

(19)



Евразийское
патентное
ведомство

(21) 202392850 (13) A1

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ЕВРАЗИЙСКОЙ ЗАЯВКЕ

(43) Дата публикации заявки
2024.04.26(51) Int. Cl. C08J 11/24 (2006.01)
C07C 67/00 (2006.01)
C07C 69/82 (2006.01)(22) Дата подачи заявки
2022.05.16

(54) СПОСОБ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПУТЕМ ГЛИКОЛИЗА

(31) 102021000012617

(72) Изобретатель:

(32) 2021.05.17

Чеккетто Микеле, Бертолла

(33) IT

Мадалена, Дал Моро Анаклето,

(86) PCT/IB2022/054519

Модести Микеле, Герра Стефано (IT)

(87) WO 2022/243832 2022.11.24

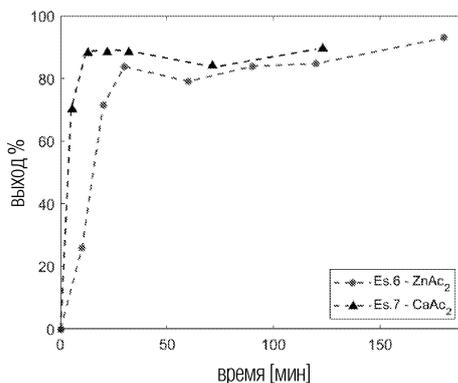
(74) Представитель:

(71) Заявитель:

Медведев В.Н. (RU)

АКВАФИЛ С.П.А. (IT)

(57) Изобретение относится к способу деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат (ПЭТ), путем гликолиза с использованием этиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие включающего ПЭТ материала с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора с получением таким образом гликолизованного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где указанный катализатор включает ацетатную соль металла, выбранного из кальция, магния, алюминия и их смеси. Катализатор можно получить *in situ* реакцией между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл.



A1

202392850

202392850

A1

ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

2420-579612EA/032

СПОСОБ ДЕПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА ПУТЕМ ГЛИКОЛИЗА

Настоящее изобретение относится к способу деполимеризации полиэтилентерефталата путем гликолиза. В частности, в способе используют катализаторы, которые оказывают меньшее воздействие на окружающую среду и могут быть получены из легкодоступного сырья.

Полиэтилентерефталат (ПЭТ) представляет собой полукристаллический термопластичный полиэфир, обладающий высокой прочностью и прозрачностью. ПЭТ получают путем этерификации терефталевой кислоты (ТФК) с этиленгликолем (ЭГ) или переэтерификации диметилтерефталата (ДМТ) с ЭГ. Благодаря своим физическим и химическим свойствам ПЭТ имеет множество применений. В частности, ПЭТ используют для производства текстильных волокон и ковров (*ПЭТ волоконного сорта*), контейнеров для пищевых продуктов (например, бутылок для напитков - *ПЭТ бутылочного сорта*) и пленок для упаковки пищевых продуктов (*ПЭТ пленочного сорта*).

В настоящее время мировое производство ПЭТ составляет более 80 миллионов тонн в год. Ввиду высокого потребления и небиоразлагаемости ПЭТ существует острая техническая необходимость переработки этого материала с целью снижения воздействия на окружающую среду отработавших продуктов и потребления сырья ископаемого происхождения для производства новых продуктов.

Первый способ переработки отходов ПЭТ включает так называемый “механический рециклинг”. Механический рециклинг основан на механическом отделении полимера от загрязняющих примесей и его последующей регрануляции. В частности, механический рециклинг включает сортировку и разделение отходов ПЭТ, удаление загрязняющих примесей, измельчение, термическую обработку и экструзию с получением гранул. Несмотря на широкое распространение, этот метод переработки имеет ограничение: его можно использовать только для восстановления ПЭТ из бутылок, где содержание загрязняющих веществ относительно низкое (менее около 10% масс/масс). Кроме того, наличие красителей и других добавок в отходах ПЭТ и необходимость его регрануляции для повторного введения в циклы промышленного производства приводят к получению переработанного полимера более низкого качества по сравнению с полимером, полученным из первичного сырья. Механический рециклинг также связан с риском накопления в полимере вышеупомянутых загрязняющих примесей, что приводит к ухудшению качества получаемого полимера при каждой его переработке.

Вторым способом переработки отходов ПЭТ является так называемый “химический рециклинг”. Химический рециклинг основан на химическом превращении полимерных цепей ПЭТ в исходные мономеры или олигомеры путем сольволиза (деполимеризации). Продукты деполимеризации ПЭТ можно легко очистить от загрязняющих примесей перед использованием в новых процессах полимеризации, устраняя таким образом недостатки,

связанные с процессами механического рециклинга. Поскольку химический рециклинг позволяет получить исходное сырье при переработке отходов ПЭТ, этот метод имеет дополнительное преимущество, поскольку соответствует критериям, лежащим в основе концепций безотходной экономики и устойчивого развития.

Реакцию деполимеризации ПЭТ можно осуществлять несколькими способами:

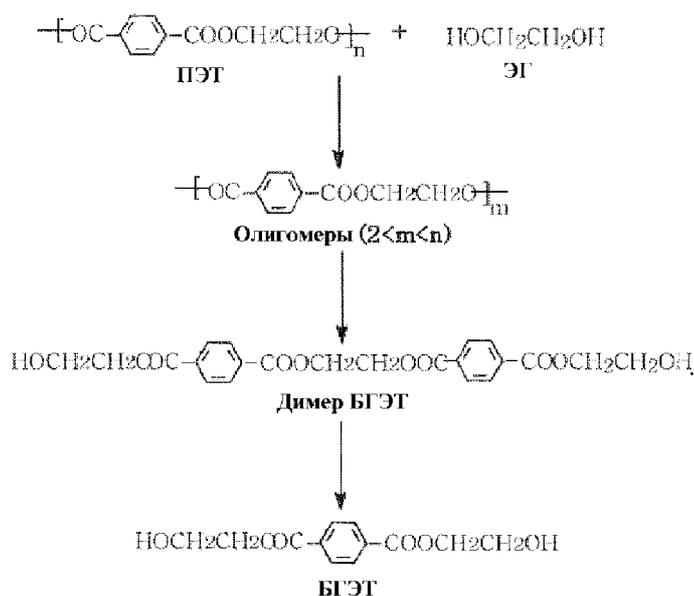
- путем гидролиза (кислотного, щелочного или нейтрального) с образованием мономеров ЭГ и ТФК;
- путем метанолиза с получением ДМТ, который затем преобразуют в ПЭТ переэтерификацией с ЭГ;
- путем гликолиза, например, разрывая полимерные цепи посредством ЭГ с образованием бис-2-гидроксиэтилтерефталата (БГЭТ).

На сегодняшний день деполимеризация посредством гликолиза с ЭГ представляется наиболее выгодным способом переработки с наибольшим потенциалом для развития, поскольку она приводит к получению продукта, соединения БГЭТ, который можно использовать напрямую в качестве мономера в синтезе ПЭТ или других широко используемых полимеров (например, ненасыщенных полиэфирных смол для производства полиуретанов).

Деполимеризацию ПЭТ путем гликолиза с ЭГ обычно осуществляют при температуре в диапазоне 180°C-250°C и атмосферном давлении, обычно в присутствии катализатора. В ходе деполимеризации полимерные цепи трансформируются посредством сольволитического расщепления полимерных цепей, приводя к теоретически полной деполимеризации до мономера (БГЭТ) или частичной деполимеризации, приводящей к мономеру вместе с олигомерами.

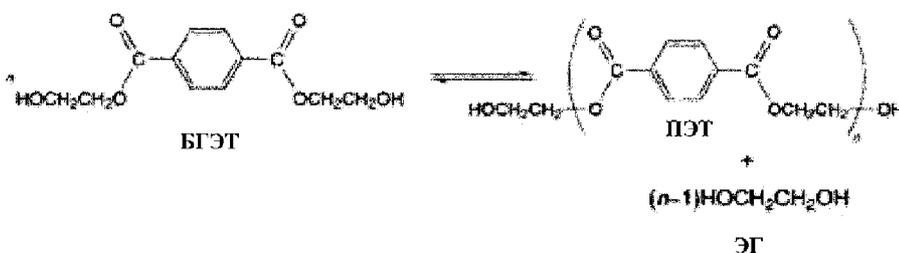
Реакции, используемые в способе деполимеризации ПЭТ с ЭГ, схематически представлены ниже на схеме 1:

Схема 1



БГЭТ можно использовать в качестве мономера для получения ПЭТ различного назначения (*бутылочного сорта, волоконного сорта и пленочного сорта*) с характеристиками и свойствами, полностью эквивалентными ПЭТ, полученному из первичного сырья. Реакция полимеризации, приводящая к образованию ПЭТ из БГЭТ, представлена на схеме 2:

Схема 2



При полимеризации БГЭТ высвобождается некоторое мольное количество ЭГ, которое может быть переработано, например, в процессе деполимеризации.

Реакцию деполимеризации можно осуществлять в присутствии или в отсутствие катализатора. Однако некаталитическая деполимеризация является экономически нежизнеспособным процессом ввиду низких выходов, что касается конверсии ПЭТ в БГЭТ, и значительно более длительного времени реакции по сравнению с каталитическим гликолизом.

Наиболее часто используемые катализаторы для деполимеризации ПЭТ основаны главным образом на солях металлов, в частности солях Zn, Ti, Pb, Mn и Na. Соли этих металлов обычно представляют собой ацетатные, карбонатные, бикарбонатные и хлоридные соли. В промышленных процессах ацетат цинка на сегодняшний день является наиболее широко используемым катализатором из-за его высокой эффективности с точки зрения скорости и выхода реакции деполимеризации.

