



등록특허 10-2532693



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년05월12일
(11) 등록번호 10-2532693
(24) 등록일자 2023년05월10일

- (51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C08G 63/183 (2006.01) *B01J 19/18* (2006.01)
C08G 63/78 (2006.01) *C08G 63/85* (2006.01)
- (52) CPC특허분류
C08G 63/183 (2013.01)
B01J 19/18 (2013.01)
- (21) 출원번호 10-2017-7024246
- (22) 출원일자(국제) 2016년01월29일
심사청구일자 2020년12월18일
- (85) 번역문제출일자 2017년08월29일
- (65) 공개번호 10-2017-0110114
- (43) 공개일자 2017년10월10일
- (86) 국제출원번호 PCT/EP2016/051886
- (87) 국제공개번호 WO 2016/120429
국제공개일자 2016년08월04일
- (30) 우선권주장
62/110,029 2015년01월30일 미국(US)
(뒷면에 계속)
- (56) 선행기술조사문현
US04680376 A
US08110149 B2

- (73) 특허권자
사비 글로벌 테크놀러지스 비.브이.
네덜란드 베렌 옵 줌 4612 피엑스 플라스틱스란
1
- (72) 발명자
알리테데오플루, 후스누, 알프
네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피.오. 박스 3008 사
비 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
쿠마, 프라샨트
네덜란드 6160 쥐에이 젤린 피.오. 박스 3008 사
비 인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내
(뒷면에 계속)
- (74) 대리인
특허법인차

전체 청구항 수 : 총 20 항

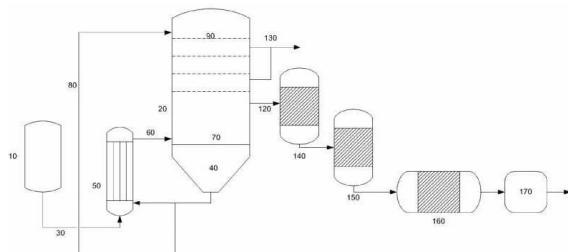
심사관 : 윤종화

(54) 발명의 명칭 정제된 테레프탈산과 1,4-부탄 디올을 이용하여 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하는 연속 방법

(57) 요 약

폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 수지, 특히 고분자량 PBT 수지를 제조하는 연속 방법 및 장치가 개시된다. 또한, 이 방법을 수행하기 위한 장치, 및 최종 PBT의 카르복시산 말단 기 농도를 측정하기 위한 모니터링 방법도 개시된다.

대 표 도



(52) CPC특허분류

C08G 63/78 (2013.01)

C08G 63/785 (2013.01)

C08G 63/85 (2013.01)

B01J 2219/00006 (2013.01)

(72) 발명자

바우어, 브라이언

네덜란드 6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

굴, 반, 코넬리스, 아드리아누스, 마리아

네덜란드 6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

칸남쿠마라스, 사시, 세투마드하반

네덜란드 6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

조, 빙

네덜란드 6160 쥐에이 켈린 피.오. 박스 3008 사비
인텔렉추얼 프로퍼티 그룹 내

(30) 우선권주장

62/242,403 2015년10월16일 미국(US)

62/262,563 2015년12월03일 미국(US)

명세서

청구범위

청구항 1

(a) 1,4-부탄 디올(BDO, 1,4-butane diol)과 정제된 테레프탈산(PTA, purified terephthalic acid)을 슬러리 페이스트 용기에서 배합하여 혼합물을 형성시키는 단계;

(b) 단계 (a) 유래의 상기 혼합물을 에스테르화 반응 또는 에스테르교환반응 중 적어도 하나를 위한 복수의 반응기 구역을 구비한 탑(tower) 반응기로 연속적으로 공급하는 단계로서, 다음과 같은 조건이 유지되는, 단계:

(b1) 단계 (a)의 상기 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1bar 범위의 처리 압력 하의 에스테르화 구역에서 처리되고; 촉매의 제1 양이 공급되고;

(b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치 내로 연속적으로 전달되면서 선택적으로 BDO의 양이 공급되며;

(b3) 단계 (b2)의 생성물이 복수의 캐스케이드(cascade)를 직렬로 포함하는 탑 반응기의 캐스케이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스케이드의 압력이 최종적으로 0.25 bar 이하로 후속적으로 감소하고, 선택적으로 탑 반응기의 상기 포스트에스테르화 부분의 최종 캐스케이드 구역 내로 촉매의 제2 양이 공급됨;

