, а соответствующие спиртовые и карбоксикислотные компоненты представляют собой этиленгликоль и терефталевую кислоту или её соль.

10. Способ по п.9, в котором терефталевая кислота или её соль содержит менее 1% (вес./вес.) примесей.

11. Способ по п.10, в котором примеси содержат по меньшей мере один из компонентов, выбранных из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

12. Способ деполимеризации полимера, содержащего сложноэфирную функциональную группу, до соответствующих спиртовых и карбоксикислотных компонентов, включающий смешивание полимера со смесью, содержащей:

(i) от 3 до 5 об.% галогенированного растворителя для набухания полимера;

(ii) от 95 до 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и

(iii) гидроксид;

причём смешивание продолжают в течение 1 ч и

при этом способ осуществляют без использования внешнего источника тепла.

13. Способ по п.12, в котором полимер, содержащий сложноэфирную функциональную группу, представляет собой полиэтилентерефталат, а соответствующие спиртовые и карбоксикислотные компоненты представляют собой этиленгликоль и терефталевую кислоту или её соль.

14. Способ по п.13, в котором терефталевая кислота или её соль содержит менее 1% (вес./вес.) примесей.

15. Способ по п.14, в котором примеси содержат по меньшей мере один из компонентов, выбранных из изофталевой кислоты, фталевой кислоты, 4-метилбензойной кислоты, 4-формилбензойной кислоты и металлов.

16. Способ деполимеризации полиэтилентерефталата до терефталевой кислоты или её соли и этиленгликоля, включающий смешивание полиэтилентерефталата со смесью, содержащей:

(i) от 3 до 5 об.% галогенированного растворителя для набухания полиэтилентерефталата;

(ii) от 95 до 97 об.% линейного C₁-C₄ спирта и

(iii) гидроксид;

при этом смешивание продолжают в течение 1 ч и

способ осуществляют без использования внешнего тепла.