По завершении деполимеризации металлы, введенные с катализатором, должны быть удалены из мономера, прежде чем он будет использован для получения других полимеров, как для предотвращения ухудшения качества конечного продукта, так и для предотвращения их накопления в полимере во время последующих циклов переработки.

Способы каталитической деполимеризации, в которых в качестве катализаторов используются соли металлов, описаны, например, в EP 0723951 A1 и WO 2017/087752A1.

В EP 0723951 A1 описан способ получения БГЭТ высокой чистоты путем деполимеризации ПЭТ из перерабатываемых бытовых отходов или промышленных отходов. Предпочтительно деполимеризацию катализируют катализаторами на основе ацетатов Zn, La и Ce или буюксида титана ($\text{Ti}(\text{O}i\text{Bu})_4$). В единственном примере осуществления способа в качестве катализатора используют ацетат цинка в количестве примерно 2,2 ммоль/кг (ПЭТ+ЭГ). EP 0723951 A1 также указывает ацетат кальция и другие соединения среди протестированных катализаторов, отмечая, что ацетат кальция менее эффективен по сравнению с ацетатом цинка.

В WO 2017/087752 A1 описан способ химической переработки ПЭТ, в котором

реакцию деполимеризации осуществляют в условиях микроволнового облучения. Реакционная смесь включает каталитическую систему, включающую катализатор и поглотитель микроволнового излучения. Катализатор предпочтительно представляет собой соль цинка, в частности ацетат цинка. Альтернативные катализаторы включают ацетат магния.

Металлические катализаторы для деполимеризации ПЭТ, используемые в настоящее время в уровне техники, имеют ряд недостатков. Прежде всего, наиболее эффективными являются катализаторы на основе переходных и тяжелых металлов (например, Zn, Ti, Pb), т.е. элементов, которые оказывают сильное воздействие на окружающую среду и удаление которых из мономера БГЭТ по завершении деполимеризации достаточно затруднено.

Во-вторых, поскольку катализаторы используются в относительно больших количествах (отношение катализатор/ПЭТ в реакционной смеси может достигать 4-6% масс/масс, в зависимости от типа катализатора и условий реакции), для промышленного предприятия критически важным является обеспечение постоянной доступности больших количеств катализатора, чтобы гарантировать непрерывность процесса деполимеризации. Это означает, что предприятие должно быть оборудовано соответствующим помещением для хранения катализатора, который очень часто также необходимо хранить в контролируемых условиях влажности и температуры, чтобы предотвратить разложение (например, ацетатные соли щелочных и щелочноземельных металлов гигроскопичны).

В-третьих, поскольку катализаторы являются синтетическими соединениями, стоимость их приобретения относительно высока и существенно влияет на конечную стоимость получаемого БГЭТ.

Ввиду вышеупомянутых недостатков ясно, что уровень техники явно требует способов каталитической деполимеризации с использованием альтернативных катализаторов по сравнению с известными катализаторами. В частности, это должны быть катализаторы, которые оказывают низкое воздействие на окружающую среду и которые можно легко и дешево приобрести.

Еще одним недостатком процессов переработки ПЭТ является ограниченный тип отходов, которые могут быть деполимеризованы. В настоящее время отходы ПЭТ, восстанавливаемого путем деполимеризации, почти исключительно представляют собой отходы отдельного сбора пластиковой тары, особенно бутылок. Другие виды отходов, в частности ПЭТ-волокно от процесса прядения или вторичной переработки ковровых покрытий, остаются в основном неиспользованными и отправляются на свалку из-за высокого уровня содержащихся в них загрязняющих веществ.

Ковровые покрытия, содержащие ПЭТ, например, состоят из многослойной структуры, включающей различные типы материалов, полимерных и неполимерных, в которых присутствуют различные неорганические вещества, используемые в качестве добавок. В частности, в ковровых покрытиях полиэстер используется для изготовления видимой снаружи волокнистой части, подстилающей поддерживающей ткани или сетки, к

которой прикреплена волокнистая часть (так называемая первичная подкладка), или подкладки ковра, контактирующей с опорной поверхностью (так называемая вторичная подкладка). Между этими слоями могут быть размещены промежуточные слои из адгезивных или армирующих материалов, таких как каучуковый латекс и наполнители (например, соли кальция и магния, соединения алюминия). По истечении их срока эксплуатации содержащие ПЭТ ковры обычно подвергают измельчению и отделению содержащих загрязнения фракций, в результате чего получают волокнистый материал, похожий на хлопок (так называемый *пух*). Пух содержит ПЭТ вместе с относительно большим количеством примесей (до около 20% по массе), наиболее распространенными из которых являются: карбонат кальция и/или магния, доломитовые минералы, алюмосиликаты и тригидроксид алюминия).

Особая структура и химический состав ковровых покрытий, а также загрязнения, впитывающиеся в процессе использования (например, клеи), делают извлечение ПЭТ, содержащегося в них, довольно сложным и экономически невыгодным. Однако отходы ПЭТ из ковровых покрытий остаются очень интересным источником материалов для переработки из-за их больших объемов. Поэтому желательно разработать способы деполимеризации, в которых можно также эффективно использовать материалы этого типа.

Таким образом, ввиду вышеупомянутого уровня техники заявитель столкнулся с проблемой разработки способа деполимеризации включающего ПЭТ материала, который позволил бы преодолеть вышеупомянутые недостатки известного уровня техники. В частности, заявитель столкнулся с проблемой обеспечения способа деполимеризации, в котором используют катализаторы с пониженным воздействием на окружающую среду и с эффективностью, сравнимой или даже превосходящей эффективность известных катализаторов. Кроме того, катализаторы должны быть легко доступны или легко получаемы из исходных веществ с такими характеристиками.

Заявитель также исследовал проблему обеспечения способа деполимеризации, для которого можно поставлять включающий ПЭТ материал из различных типов отходов и технологического брака, в том числе включающий ПЭТ материал из отходов, содержащих значительные количества загрязняющих примесей, таких как отходы от переработки бывших в употреблении ковровых покрытий.

Недавно было обнаружено, что вышеуказанные и другие цели, которые будут дополнительно проиллюстрированы в следующем описании, могут быть достигнуты при помощи способа деполимеризации материала, включающего ПЭТ, в котором в качестве катализатора используют ацетат кальция, магния или алюминия. Было обнаружено, что эти соли обладают эффективностью, сопоставимой, а иногда даже более высокой, с имеющейся у наиболее эффективных катализаторов, известных из уровня техники, таких как ацетат цинка, при этом они оказывают меньшее воздействие на окружающую среду, поскольку металлический компонент состоит не из тяжелых или переходных металлов, а из щелочноземельных металлов (Ca и Mg) и амфотерных металлов (Al). Более того, эти соли, которые легко доступны и относительно дешевы, легко удаляются из БГЭТ, полученного

по завершении деполимеризации, даже простой промывкой водой.

В некоторых случаях (например, в случае ацетата кальция) катализаторы согласно настоящему изобретению демонстрируют более высокие скорости реакции, чем известные катализаторы, даже при пониженных массовых концентрациях, что позволяет завершить деполимеризацию за более короткое время по сравнению с известными способами. Это дает преимущество, заключающееся в возможности использовать реакторы меньшего объема с той же производительностью по сравнению с теми, которые требуются в способах известного уровня техники.

Заявитель также неожиданно обнаружил, что катализатор деполимеризации также может быть образован *in situ* в реакционной смеси из уксусной кислоты и соединений, содержащих металлический противоион, таких как оксиды, гидроксиды, карбонаты или бикарбонаты вышеупомянутых металлов. Путем соответствующего дозирования уксусной кислоты и металлсодержащего соединения в реакционную смесь можно было получить ацетатную соль указанного металла, способную катализировать реакцию деполимеризации с эффективностью, которая была полностью сопоставима как по скорости реакции, так и по выходу процесса конверсии ПЭТ в БГЭТ с эффективностью тех же соединений, полученных *ex situ* и добавленных в реакционную смесь.

Формирование катализатора *in situ* из реагентов с низким воздействием на окружающую среду, которые легко доступны и имеют низкую стоимость, позволяет преодолеть недостатки, связанные с поставкой катализаторов известного уровня техники, упомянутых выше.

Также было замечено, что катализатор предпочтительно можно получить *in situ*, используя в качестве соединений металлов соединения, присутствующие в качестве загрязняющих примесей в материале, включающем ПЭТ, поставляемом для деполимеризации, такие как карбонат кальция, смешанные карбонаты кальция и магния или гидроксид алюминия, обычно присутствующие в материале, полученном из отходов бывших в употреблении ковровых покрытий. Это позволяет использовать более широкий спектр отходов ПЭТ для производства БГЭТ, в частности те, которые в настоящее время в основном выбрасываются на свалку, такие как отходы бывших в употреблении ковровых покрытий.

Кроме того, описанный здесь способ получения катализатора *in situ* не ограничивается только ацетатными солями Ca, Mg и Al. Действительно, его можно с успехом использовать при деполимеризации материала, включающего ПЭТ, путем гликолиза в присутствии любой ацетатной соли металла, способной эффективно действовать в качестве катализатора деполимеризации, такого как катализаторы известного уровня техники, например, ацетат цинка, ацетат свинца, ацетат железа, ацетат марганца и ацетат сурьмы.

Таким образом, согласно первому аспекту настоящее изобретение относится к способу деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат (ПЭТ), путем гликолиза с использованием моноэтиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие

включающего ПЭТ материала с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора с получением таким образом гликолизированного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где указанный катализатор включает ацетатную соль металла, выбранного из: кальция, магния, алюминия и их смеси.