(c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물을 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (b3)의 상기 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 40 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는 단계;

(d) 선택적으로, 단계 (c)에서 수득되는 생성물을 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (c)의 상기 생성물은 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는 단계; 및

(e) 단계 (c)에서 수득되는 생성물, 또는 제2 연속 교반식 탱크 반응기 (d)가 사용되는 경우 단계 (d)에서 수득되는 생성물을 연속 중축합 반응기로 연속적으로 전달하고, 여기서 단계 (d)의 상기 생성물은 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar, 및 체류 시간 30분 내지 6시간으로 처리되는 단계

를 포함하여, 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하기 위한 연속 방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 상기 PTA가 적어도 99중량%의 테레프탈산을 함유하는 것인, 방법.

청구항 3

제1항에 있어서, 상기 촉매가, 티탄 알콕사이드, 또는 티탄 알콕사이드와 인화합물의 반응 생성물; 주석 함유화합물; 지르코늄 함유 화합물; 및, 이것들의 조합물들 중에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 상기 촉매가 티탄 알콕사이드인, 방법.

청구항 5

제1항에 있어서, 상기 연속 중축합 반응기(e)가 독립적인 분당 회전수(rpm) 조절을 하는 이축 디스크 링 반응기인, 방법.

청구항 6

제1항에 있어서,

(a) 슬러리 페이스트 용기에서 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)을 1.2:1 내지 4:1의 몰비로 배합

하여 혼합물을 형성시키는 단계로서, 여기서 상기 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 20 내지 90°C 범위이고, 상기 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.8 내지 1.1bar 범위이며, 상기 슬러리 페이스트 용기 내 혼합물의 체류 시간은 1 내지 4시간 범위인, 단계;

(b) 단계 (a) 유래의 상기 혼합물을, 에스테르화 반응 또는 에스테르교환반응 중 적어도 하나를 위한 복수의 반응기 구역을 구비한 탑 반응기에 연속적으로 공급하는 단계로서, 상기 탑 반응기에서 상기 에스테르화 또는 에스테르교환반응이 예비중축합이 일어날 때까지 연속적으로 동시에 중단없이 일어나고, 다음 조건이 유지되고:

(b1) 단계 (a) 유래의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.4 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 갖는 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매 제1 양 60 내지 120 ppm이 공급되고; BDO 대 PTA의 비가 1.6:1 내지 3:1이고; 물, 테트라하이드로푸란(THF, tetrahydrofuran) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거되며;

(b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치로 연속적으로 전달되고 BDO 0.03 내지 0.05 mol이 공급되면서 200 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10 bar 범위의 압력으로 유지되며;

(b3) 단계 (b2)의 생성물이 4개의 상이한 캐스케이드들로 이루어진 상기 탑 반응기의 캐스케이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스케이드의 압력은 0.25 bar 이하로 후속적으로 감소되고, 각 캐스케이드의 온도는 230에서 270°C로 후속적으로 증가되며, 각 캐스케이드의 체류 시간은 2 내지 30분 사이로 설정되고, 제2 양의 TPT 촉매 25 내지 100 ppm이 BDO 0.02 내지 0.2 mol로 희석되어 상기 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스케이드 구역으로 공급되며;

(b4) 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거되고, BDO는 정제되어 당시 개별 반응 단계들로 회수됨;

여기서,

- 단계 (b)의 상기 탑 반응기에 있는 복수의 반응 구역들은 상기 탑 반응기의 하부 1/3이 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 이 하이드로사이클론이 단계 (a)의 혼합기 유래의 공급관을 갖도록 구성되어 있고;
 - 상기 하이드로사이클론은 압력 파이프를 통해 상기 탑 반응기의 상부측에 연결되어 있고;
 - 상기 탑 반응기의 상부측은 하향류(downflow) 캐스케이드 형태로 구성되어 있으며;
 - 상기 캐스케이드는 상기 탑 반응기의 중앙부와 파이프를 통해 연통되어 있는 경이 단계;

(c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 이때 단계 (b3)의 산기 생성물을 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 70 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는 단계:

(d) 단계 (c)에서 수득되는 생성물이 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 단계 (c)의 상기 생성물이 유효 온도 230 °C, 압력 0.1 대기 35 mbar 및 체류 시간 10 대기 60분으로 처리되는 단계:

(e) 단계 (d)의 생성물이 독립적인 분당 회전수(rpm) 조절이 되는 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로 전달되고, 단계 (d)의 상기 생성물이 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar로 처리되고, 각 이축의 회전 속도가 독립적으로 1 내지 5 rpm이며: 체류 시간이 30분 내지 6시간의 단계: 밀

(f) 단계 (e)의 생성물이 페팅하기로 연속점으로 공급되어 페팅하되는 단계 를 포함하는 방법

첨구학 7

제1학기 입여서

단계 (a)에서 살기 BDO와 PTA는 1:35:1 내지 2:5:1의 몰비로 배합되고

단계 (b3)에서 상기 각 캐스캐이드의 체류 시간은 5 내지 25분의 방법

첨구학 8

제1항에 있어서, 상기 슬러리 페이스트 용기의 온도가 70°C 내지 90°C로 유지되고 압력이 0.9 내지 1.05 bar로 유지되면 체류 시간이 2.5 내지 3.5 시간이 반복

청구항 9

제1항에 있어서, 단계 (a) 유래의 상기 혼합물이 단계 (b)의 상기 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.6 내지 0.8 bar 범위의 처리 압력 및 80 내지 120분의 체류 시간으로 처리되는 것인, 방법.

청구항 10

제1항에 있어서, 단계 (b3)의 상기 생성물의 고유 점도가 0.1 내지 0.2 d1/g이고, 카르복시산 말단 기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5% 인, 방법.

청구항 11

제1항에 있어서, 단계 (b3)의 상기 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간 및 이어서 직렬의 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는 것인, 방법.

청구항 12

제1항에 있어서, 상기 수득된 PBT의 고유 점도가 0.55 내지 1.35 d1/g이고 카르복시산 말단 기 농도가 0.1 내지 60 mmol/kg인, 방법.

청구항 13

제1항에 있어서, 상기 수득된 PBT가 하기의 고유 점도, 카르복시산 말단 기 농도 및 용융 점도 값을 특징으로 하는 것인, 방법:

- (a) 고유 점도 1.10 내지 1.25 데시리터/g, 카르복시산 말단 기 농도 35 내지 45 mmol/kg, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 750.0 내지 950.0 Pa · s(7500 내지 9500 푸아즈);
- (b) 고유 점도 0.95 내지 1.0 데시리터/g, 카르복시산 말단 기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 350.0 내지 450.0 Pa · s(3500 내지 4500 푸아즈);
- (c) 고유 점도 0.78 내지 0.82 데시리터/g, 카르복시산 말단 기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 145.0 내지 185.0 Pa · s(1450 내지 1850 푸아즈);
- (d) 고유 점도 0.68 내지 0.72 데시리터/g, 카르복시산 말단 기 농도 24 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 74.0 내지 90.0 Pa · s(740 내지 900 푸아즈); 또는
- (e) 고유 점도 0.55 내지 0.59 데시리터/g, 카르복시산 말단 기 농도 12 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 20.0 내지 40.0 Pa · s(200 내지 400 푸아즈).

청구항 14

제13항에 있어서, 상기 카르복시산 말단 기 농도가 하기를 포함하는 공정을 통해 모니터링되고:

- (a) PBT 중합체 또는 올리고머를 실온에서 용매 혼합물에 용해하는 단계;
- (b) 뚜렷한 당량점 측정을 위해 제2 물질을 첨가하여 이온 형성을 억제하는 단계; 및
- (c) 브로모페놀 블루 지시제를 첨가한 후 비색법 또는 전위차적정법을 사용하여 수산화칼륨에 대하여 용액을 적정하는 단계;

여기서, 상기 제2 물질이,

- 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 암모늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 양이온; 및
- 트리플루오로아세테이트, 트리플루오로프로파이네이트, 및 트리플루오로보레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 음이온

을 함유하는 염들로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 15

제1항에 있어서,

단계 (b3)에서, 상기 각 캐스캐이드의 압력이 최종적으로 0.20 bar 이하로 후속적으로 감소하고,

상기 PTA가 적어도 99 중량%의 테레프탈산을 포함하고,

상기 촉매가 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 및 테트라 tert-부틸 티타네이트에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 16