В соответствии со вторым аспектом настоящее изобретение относится к способу деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат (ПЭТ), путем гликолиза с использованием этиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие ПЭТ с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора, включающего ацетат металла, с получением таким образом гликолизированного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где указанный катализатор получают *in situ* реакцией между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл.

Как правило, включающий ПЭТ материал, поставляемый для способа деполимеризации согласно настоящему изобретению, может представлять собой любой материал, содержащий ПЭТ, предпочтительно в количестве больше или равном 60% по массе, более предпочтительно больше или равном 70% по массе, еще более предпочтительно больше или равном 80% по массе. Материал может включать загрязняющие примеси, т.е. соединения, отличные от ПЭТ, в количестве до 40% по массе, предпочтительно в количестве до 30% по массе, еще более предпочтительно в количестве до 20% по массе.

Примеры загрязняющих примесей, обычно присутствующих в материалах, включающих ПЭТ из перерабатываемых отходов, представляют собой следующие: красители, полиолефины (например, полиэтилен или полипропилен), каучуковый латекс, полиамиды, поливиниловый спирт (EVOH), поливинилацетат (EVA), УФ-абсорберы; наполнители (например, карбонат кальция, карбонат магния, гидроксид алюминия, диоксид титана, технический углерод, диоксид кремния), металлические частицы (например, алюминий) и другие загрязнения, образующиеся в результате использования изделия.

Предпочтительно включающий ПЭТ материал включает отходы бывших в употреблении изделий и/или производственные отходы ПЭТ, которые могут быть получены, например, из широкого спектра продуктов, таких как:

- прозрачные и/или цветные ПЭТ-бутылки для пищевых продуктов (например, воды, безалкогольных напитков и т.п.);
- многослойные изделия из ПЭТ, обычно для пищевой промышленности, в которых слои ПЭТ соединены со слоями других полимерных или металлических материалов;
- изделия, содержащие ПЭТ-волокна, такие как текстиль, ковры и т.п.

В особенно предпочтительном варианте осуществления деполимеризуемый материал включает отходы бывших в употреблении изделий и/или промышленные отходы, содержащие ПЭТ, предпочтительно отходы бывших в употреблении ковровых изделий, содержащие ПЭТ.

Включающий ПЭТ материал, можно подавать в процесс деполимеризации в виде

гранул, хлопьев, волокон или пуха.

Катализатор деполимеризации присутствует в реакционной смеси в количестве, эффективном для деполимеризации присутствующего в ней ПЭТ. Предпочтительно катализатор присутствует в реакционной смеси в количестве от 0,1% до 5% по массе, более предпочтительно в диапазоне от 0,4% до 2,0% по массе по отношению к массе ПЭТ, содержащегося в материале, подвергающемся деполимеризации.

Предпочтительно, катализатор присутствует в реакционной смеси в соотношении ммоль катализатора/кг (ПЭТ+ЭГ) более 5, более предпочтительно более 15, еще более предпочтительно более 20, например, в диапазоне от 20 до 50, где “ПЭТ+ЭГ” представляет собой общую массу ЭГ и ПЭТ, присутствующих в материале, содержащем ПЭТ.

Как упоминалось выше, катализатор можно получить *ex situ* и добавить в реакционную смесь как таковой, или его можно получить *in situ* реакцией уксусной кислоты и соединения, содержащего по меньшей мере один металл, способного образовывать ацетатную соль металла с уксусной кислотой.

В данном описании выражение “ацетатная соль металла” также включает смешанные соли, т.е. соли металла, в которых, помимо ацетат-аниона (далее также называемого “Ac”), присутствует один или несколько противоионов, отличных от ацетат-аниона. Примером смешанной соли является ацетат бикарбоната кальция, также указанный ниже как $\text{Ca}(\text{HCO}_3)\text{Ac}$, который можно получить в результате реакции между уксусной кислотой и карбонатом кальция в соответствующих стехиометрических соотношениях.

Предпочтительно, содержащее металл соединение выбрано из: оксида, гидроксида, карбоната, бикарбоната, хлорида и их смесей.

Предпочтительно содержащее металл соединение выбрано из: карбоната кальция, бикарбоната кальция, гидроксида кальция, карбоната магния, бикарбоната магния, гидроксида магния, гидроксида алюминия, трихлорида алюминия.

Как указано выше, когда катализатор получают *in situ*, он может включать ацетатные соли, отличные от ацетатов Ca, Mg и Al. В таком случае содержащее металл соединение включает по меньшей мере один металл, выбранный из: цинка, железа, марганца, сурьмы и их смесей; предпочтительно указанное соединение находится в форме оксида, гидроксида, карбоната, бикарбоната или хлорида.

Реагенты, необходимые для образования катализатора *in situ*, можно добавлять к ЭГ или к смеси, содержащей ЭГ и включающий ПЭТ материал, вместе или по отдельности.

В предпочтительном варианте осуществления включающий ПЭТ материал дополнительно включает содержащее металл соединение в каталитически эффективном количестве, т.е. количестве, достаточном для образования в результате реакции с уксусной кислотой ацетатной соли, способной катализировать реакцию деполимеризации. Если концентрация содержащего металл соединения недостаточна для получения ацетата металла в каталитически эффективном количестве, соединение металла можно специально добавлять в реакционную смесь.

Предпочтительно уксусную кислоту добавляют к реакционной смеси в количестве

0,01% - 5% по массе по отношению к включающему ПЭТ материалу, более предпочтительно в диапазоне 0,03% - 1,5% по массе, еще более предпочтительно в диапазоне 0,1% - 1% по массе.

Предпочтительно содержащее металл соединение добавляют к реакционной смеси в количестве 0,01% - 5% по массе по отношению к включающему ПЭТ материалу, более предпочтительно в диапазоне 0,02% - 1,8% по массе, еще более предпочтительно в диапазоне 0,06% - 1,2% по массе.

Предпочтительно молярное соотношение между уксусной кислотой и соединением металла находится в диапазоне от 1:1 до 1:10.

Заявитель отметил, что реакция образования ацетата металла может конкурировать с реакцией между уксусной кислотой и ЭГ с образованием соответствующего полиэфира этиленгликольмоноацетата (ЭГМА) или этиленгликольдиацетата (ЭГДА), тем самым влияя на выход реакции образования катализатора на основе ацетатной соли. Однако было обнаружено, что это можно преодолеть путем добавления уксусной кислоты и соединения металла к ЭГ или к смеси ЭГ и ПЭТ в соответствующих условиях. В частности, предпочтительно сначала смешать уксусную кислоту и соединение металла с ЭГ, и возможно с содержащим ПЭТ материалом, при относительно низкой температуре, предпочтительно в диапазоне от 20°C до 70°C, более предпочтительно от 20°C до 50°C, еще более предпочтительно от 20°C до 40°C, а затем повышать температуру смеси до температуры, выбранной для реакции деполимеризации. Не обращаясь к какой-либо конкретной теории, полагают, что низкие температуры больше благоприятствуют реакции образования катализатора, чем образованию сложных эфиров ЭГМА и ЭГДА; как только образуется ацетат металла, температуру реакционной смеси можно повысить до температуры деполимеризации, не приводя при этом к образованию сложных эфиров ЭГМА и ЭГДА.

В случае, если соединение металла содержится в материале, включающем ПЭТ, который подлежит деполимеризации, последний также добавляют к ЭГ и уксусной кислоте предпочтительно при низкой температуре.

В частности, в одном варианте осуществления способ деполимеризации с образованием катализатора *in situ* включает:

а. смешивание уксусной кислоты, содержащего металл соединения и ЭГ при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C, предпочтительно от 20°C до 50°C;

б. нагревание смеси, полученной на стадии а, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C;

с. загрузку включающего ПЭТ материала в смесь, полученную на стадии б, с получением гликолизованного продукта.

Получение катализатора *in situ* особенно полезно, когда включающий ПЭТ материал также содержит одно или несколько соединений металлов, которые действуют как предшественники для образования катализатора *in situ* путем реакции с уксусной кислотой. На практике можно определить содержание металлов в материале и, следовательно,

дозировать уксусную кислоту в реакционную смесь. Если соединение металла присутствует во включающем ПЭТ материале в относительно большом количестве, всегда можно дозировать достаточное количество уксусной кислоты, чтобы преобразовать только часть соединения металла и получить необходимое количество катализатора. Оставшуюся часть соединения металла, присутствующего в качестве примеси, затем удаляют на стадии очистки гликолизованного продукта. Особенно это касается переработанного ПЭТ из утилизированных ковровых изделий (*нух*), который обычно содержит по меньшей мере 3-5% по массе карбоната кальция и/или гидроксида алюминия.

В частности, в одном варианте осуществления способ деполимеризации с образованием катализатора *in situ* включает:

а. смешивание ЭГ, уксусной кислоты и включающего ПЭТ материала и соединения, содержащего указанный металл, при температуре в диапазоне 20°C - 70°C, предпочтительно 20°C - 50°C;

б. нагревание смеси, полученной на стадии а, до температуры в диапазоне 170°C - 230°C и осуществление реакции с получением гликолизованного продукта.

Предпочтительно, реакцию гликолиза осуществляют при температуре в диапазоне от 170°C до 230°C, более предпочтительно в диапазоне от 190°C до 210°C. Нагрев реакционной смеси осуществляют без микроволнового облучения.

В одном варианте осуществления нагрев реакционной смеси осуществляют без микроволнового облучения, когда катализатор включает ацетат магния.

В реакции гликолиза предпочтительно используют ЭГ при массовом соотношении ЭГ:ПЭТм в диапазоне от 1:1 до 8:1, более предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 4:1, еще более предпочтительно в диапазоне от 1:1 до 2:1, где ПЭТм обозначает включающий ПЭТ материал.

Продолжительность реакции гликолиза может варьироваться в широких пределах в зависимости от условий реакции, таких как температура, перемешивание, тип реактора и т.п. Обычно время реакции составляет от 1 до 6 часов, предпочтительно от 1,5 до 4 часов. Реакцию можно осуществлять периодическим или непрерывным способом. Реакционное давление обычно представляет собой атмосферное давление, но можно использовать пониженное или повышенное давление.

Реакция гликолиза приводит к образованию гликолизованного продукта, включающего БГЭТ и/или его олигомеры. По завершении деполимеризации обычно гликолизованный продукт также содержит остаточную фракцию материала, включающего непрореагировавший ПЭТ и другие продукты деполимеризации (например, воду, загрязняющие примеси, нерастворимые в ЭГ, и т.д.).

БГЭТ и/или его олигомеры можно отделить от гликолизованного продукта и очистить с использованием подходящих методов известного уровня техники, таких как дистилляция, фильтрация, кристаллизация и т.п.

БГЭТ и/или его олигомеры, полученные описанным в настоящей заявке способом, можно использовать в качестве сырья в новых способах получения полиэфирных

полимеров и сополимеров. Например, их можно полимеризовать для получения ПЭТ исключительно из переработанного БГЭТ или в комбинации с БГЭТ, изготовленным из первичного сырья.

Способ, описанный в настоящей заявке, можно осуществлять с помощью устройств и оборудования, известных в данной области, для получения полимеров, в частности полиэфиров.

Предпочтительно реакцию деполимеризации можно осуществлять в реакторе из кислотостойкой нержавеющей стали, оснащенном подходящими впускными отверстиями для дозирования жидкой уксусной кислоты и твердых соединений для образования катализатора *in situ*. Реактор может быть оборудован средствами нагрева и перемешивания для нагрева реакционной смеси до желаемой температуры и поддержания ее при перемешивании.

Следующие примеры представлены исключительно с целью иллюстрации настоящего изобретения и не должны рассматриваться как ограничивающие объем охраны, определяемый прилагаемой формулой изобретения.

В примерах делается ссылка на прилагаемые чертежи 1-7, которые графически показывают тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции гликолиза примеров 1-14.

ПРИМЕРЫ

1. Испытание на деполимеризацию

Эффективность способа согласно настоящему описанию была проверена посредством серии испытаний каталитической деполимеризации различных видов отходов, содержащих ПЭТ. Испытание на деполимеризацию осуществляли следующим образом.

Реакцию гликолиза осуществляли в круглодонной реакционной колбе из стекла Рухе емкостью 1 литр. Колбу нагревали через колбонагреватель (изомантию). Реакционная колба имела четыре горловины со следующими функциями:

- в первую горловину вставлена термopара для определения температуры жидкой смеси во время реакции: заданное значение температуры можно установить цифровым способом на колбонагревателе;
- во вторую горловину вставлен конденсатор с обратным холодильником для конденсации образующихся в ходе реакции паров посредством непрерывно подаваемого потока охлаждающей воды;
- остальные две горловины используют для подачи моноэтиленгликоля (ЭГ) и включающего ПЭТ материала; во время реакции деполимеризации эти две горловины закрыты двумя пробками из матового стекла.

Реакционную смесь поддерживали при перемешивании магнитной мешалкой при помощи магнитного стержня для перемешивания из ПТФЭ, скорость вращения которой можно установить цифровым способом на колбонагревателе. Температуру реакции и скорость вращения устанавливали на уровне 195°C и 1400 об/мин, соответственно.

ЭГ и катализатор (если получен *ex situ*) сначала загружали в реакционную колбу.

Смесь, поддерживаемую при перемешивании, затем нагревали до температуры реакции, повторно конденсируя пары, образующиеся в барботажном конденсаторе. Как только смесь гликоля и катализатора достигала температуры реакции, в колбу вводили включающий ПЭТ материал (далее также называемый только “ПЭТ”), предварительно нагретый до 110°C.

Момент начала загрузки ПЭТ в реакционную колбу считали моментом начала реакции “время 0” (t_0). Начиная с t_0 , через регулярные промежутки времени отбирали пробу гликолизной жидкости при помощи стеклянной пипетки Пастера; затем жидкость переносили во флакон, охлаждаемый холодной водой, чтобы остановить протекание реакции, а затем анализировали методом ВЭЖХ для определения содержания БГЭТ и его олигомеров.

Также отмечали время, через которое наблюдалось полное растворение ПЭТ в гликоле.

По окончании гликолиза содержимое колбы выгружали, и жидкость подвергали ВЭЖХ-анализу в конце процесса.

2. Примеры 1-3 (сравнительные) - катализатор: ацетат цинка ($ZnAc_2$)

Следуя процедуре, описанной в пункте 1, деполимеризацию гранулированного ПЭТ осуществляли в присутствии ацетата цинка, дозируя катализатор в разных концентрациях. Используемый ПЭТ находился в практически чистой форме (чистота около 100%). Состав реакционных смесей представлен в Таблицах 1-3 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Массовые соотношения ЭГ/ПЭТ и катализатор/ПЭТ относятся к отношениям массы ЭГ и катализатора, соответственно, к массе материала, включающего ПЭТ.

Параметры “выход БГЭТ”, “выход димера” (БГЭТ) и “общий выход” относятся соответственно к количествам БГЭТ, димера ВНТ и суммы “БГЭТ+димер” относительно массы включающего ПЭТ материала, выраженным как моль/моль процент.

Таблица 1

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
1	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,3	1	195	135
Анализ образца									
Время [мин]	0	30	45	75	105	135	150		
Выход БГЭТ [%]	0	14,68	26,96	62,25	82,14	84,66	79,67		
Выход димера [%]	0	0,28	1,17	1,82	3,96	4,44	4,24		
Общий выход [%]	0	15,24	29,30	65,89	90,06	93,54	88,15		

Таблица 2

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
2	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,6	2	195	90
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	60	90	120	165		
Выход БГЭТ [%]	0	13,82	25,53	64,84	79,22	82,24	87,45		
Выход димера [%]	0	0,10	1,12	2,57	4,08	4,34	4,62		
Общий выход [%]	0	14,02	27,77	69,98	87,38	90,92	96,69		

Таблица 3

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
3	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,9	3	195	90
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	90	135		
Выход БГЭТ [%]	0	12,34	22,38	47,37	73,69	91,89	81,23		
Выход димера [%]	0	0,40	0,86	1,30	2,40	3,52	4,41		
Общий выход [%]	0	13,14	24,10	49,97	78,49	98,93	90,05		

Фиг. 1 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации.

3. Примеры 4-5 - катализатор: ацетат кальция (CaAc_2)

Следуя способу, описанному в пункте 1, ПЭТ (100% чистота) в гранулах деполимеризовали в присутствии ацетата кальция, вводимого при 1% и 3% по массе в расчете на загруженный ПЭТ.

Состав реакционных смесей представлен в Таблицах 4-5 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 4

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
4	30	100	120	4	CaAc ₂	0,3	1	195	120
Анализ образца									
Время [мин]	0	30	50	70	105	135	150		
Выход БГЭТ [%]	0	18,76	43,29	74,21	84,85	84,24	82,04		
Выход димера [%]	0	0,35	1,06	4,01	4,55	3,88	3,70		
Общий выход [%]	0	19,46	45,41	82,23	93,95	92,00	89,44		

Таблица 5

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
5	30	100	120	4	CaAc ₂	0,9	3	195	90
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	90	120		
Выход БГЭТ [%]	0	18,39	38,99	65,74	85,44	94,21	83,44		
Выход димера [%]	0	0,49	0,90	1,56	2,38	2,00	2,84		
Общий выход [%]	0	19,37	40,79	68,86	90,20	98,21	89,12		

Фиг. 2 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации.

Сравнение результатов примеров 1-3 и 4-5 показало, что катализатор CaAc_2 имеет эффективность, сопоставимую с эффективностью ZnAc_2 , и более быструю кинетику деполимеризации, чем ZnAc_2 , при той же массе катализатора.

4. Примеры 6-7

Поскольку физическая форма включающего ПЭТ материала также может влиять на степень реакции деполимеризации, процедуру, описанную на стадии 1, осуществляли путем подачи отходов, включающих ПЭТ, состоящих из отходов прядения (чистота около 97,5%), и использования в качестве катализатора ZnAc_2 или CaAc_2 .

Состав реакционных смесей представлен в Таблицах 6-7 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 6

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
6	30	97,5	120	4	ZnAc ₂	1,2	4	195	15
Анализ образца									
Время [мин]	0	10	20	30	60	90	120	180	
Выход БГЭТ [%]	0	21,0	63,58	75,57	71,3	76,76	76,97	84,50	
Выход димера [%]	0	2,4	3,95	4,12	3,87	3,57	3,89	4,22	
Общий выход [%]	0	25,80	71,48	83,81	79,04	83,90	84,75	92,94	

Таблица 7

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
7	30	97,5	120	4	CaAc ₂	0,9	3	195	10
Анализ образца									
Время [мин]	0	5	12	22	32	72	122		
Выход БГЭТ [%]	0	62,53	80,39	80,64	80,42	75,98	81,84		
Выход димера [%]	0	3,90	4,09	4,26	4,20	3,83	3,87		
Общий выход [%]	0	70,33	88,57	89,16	88,82	83,64	89,58		

Фиг. 3 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации примеров 6 и 7.