제1항에 있어서,

단계 (a)에서, 상기 BDO와 PTA는 1.35:1 내지 2.5:1의 몰비로 배합되고,

단계 (b3)에서, 상기 각 캐스캐이드의 체류 시간은 5 내지 25분이고,

상기 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 70 내지 90°C 범위이고, 상기 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.9 내지 1.05 bar 범위이며, 상기 슬러리 페이스트 용기 내 상기 혼합물의 체류 시간은 2.5 내지 3.5시간 범위이고,

단계 (a) 유래의 상기 혼합물이 단계 (b)의 상기 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.6 내지 0.8 bar 범위의 처리 압력 및 80 내지 120분의 체류 시간으로 처리되고,

단계 (b3)의 상기 생성물의 고유 점도가 0.1 내지 0.2 dl/g이고, 카르복시산 말단 기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5%이고,

단계 (b3)의 상기 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간 및 이어서 직렬의 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는 것인, 방법.

청구항 17

제6항에 있어서,

단계 (b3)에서, 상기 각 캐스캐이드의 압력이 최종적으로 0.20 bar 이하로 후속적으로 감소하고,

상기 PTA가 적어도 99 중량%의 테레프탈산을 포함하고,

상기 촉매가 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 및 테트라 tert-부틸 티타네이트에서 선택되는 것인, 방법.

청구항 18

제17항에 있어서,

단계 (a)에서, 상기 BDO와 PTA는 1.35:1 내지 2.5:1의 몰비로 배합되고,

단계 (b3)에서, 상기 각 캐스캐이드의 체류 시간은 5 내지 25분이고,

상기 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 70 내지 90°C 범위이고, 상기 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.9 내지 1.05 bar 범위이며, 상기 슬러리 페이스트 용기 내 상기 혼합물의 체류 시간은 2.5 내지 3.5시간 범위이고,

단계 (a) 유래의 상기 혼합물이 단계 (b)의 상기 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.6 내지 0.8 bar 범위의 처리 압력 및 80 내지 120분의 체류 시간으로 처리되고,

단계 (b3)의 상기 생성물의 고유 점도가 0.1 내지 0.2 dl/g이고, 카르복시산 말단 기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5%이고,

단계 (b3)의 상기 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간 및 이어서 직렬의 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는

것인, 방법.

청구항 19

제7항에 있어서,

상기 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 70 내지 90°C 범위이고, 상기 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.9 내지 1.05 bar 범위이며, 상기 슬러리 페이스트 용기 내 상기 혼합물의 체류 시간은 2.5 내지 3.5시간 범위이고,

단계 (a) 유래의 상기 혼합물이 단계 (b)의 상기 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.6 내지 0.8 bar 범위의 처리 압력 및 80 내지 120분의 체류 시간으로 처리되고,

단계 (b3)의 상기 생성물의 고유 점도가 0.1 내지 0.2 dl/g이고, 카르복시산 말단 기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5% 이고,

단계 (b3)의 상기 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간 및 이어서 직렬의 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는 것인, 방법.

청구항 20

- (1) 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)을 배합하여 혼합물을 제조하는 슬러리 페이스트 용기;
- (2) (1)의 생성물이 공급되고, 복수의 반응기 구역을 구비한 탑 반응기로서, 상기 탑 반응기의 하부 1/3은 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 상기 하이드로사이클론은 용기 (1) 유래의 공급관을 구비하고, 상기 하이드로사이클론은 상기 탑 반응기의 상부측에 연결되며, 상기 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스캐이드 형태로 구성되어 있는, 탑 반응기;
- (3) (2)의 생성물이 공급되는 제1 연속 교반식 탱크 반응기;
- (4) (3) 유래의 생성물이 공급되는 선택적인 제2 연속 교반식 탱크 반응기;
- (5) (3)의 생성물, 또는 제2 연속 교반식 탱크 반응기(4)가 사용되는 경우에는 (4) 유래의 생성물이 공급되는 이축 링 반응기;
- (6) (5)의 생성물이 연속으로 공급되고 펠릿화되는 펠릿화기

를 포함하여, 제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 기재된 방법을 작동시키기 위한, 장치.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 수지, 특히 고분자량 PBT 수지를 제조하는 연속 방법 및 장치가 개시된다. 또한, 최종 PBT의 카르복시산 말단 기 농도를 측정하기 위한 모니터링 방법도 개시된다.

배경 기술

[0002] 폴리부틸렌 테레프탈레이트(PBT) 수지는 다양한 내구성 상품에 사용되는 반결정형 열가소성수지이다. PBT 수지는 현재 전자제품 및 자동차 산업의 부품에 널리 사용되고 있다. 이러한 시장 분야는 계속 팽창 및 진화하는 바, PBT의 수요는 계속 성장하고 있다. 따라서, 2009년, PBT의 세계적 소비는 총 750 킬로톤으로 보고되었다. PBT의 수요는 해마다 5% 이상 증가시키기 위해 계획했고, 2020년에는 예상 수요가 1300 킬로톤일 것이다.

[0003] PBT 수지는 2가지 일반적인 방법에 의해 상업적으로 생산된다. 첫 번째 방법은 2단계로 일어나고 출발 원료로써 디메틸 테레프탈레이트(DMT)를 이용한다. 이 방법(이하, "DMT 방법"이라 지칭됨)의 제1 단계에서, DMT는 촉매의 존재하에 1,4-부탄디올(BDO)에 의해 에스테르교환되어, 제거될 부산물인 메탄올(MeOH)과 함께 중간 중량의 올리고머를 형성한다. 제2 단계에서, 고분자량의 PBT 중합체는 감압 및 고온하에 중간 올리고머의 중축합에 의해 생산된다.

[0004] DMT 공정의 전형적인 예에 따르면, PBT는 촉매, 전형적으로 테트라이소프로필 티타네이트(TPT)의 존재하에 연속

용융 중축합 공정을 통해 DMT 및 BDO를 사용하여 상업적으로 제조한다. 전형적인 변형예에 따르면, PBT 수지 생산은 연속 5단계 반응기와 그 다음 피니셔(finisher) 또는 디스크 링 반응기(DRR)를 이용한다. 처음 3개의 반응기에서, DMT는 BDO와 반응을 일으킨다. 에스테르교환반응은 고유점도(IV)가 0.14 ± 0.02 데시리터/그램(dL/g)이고 카르복시산 말단기(CEG) 농도가 약 5밀리몰/킬로그램(mmol/kg)인 중간 중합체(또는 올리고머 또는 올리고머의 혼합물)를 형성시킨다. 오버헤드는 메탄올(MeOH), 테트라하이드로푸란(THF), 물(H_2O) 및 미반응 BDO를 포함하고, 이는 MeOH 및 THF의 회수를 위해 증류 컬럼으로 이송된다. 과량의 BDO는 컬럼 보텀으로써 회수되어 다시 공정으로 재순환된다. MeOH 및 THF는 컬럼 오버헤드로써 회수되고 고가의 부산물로써 판매된다. 그 다음, 올리고머는 예비중축합 구역으로 전달되고, 이 구역의 출구에서 저분자량 PBT가 형성된다($IV = 0.29 \pm 0.01$ dL/g, $CEG \leq 10 \text{ mmol/kg}$). 저분자량의 PBT는 이어서 중축합 반응기(예, 디스크 링 반응기, 또는 DRR)로 공급되고, 여기서 원하는 분자량의 PBT가 생산된다($IV = 0.4$ 내지 1.25 dL/g, $CEG = 10$ 내지 55 mmol/kg).

[0005] 두 번째 방법(이 또한 2단계 공정이다)은 출발 물질로써 정제된 테레프탈산(PTA)을 이용한다. 이 방법(이하, "PTA 방법")의 제1 단계에서는 과량의 BDO에 의한 PTA의 직접 에스테르화가 촉매의 존재하에 일어나서 불균일 반응 혼합물을 형성한다. PTA는 BDO에 불용성인 바, 이 용액의 "투명점"(반응 매질이 투명한 균일 용융물로 변하는 시점으로써 정의됨)은 BDO와 PTA의 완전 반응 또는 거의 완전 반응의 지시인자로써 간주될 수 있다. "투명점"의 세부설명 및 이 단계에서 중간 올리고머의 형성은 일반적으로 충분히 규명되어 있지 않은데, 그 이유는 부분적으로 CEG 농도 및 IV가 BDO 대 PTA 비, 반응 온도, 작동 압력, 체류 시간 및 환류비와 같은 반응 조건에 따라 달라진다는 사실 때문이다. PTA 방법의 제2 단계는 중축합을 수반한다. 중축합은 일반적으로 제1 단계의 직접 에스테르화보다 높은 온도 및 보통 감압에서 수행된다.