Можно видеть, что в этих примерах сравнивали две разные по массе дозировки, но они соответствуют одной и той же мольной дозе (приблизительно 5,5 ммоль катализатора).

Графическое сравнение на Фиг. 3 показывает, что CaAc_2 является катализатором деполимеризации, который достигает результатов, вполне сопоставимых с результатами обычного ZnAc_2 , даже при более низких массовых концентрациях. Реакция в присутствии CaAc_2 завершается быстрее, чем в присутствии ZnAc_2 .

5. Примеры 8-10 - катализатор: ацетат кальция (CaAc_2)

Эффективность катализатора CaAc_2 испытывали в реакции деполимеризации отходов ПЭТ от утилизации ковровых изделий (*пух*). Используемый пух имел содержание ПЭТ 80% по массе.

Способ, описанный в пункте 1, осуществляли путем подачи пуха в реакционную смесь, включающую в качестве катализатора CaAc_2 .

В испытаниях с подачей пуха наблюдали, что в конце реакции гликолиза реакционная смесь при 195°C все еще содержала фракцию суспендированных твердых веществ желтовато-коричневого цвета, которую удаляли горячей фильтрацией (примерно 190°C) реакционной смеси. Нерастворимый остаток, отделенный фильтрацией, составляющий около 10-15% по массе от загруженного пуха, анализировали методом ДСК (дифференциальная сканирующая калориметрия), ТГА (термогравиметрический анализ) и FT-IR (инфракрасная спектроскопия с преобразованием Фурье). Анализы выявили присутствие смеси полипропилена, клеев и других неорганических веществ, в том числе карбоната кальция.

Состав реакционных смесей представлен в Таблицах 8-10 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 8

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
8	60	80	240	4	CaAc ₂	1,05	1,75	195	10
Анализ образца									
Время [мин]	0		10	20	30	60	90	120	
Выход БГЭТ [%]	0		50,95	70,06	73,44	73,43	71,34	66,05	
Выход димера [%]	0		2,24	3,02	3,10	3,20	3,06	2,78	
Общий выход [%]	0		55,43	76,10	79,63	79,83	77,46	71,60	

Таблица 9

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]	
9	100	80	200	2	CaAc ₂	0,35	0,35	195	15	
Анализ образца										
Время [мин]	0		10	22	30	45	60	90	120	150
Выход БГЭТ [%]	0		15,03	32,94	39,34	51,77	53,19	54,22	54,22	53,69
Выход димера [%]	0		0,94	2,66	3,17	4,50	4,21	4,36	4,55	4,58
Общий выход [%]	0		16,92	38,26	45,68	60,78	61,61	62,94	63,32	62,84

Таблица 10

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
10	100	80	200	2	CaAc ₂	0,18	0,18	195	20
Анализ образца									
Время [мин]	0	10	21	30	45	90	120		
Выход БГЭТ [%]	0	9,02	17,00	26,23	49,97	55,65	49,58		
Выход димера [%]	0	0,34	0,66	0,70	2,12	3,78	3,15		
Общий выход [%]	0	9,70	18,31	27,62	54,21	63,22	55,89		

Фиг. 4 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации в Примере 8, тогда как Фиг. 5 показывает это для реакций в Примерах 9-10.

Примеры 9 и 10 показывают, что даже при работе с относительно низкими концентрациями катализатора CaAc_2 и отношениями ЭГ/ПЭТ, выходы процесса конверсии ПЭТ в БГЭТ и олигомеров, сопоставимые получаемыми для катализаторов, используемых в процессах гликолиза известного уровня техники, таких как ZnAc_2 , достигаются при более высоких отношениях ЭГ/ПЭТ.

6. Примеры 11-12 - катализаторы: уксусная кислота и ацетат бикарбоната кальция ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), образованный *in situ*

Следуя процедуре, описанной в пункте 1, выполняли следующие испытания на деполимеризацию. В Примере 11 (сравнительный), испытание на деполимеризацию осуществляли с использованием ПЭТ в форме волокна, практически не содержащего примесей (чистота около 97,5%). В реакционную смесь добавляли только уксусную кислоту, чтобы проверить ее возможное действие в качестве катализатора деполимеризации. Уксусную кислоту добавляли к ЭГ при 30°C, затем смесь нагревали до 195°C при кипячении с обратным холодильником. При этой температуре добавляли ПЭТ-волокно. После 3 часов реакции никакого растворения волокна не наблюдалось, и анализ ВЭЖХ жидкой реакционной смеси не выявил присутствия БГЭТ.

Пример 12 осуществляли в тех же условиях, что и Пример 11, но путем добавления к ЭГ эквимолярных количеств CaCO_3 и уксусной кислоты при 30°C. Затем смесь нагревали до 195°C при кипячении с обратным холодильником и добавляли ПЭТ-волокно. Реакцию продолжали до полного растворения волокна. Таким образом, данные, представленные в Таблице 11, демонстрируют, что активный стехиометрический катализатор $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ образовывался в реакционной смеси при концентрации 2,66% по массе по отношению к массе ПЭТ-волокна.

Таблица 11

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал. /ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
12	30	97,5	120	4	Ca(HCO ₃)Ac	0,8	2,66	195	50
Анализ образца									
Время [мин]	0	10	20	30	45	60	90	120	
Выход БГЭТ [%]	0	17,03	33,64	44,40	50,18	72,39	80,90	81,11	
Выход димера [%]	0	1,59	2,74	2,88	3,28	4,09	4,27	3,97	
Общий выход [%]	0	20,21	39,12	50,16	56,74	80,57	89,44	89,05	
	Время [мин]		150	180					
	Выход БГЭТ [%]		80,89	72,52					
	Выход димера [%]		3,86	3,39					
	Общий выход [%]		88,61	79,30					

Фиг. 6 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации Примера 12 по сравнению с выходом Примера 13.

7. Пример 13 - катализаторы: уксусная кислота и ацетат бикарбоната кальция ($\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$), образованный *in situ*

Пример 13 осуществляли в тех же условиях, что и Пример 12, но путем добавления уксусной кислоты и ПЭТ пуха к ЭГ при 30°C и с использованием содержащегося в ПЭТ пухе CaCO_3 (80% чистота). Содержание CaCO_3 в пухе составляло около 5% по массе по отношению к массе пуха.

Состав реакционных смесей представлен в Таблице 12 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 12

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал. /ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
13	30	80	120	4	Ca(HCO ₃)Ac	0,45	1,5	195	50
Анализ образца									
Время [мин]	0		15	30	60	85	115	145	180
Выход БГЭТ [%]	0		19,37	28,06	53,30	61,74	59,33	60,70	51,68
Выход димера [%]	0		1,70	1,46	2,70	3,19	3,26	2,94	2,80
Общий выход [%]	0		22,76	30,99	58,71	68,13	65,84	66,58	57,28

Фиг. 6 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации Примера 13. Результаты показывают, что процесс гликолиза ПЭТ в Примере 13 протекает в такой же степени, как и в Примере 12, подтверждая, что можно получить *in situ* эффективный катализатор деполимеризации путем использования соединений металлов, присутствующих в качестве загрязняющих примесей в материале, включающем переработанный ПЭТ.

8. Пример 14 - катализатор: ацетат магния ($MgAc_2$)

Следуя способу, описанному в пункте 1, ПЭТ (100% чистота) в гранулах деполимеризовали с использованием ацетата магния, дозированного при 0,45% по массе $MgAc_2$ по отношению к массе загруженного ПЭТ.

Состав реакционных смесей представлен в Таблице 13 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 13

Пример	ПЭТ [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал. /ПЭТ [%]	T [°C]	Время растворения [мин]
14	100	100	200	2	MgAc ₂	0,45	0,45	195	130
Анализ образца									
Время [мин]	0		10	20	30	45	60	90	120
Выход БГЭТ [%]	0		11,99	32,10	35,23	50,80	61,02	60,02	64,10
Выход димера [%]	0		0,72	1,87	2,34	3,65	4,93	5,20	5,47
Общий выход [%]	0		13,43	35,84	39,91	58,1	70,88	70,42	75,04
	Время [мин]			150	180				
	Выход БГЭТ [%]			65,14	66,27				
	Выход димера [%]			5,45	5,78				
	Общий выход [%]			76,04	77,83				

Фиг. 7 показывает тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации Примера 14. Результаты показывают, что ацетат магния также является эффективным катализатором деполимеризации ПЭТ.

9. Примеры 15-18 - Другие катализаторы, образованные *in situ*

Примеры 15-18 осуществляли в тех же условиях, что и Пример 12, добавляя к ЭГ при 30°C, соответственно:

- в Примере 15 уксусную кислоту и карбонат цинка в молярном соотношении 2:1;
- в Примере 16 уксусную кислоту и оксид кальция в молярном соотношении 2:1;
- в Примере 17 уксусную кислоту и гидроксид магния в молярном соотношении 2:1;
- в Примере 18 уксусную кислоту и гидроксид алюминия в мольном соотношении 3:1.

Во всех случаях смесь затем нагревали до 195°C при кипячении с обратным холодильником и добавляли гранулы ПЭТ.

Состав реакционных смесей представлен в Таблицах 14-17 вместе с результатами анализа реакционной жидкости, взятой в разные моменты времени реакции.