[0006] PTA 방법의 제1 단계 후에 CEG 농도의 변화는 이 방법의 나머지, 특히 중축합 단계에서의 하류 결과를 나타낼 수 있다. 이것은 최종 PBT 수지에 존재하는 CEG 농도의 변화로 해석된다. PTA 방법을 이용한 PBT 수지의 현행 제법에서, IV는 일반적으로 중축합 단계 동안 증가하고 동시에 CEG 농도는 감소한다. 하지만, 중축합 단계의 체류 시간에 따라 CEG 농도는 BDO 말단 기의 백바이팅(back-biting) 반응 등을 통한 부반응으로 인해 증가할 가능성이 있다. PTA 방법에서 반응 조건 및 시간의 가변성과 관련된 불확실성(특히, 이 방법이 연속적일 때)은 PBT 중합체 수지 내의 CEG 농도 조절을 어렵게 한다.

[0007] 과거 30년 동안, PBT를 생산하기 위한 DMT 경로는 DMT에 대한 순쉬운 접근 및 PTA 방법과 관련된 문제들로 인하여 최상의 세계적인 방법이었다. 하지만, 세계적인 DMT 공급의 원동력은 심각한 DMT 조달 및 가격정책 문제를 야기했다. DMT의 가격은 지난 몇 년 동안 크게 올랐는데, 그 이유는 부분적으로 파라-자일렌의 비용 상승 및 공급 체인 변화때문이다. 일부 DMT 공급업자는 모두 DMT 생산 시장에서 빠져나가, DMT 공급 저하를 초래한다. 따라서, DMT의 세계적 공급은 제한적이다. 이를 종합해보면, 이러한 문제들은 첫 번째 방법을 통한 PBT 수지 생산에 좋지 않은 영향을 미쳤고, 결과적으로 PBT 생산의 총 가변 비용(TVC)을 증가시켰다.

[0008] 또한, PBT 생산에서 DMT보다 PTA를 사용하면 추가 이점이 있다. PTA는 상온(23°C , 1bar)에서 액체인 반면, DMT는 이러한 조건하에서 고체인 바, PTA가 수송 및 저장하기가 더 쉽다. 또한, DMT 대신에 PTA의 사용은 BDO에 의한 PTA의 에스테르화에서처럼 PBT 합성의 부산물로써 메탄올의 생산이 없어지고, 생산되는 주 부산물은 물이다. 이는 PBT 생산 방법에서 메탄올의 회수 및 가공처리에 대한 단위 조작의 필요성을 없애준다.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 결과적으로, 출발 물질로서 DMT를 이용하지 않는 새롭거나 향상된 PBT 제조 방법이 필요한 실정이다. 더 구체적으로, 전술한 PTA 방법과 관련된 문제들을 없애거나 감소시키는, 출발 물질로서 PTA를 이용하는 개량된 PBT 제조 방법이 필요하다.

과제의 해결 수단

[0010] 이러한 요구들 및 기타 요구들은 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하는 연속 방법에 관한 본 발명에 의해 충족되며, 이 방법은

- [0011] (a) 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)을 슬러리 페이스트 용기에서 배합하여 혼합물을 형성시키는 단계;
- [0012] (b) 단계 (a) 유래의 혼합물을 적어도 하나의 에스테르화 또는 에스테르교환반응을 위한 복수의 반응기 구역을

가진 탑(tower) 반응기로 연속적으로 공급하되, 다음과 같은 조건, 즉

[0013] (b1) 단계 (a)의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1bar 범위의 처리 압력을 가진 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매의 제1 양이 공급되고;

[0014] (b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치(pipe stretch) 내로 연속적으로 전달되면서 선택적으로 BDO의 양이 공급되고;

[0015] (b3) 단계 (b2)의 생성물이 복수의 캐스캐이드(cascade)를 직렬로 포함하는, 바람직하게는 4개의 캐스캐이드를 직렬로 포함하는 탑 반응기의 캐스캐이드 포스트에스테르화(post-esterification) 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스캐이드의 압력은 최종적으로 0.25bar 이하, 바람직하게는 0.20bar 이하로 후속적으로 감소하고, 선택적으로 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 최종 캐스캐이드 구역 내로 촉매의 제2 양이 공급되는 조건이 유지되는 단계;