Таблица 14

Пример	ПЭ Т [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
15	30	100	120	4	ZnAc ₂	0,9	3	195	120
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	90	120	150	
Выход БГЭТ [%]	0	8,14	14,47	30,33	55,12	86,34	81,92	77,08	
Выход димера [%]	0	0,37	0,65	1,19	2,53	4,33	5,19	5,16	
Общий выход [%]	0	8,88	15,77	32,71	60,18	95,00	92,30	87,40	

Таблица 15

Пример	ПЭ Т [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
16	30	100	120	4	CaAc ₂	0,9	3	195	115
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	90	120	150	
Выход БГЭТ [%]	0	10,72	17,37	36,73	63,35	85,06	83,25	82,61	
Выход димера [%]	0	0,54	0,81	1,56	2,68	3,33	4,15	3,86	
Общий выход [%]	0	11,80	18,99	39,85	68,71	91,72	91,55	90,33	

Таблица 16

Пример	ПЭ Т [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
17	60	100	120	2	MgAc ₂	1,2	2	195	130
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	75	90	120	
Выход БГЭТ [%]	0	3,51	9,86	10,74	34,34	46,26	58,42	66,17	
Выход димера [%]	0	0,14	0,23	1,06	3,86	5,48	6,89	7,61	
Общий выход [%]	0	3,79	10,32	12,86	42,06	57,22	72,20	81,39	
	Время [мин]			150	180				
	Выход БГЭТ [%]			69,88	78,27				
	Выход димера [%]			8,73	8,93				
	Общий выход [%]			87,34	96,13				

Таблица 17

Пример	ПЭ Т [г]	Чистота ПЭТ [%]	ЭГ [г]	Отношение ЭГ/ПЭТ	Тип катализатора	Катал. [г]	Катал./ПЭТ [%]	Т [°С]	Время растворения [мин]
18	60	100	120	2	AlAc ₃	1,2	2	195	155
Анализ образца									
Время [мин]	0	15	30	45	60	90	120	150	190
Выход БГЭТ [%]	0	5,92	11,53	18,45	22,52	44,13	50,31	52,75	56,89
Выход димера [%]	0	0,15	0,29	1,25	2,55	4,89	5,23	5,77	6,22
Общий выход [%]	0	6,22	12,11	20,95	27,62	53,91	60,77	64,29	69,33

Фиг. 8 и Фиг. 9 показывают тенденцию зависимости от времени общего выхода реакции деполимеризации Примеров 15 и 16, соответственно, по сравнению с Примерами 3 и 5, соответственно, где те же катализаторы получали *ex situ* и затем добавляли к реакционной смеси. Результаты показывают, что катализаторы, образованные *in situ*, столь же эффективны, как и катализаторы, полученные *ex situ*.

10. Примеры 19-20 - Выделение БГЭТ выпариванием ЭГ и кристаллизацией

Используя тот же способ, как в Примерах 12 и 13, соответственно, основное внимание в Примерах 19 и 20 уделяли разделению БГЭТ и димера с получением материала, который делает возможной полимеризацию в ПЭТ.

Остаток от гликолиза фильтровали для отделения непреобразованного ПЭТ и других примесей от гликолитического материала на этой первой стадии. Часть гликоля в пермеате упаривали путем мгновенного испарения в вакууме.

В этот момент добавляли большой избыток воды (4-кратный по отношению к массе гликоля) для осаждения продукта. Последний затем снова фильтровали, промывали водой и в завершение сушили.

Полученный материал затем анализировали методом ВЭЖХ, FT-IR, ДСК и ЯМР, подтвердив, что это БГЭТ и его димер.

Свойства выделенного продукта (содержание групп СООН и диэтиленгликоля (ДЭГ), температура плавления) соответствуют тем, которые обычно требуются для полимеризуемых материалов, как показано в Таблице 18.

Таблица 18

	Пример 19	Пример 20
Исходный ПЭТ	ПЭТ волокно	ПЭТ пух
Параметры способа	Как в Примере 12	Как в Примере 13
СООН в БГЭТ [мэкв/кг]	36,7	35,4
Содержание ДЭГ в БГЭТ [%]	0,12	0,11
Температура плавления БГЭТ[°С]	108,9	107,5

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

1. Способ деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат (ПЭТ), путем гликолиза с использованием этиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие включающего ПЭТ материала с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора с получением гликолизированного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где указанный катализатор включает ацетатную соль металла, выбранного из: кальция, магния, алюминия и их смесей.
2. Способ по пункту 1, где указанный катализатор получают реакцией *in situ* уксусной кислоты и соединения, содержащего указанный металл.
3. Способ по пункту 2, где соединение, содержащее указанный металл, выбирают из: оксида, гидроксида, карбоната, бикарбоната, хлорида и их смесей.
4. Способ по пункту 2 или 3, где соединение, содержащее указанный металл, выбирают из: карбоната кальция, бикарбоната кальция, гидроксида кальция, карбоната магния, бикарбоната магния, гидроксида магния, гидроксида алюминия, трихлорида алюминия.
5. Способ по любому из пунктов 2-4, где включающий ПЭТ материал включает соединение, содержащее указанный металл.
6. Способ по любому из пунктов 2-5, который включает:
 - a. смешивание уксусной кислоты, соединения, содержащего указанный металл, и ЭГ при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;
 - b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C;
 - c. загрузку включающего ПЭТ материала в смесь, полученную на стадии b, с получением гликолизированного продукта.
7. Способ по пункту 5, который включает:
 - a. смешивание ЭГ, уксусной кислоты и включающего ПЭТ материала и соединения, содержащего указанный металл, при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;
 - b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C и осуществление реакции с получением гликолизированного продукта.
8. Способ по любому из пунктов 1-7, где включающий ПЭТ материал включает отходы бывших в употреблении изделий и/или промышленные отходы, содержащие ПЭТ, предпочтительно отходы бывших в употреблении ковровых покрытий, содержащие ПЭТ.
9. Способ по любому из пунктов 1-8, где включающий ПЭТ материал находится в форме гранул, хлопьев, волокон или пуха.
10. Способ по любому из пунктов 1-9, где массовое соотношение ЭГ:ПЭТ_м составляет от 1:1 до 8:1, предпочтительно от 1:1 до 4:1, еще более предпочтительно от 1:1 до 2:1, где ПЭТ_м обозначает включающий ПЭТ материал.
11. Способ по любому из пунктов 1-10, который не включает нагрев реакционной смеси микроволновым облучением, когда катализатор включает ацетат магния.
12. Способ деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат

(ПЭТ), путем гликолиза с использованием этиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие включающего ПЭТ материала с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора, включающего ацетат металла, с получением гликолизованного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где указанный катализатор получают реакцией *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл.

13. Способ по пункту 12, где указанная реакция *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл, включает:

a. смешивание уксусной кислоты, соединения, содержащего указанный металл, и ЭГ при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;

b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C;

c. загрузку включающего ПЭТ материала в смесь, полученную на стадии b, с получением гликолизованного продукта.

14. Способ по пункту 12, где указанная реакция *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл, включает:

a. смешивание ЭГ, уксусной кислоты и включающего ПЭТ материала и соединения, содержащего указанный металл, при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;

b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C и осуществление реакции с получением гликолизованного продукта.

ФОРМУЛА ИЗОБРЕТЕНИЯ

измененная по статье 34(2)(b) Договора о патентной кооперации

1. Способ деполимеризации материала, включающего полиэтилентерефталат (ПЭТ), путем гликолиза с использованием этиленгликоля (ЭГ), который включает взаимодействие включающего ПЭТ материала с ЭГ в присутствии по меньшей мере одного катализатора, включающего ацетат металла, с получением гликолизированного продукта, содержащего бис(2-гидроксиэтил)терефталат (БГЭТ) и/или его олигомеры, где способ включает стадию получения указанного катализатора реакцией *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл.

2. Способ по пункту 1, где указанная стадия получения указанного катализатора реакцией *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл, включает:

a. смешивание уксусной кислоты, соединения, содержащего указанный металл, и ЭГ при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;

b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C;

c. загрузку включающего ПЭТ материала в смесь, полученную на стадии b, с получением гликолизированного продукта.

3. Способ по пункту 2, где указанная стадия получения указанного катализатора реакцией *in situ* между уксусной кислотой и соединением, содержащим указанный металл, включает:

a. смешивание ЭГ, уксусной кислоты и включающего ПЭТ материала и соединения, содержащего указанный металл, при температуре в диапазоне от 20°C до 70°C;

b. нагревание смеси, полученной на стадии a, до температуры в диапазоне от 170°C до 230°C и осуществление реакции с получением гликолизированного продукта.

4. Способ по любому из п.п.1-3, где указанный ацетат металла выбирают из: ацетата кальция, ацетата магния, ацетата алюминия, ацетата цинка, ацетата свинца, ацетата железа, ацетата марганца, ацетата сурьмы и их смеси.

5. Способ по любому из п.п.1-4, где соединение, содержащее указанный металл, выбирают из: оксида, гидроксида, карбоната, бикарбоната, хлорида и их смесей.

6. Способ по любому из п.п.1-5, где соединение, содержащее указанный металл, выбирают из: карбоната кальция, бикарбоната кальция, гидроксида кальция, карбоната магния, бикарбоната магния, гидроксида магния, гидроксида алюминия, трихлорида алюминия.

7. Способ по любому из п.п.1-6, где включающий ПЭТ материал включает соединение, содержащее указанный металл.

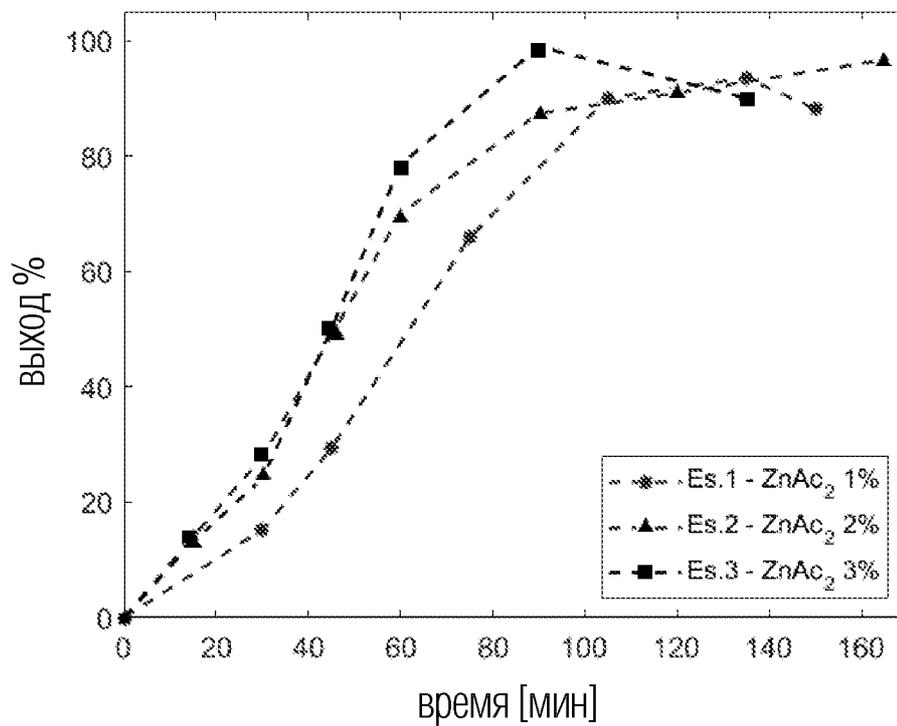
8. Способ по любому из п.п.1-7, где включающий ПЭТ материал включает отходы бывших в употреблении изделий и/или промышленные отходы, содержащие ПЭТ,

предпочтительно отходы бывших в употреблении ковровых покрытий, содержащие ПЭТ.

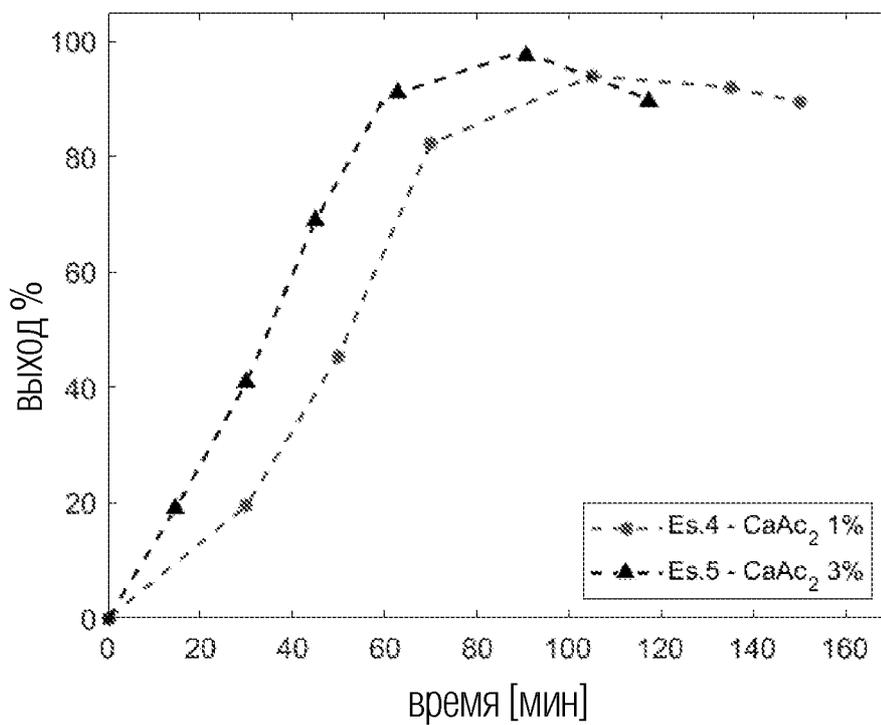
9. Способ по любому из п.п.1-8, где включающий ПЭТ материал находится в форме гранул, хлопьев, волокон или пуха.

10. Способ по любому из п.п.1-9, где массовое соотношение ЭГ:ПЭТ_м составляет от 1:1 до 8:1, предпочтительно от 1:1 до 4:1, еще более предпочтительно от 1:1 до 2:1, где ПЭТ_м обозначает включающий ПЭТ материал.