[0016] (c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물을 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 40 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는 단계;

[0017] (d) 선택적으로, 단계 (c)에서 수득되는 생성물을 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (c)의 생성물은 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는 단계;

[0018] (e) 단계 (c)에서 수득되는 생성물, 또는 제2 연속 교반식 탱크 반응기 (d)가 사용된다면, 단계 (d)에서 수득되는 생성물을 연속 중축합 반응기로 연속적으로 전달하고, 여기서 단계 (d)의 생성물은 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar, 및 체류 시간 30분 내지 6시간으로 처리되는 단계를 포함한다.

발명의 효과

[0019] 이러한 방법은 원료로서 PTA를 사용하여 높은 고유점도(IV) 및 낮은 카르복시 말단 기의 바람직한 균형을 이루는 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 생산할 수 있도록 한다. 특히, 단계 (a) 및 (b)는 PTA와 BDO로부터 출발하여, BDO와 DMT를 이용한 연속 방법에서보다 높은 CEG를 가진 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머를 생산할 수 있게 하며, 이때, 단계 (c), (d) 및 (e)에서 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머는 BDO와 DMT를 이용한 연속 방법에서 생산되는 PBT와 유사한 CEG 및 IV의 바람직한 균형을 가진 PBT 말단 생성물로 전환된다.

[0020] 더 구체적으로, 상기 방법은 DMT 및 BDO를 사용하여 생산한 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머의 경우보다 주어진 IV에서 높은 CEG를 갖는, 원료로서 PTA와 BDO를 사용하여 생산한 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머가, 원료로서 DMT 및 BDO를 사용한 방법을 통해 생산한 PBT와 유사한, 주어진 IV에서의 CEG를 갖는 PBT로 변환될 수 있게 한다.

도면의 간단한 설명

[0021] 도 1은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 연속 제조용 장치의 모식도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0022] 단계 (c)에서 제1 연속 교반식 탱크 반응기의 압력은 5 내지 30 mbar인 것이 바람직하다. 이러한 낮은 압력은 PBT 최종 생성물에 특히 우수한 CEG 및 IV의 균형을 제공한다.

[0023] 바람직하게는, PTA는 적어도 99중량%의 테레프탈산을 함유한다.

[0024] 촉매는 바람직하게는

[0025] · 티탄 알콕사이드, 바람직하게는 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트, 테트라 tert-부틸 티타네이트, 테트라페닐 티타네이트, 테트라에틸헥실 티타네이트, 비스(알칸디올레이토) 티타네이트, 또는 이것과 인 화합물, 바람직하게는 인산, 모노알킬 포스페이트 또는 모노아릴 포스페이트와의 반응 생성물;

[0026] · 주석 함유 화합물, 바람직하게는 주석 디아세테이트, 주석 디옥토에이트, 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 디라우레이트, 디부틸 주석 아세테이트;