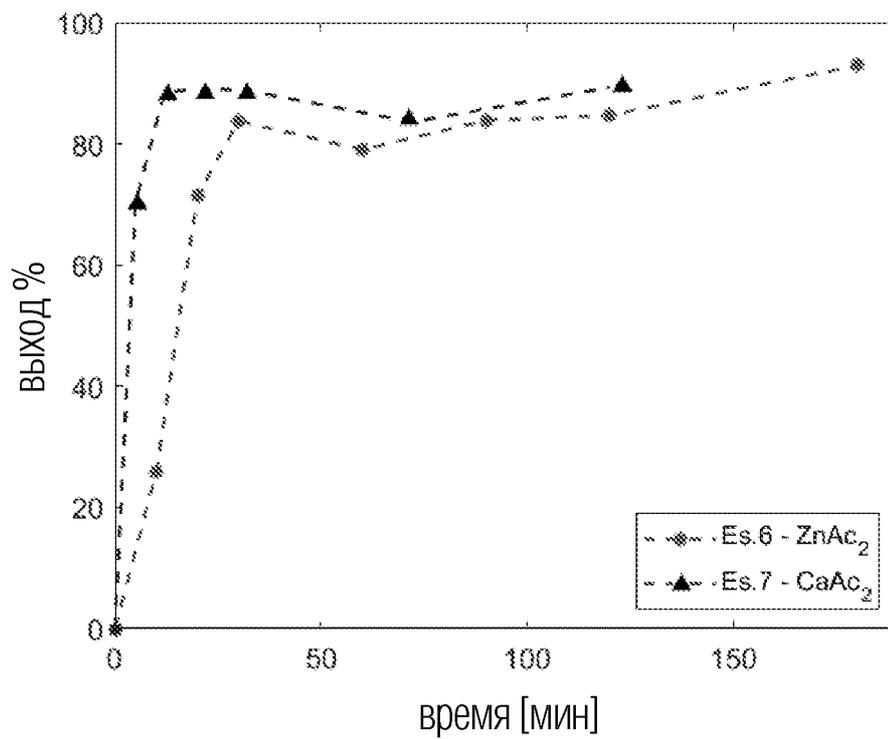
1/5



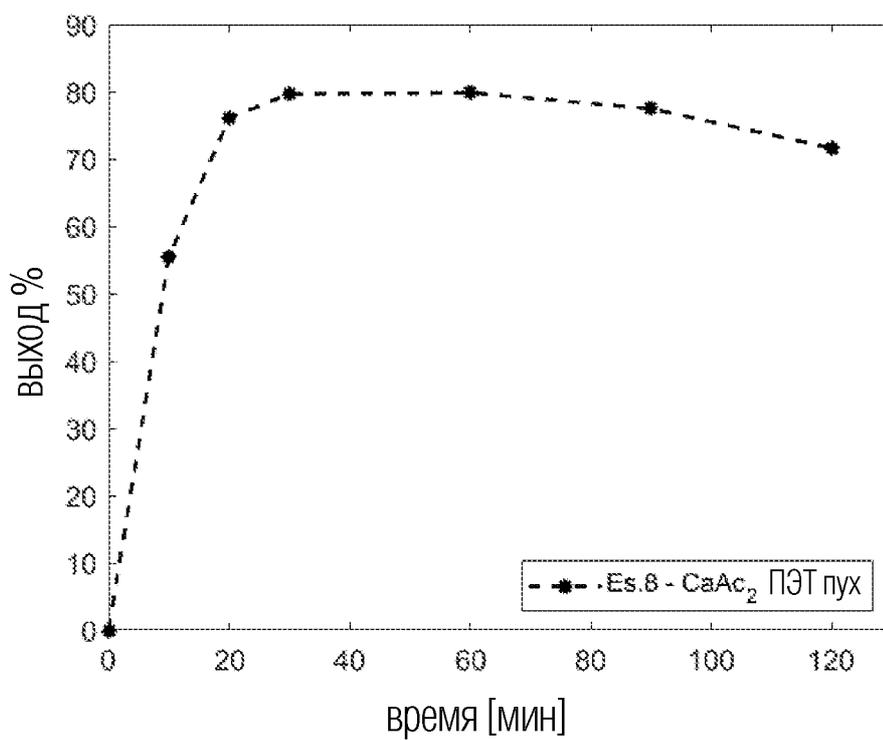
ФИГ. 1



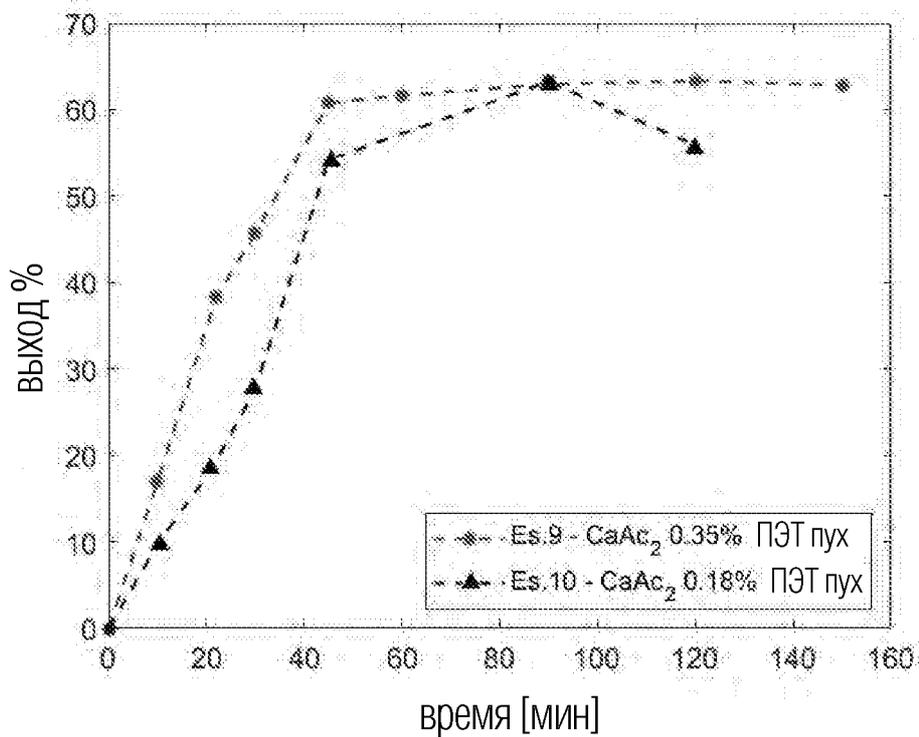
ФИГ. 2



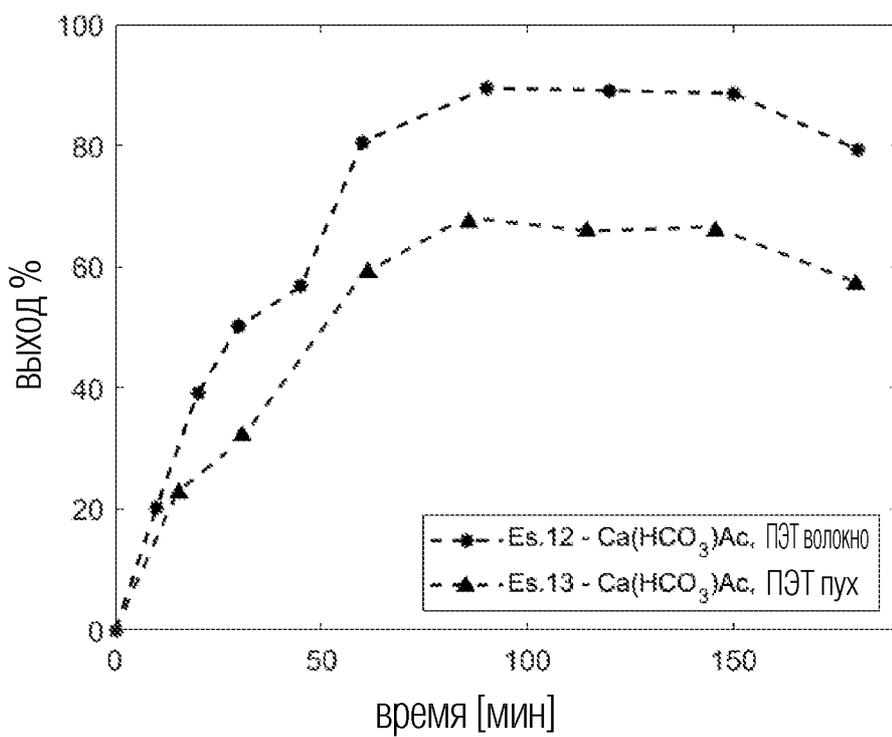
ФИГ. 3



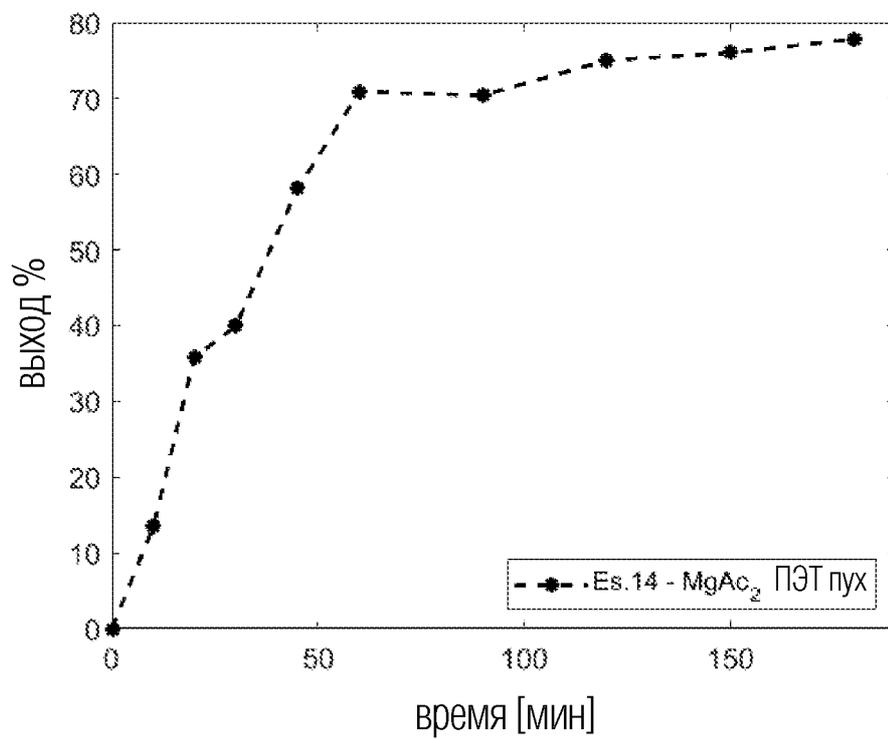
ФИГ. 4



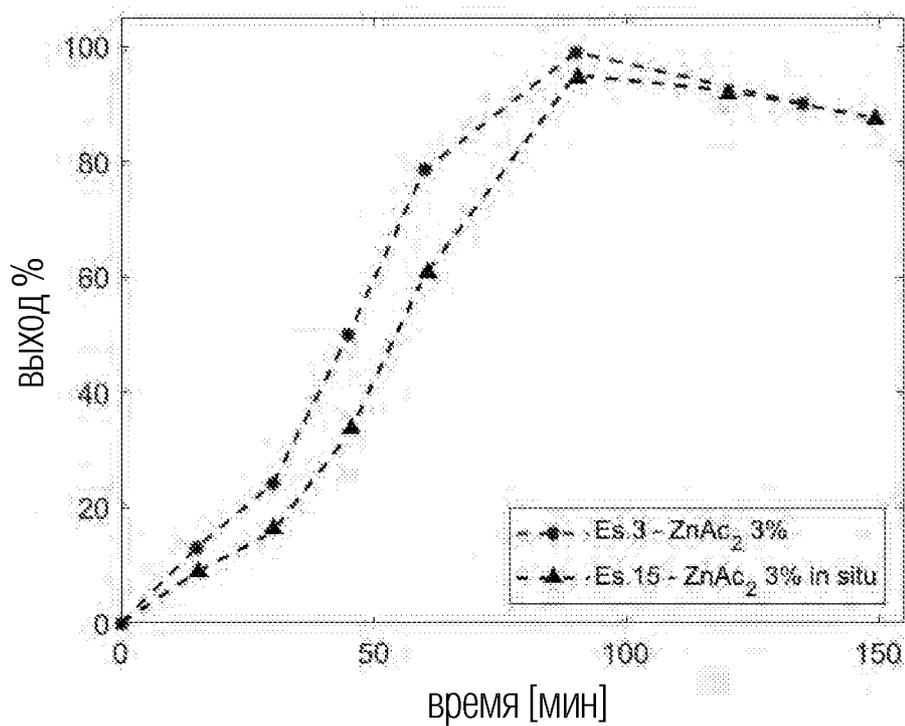
ФИГ. 5



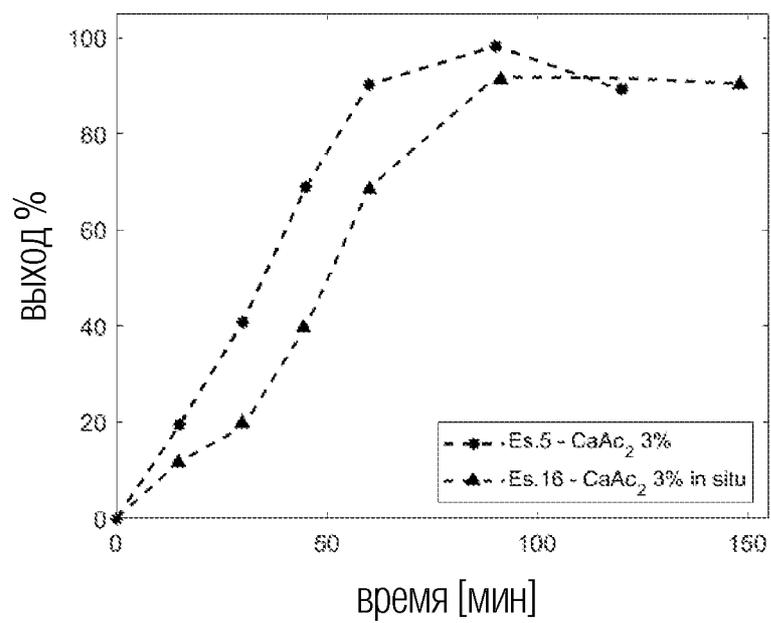
ФИГ. 6



ФИГ. 7



ФИГ. 8



ФИГ. 9