[0027] · 지르코늄 함유 화합물, 바람직하게는 테트라-n-프로필 지르코네이트, 테트라-n-부틸 지르코네이트,

- [0028] 및/또는 이의 조합물 중에서 선택되는 것이다.
- [0029] 바람직하게는, 촉매는 주석 알록사이드, 예컨대 테트라이소프로필 티타네이트, 테트라이소부틸 티타네이트 또는 테트라 tert-부틸 티타네이트이다. 가장 바람직하게는, 촉매는 테트라이소프로필 티타네이트이다.
- [0030] 단계 (b1)에서 공급되는 촉매의 양은 공급된 PTA 및 BDO의 총중량 대비, 예컨대 40ppm 이상, 250ppm 이하, 바람직하게는 50ppm 이상, 200ppm 이하, 더욱 바람직하게는 70ppm 이상, 150ppm 이하일 수 있다. 바람직하게는, 70ppm 이상, 150ppm 이하의 테트라이소프로필 티타네이트가 단계 (b1)에서 공급되는 것이 좋다.
- [0031] 단계 (b3)에서 공급되는 촉매의 양은 공급된 PTA 및 BDO, 및 이의 반응 생성물의 총 중량 대비 예컨대 50ppm 이상, 250ppm 이하, 바람직하게는 70ppm 이상, 200ppm 이하, 더욱 바람직하게는 70ppm 이상, 150ppm 이하일 수 있다. 70ppm 이상, 150ppm 이하의 테트라이소프로필 티타네이트가 단계 (b3)에서 공급되는 것이 바람직하다.
- [0032] 연속 중축합 반응기 (e)는 독립된 분당 회전수(rpm) 조절을 하는 이축 디스크 링 반응기인 것이 바람직하다.
- [0033] 또한, 상기 방법은
- [0034] (a) 1,4-부탄 디올(BDO) 및 정제된 테레프탈산(PTA)을 슬러리 페이스트 용기에서 1.2:1 내지 4:1의 몰비로 배합하여 혼합물을 제조하고, 이때 슬러리 페이스트 용기의 온도는 20 내지 90°C 범위이고, 슬러리 페이스트 용기의 압력은 0.8 내지 1.1 bar 범위이며, 슬러리 페이스트 용기 내 혼합물의 체류 시간은 1 내지 4 시간 범위인 단계;
- [0035] (b) 단계 (a) 유래의 혼합물을, 에스테르화 또는 에스테르교환반응 중 하나 이상을 위한 복수의 반응기 구역을 가진 탑 반응기로 연속적으로 공급하고, 이때 에스테르화 또는 에스테르교환반응은 연속으로, 동시에 중단없이 예비중축합이 일어날 때까지 이루어지고; 다음과 같은 조건, 즉
- [0036] (b1) 단계 (a)의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.4 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 가진 에스테르화 구역으로 처리되고; 유기 티타네이트 촉매가 60 내지 120 ppm 사이의 제1 양으로 공급되고; BDO 대 PTA의 비가 1.6:1 내지 3:1이며; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 오버헤드(overhead)로서 에스테르화 구역으로부터 제거되고;
- [0037] (b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트래치 내로 연속적으로 전달되고 200 내지 280°C 범위의 온도와 1 내지 10bar의 압력에서 유지되면서 0.03 내지 0.05mol BDO가 공급되고;
- [0038] (b3) 단계 (b2)의 생성물이 4개의 다른 캐스캐이드로 이루어진 탑 반응기의 캐스캐이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스캐이드의 압력은 후속적으로 0.25bar 이하, 바람직하게는 0.20bar 이하로 감소되고, 각 캐스캐이드의 온도는 230에서 270°C로 후속적으로 증가하고, 각 캐스캐이드의 체류 시간은 2 내지 30분 사이로 설정되고, 0.02 내지 0.2mol의 BDO에 의해 희석된 25 내지 100 ppm 사이의 TPT 촉매의 제2 양이 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스캐이드 구역 내로 공급되고;
- [0039] (b4) 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거되고, BDO는 정제되어 다시 개별 반응 단계로 회송되는 조건이 유지되되,
- [0040] 이때,
- [0041] · 단계 (b)의 탑 반응기내 복수의 반응기 구역들은 탑 반응기의 하부 1/3이 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 이 하이드로사이클론에는 단계 (a)의 혼합기에서 유래하는 공급관이 있고;
- [0042] · 상기 하이드로사이클론은 압력 파이프를 통해 탑 반응기의 상부측에 연결되고;
- [0043] · 상기 탑 반응기의 상부측은 하향류(downflow) 캐스캐이드 형태로 구성되고;
- [0044] · 이 캐스캐이드는 탑 반응기의 중심부와 파이프를 통해 연통되는 것인 단계;
- [0045] (c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물을 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 40 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는 단계;
- [0046] (d) 단계 (c)에서 수득되는 생성물을 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급하고, 여기서 단계 (c)의 생성물을 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는 단계;
- [0047] (e) 단계 (d)에서 수득되는 생성물을 독립된 분당 회전수(rpm)로 조절되는 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로

전달하고, 여기서 단계 (d)의 생성물은 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar, 독립적으로 1 내지 5 rpm인 각 이축의 회전 속도, 및 체류 시간 30분 내지 6시간으로 처리되는 단계; 및

[0048] (f) 단계 (e)의 생성물을 펠릿화기로 연속적으로 공급하여 펠릿화하는 단계를 포함한다.

[0049] 바람직하게는, 단계 (a)에서 BDO와 PTA는 1.35:1 내지 2.5:1의 몰비로 배합되고; 단계 (b3)에서 각 캐스케이드의 체류 시간은 5 내지 25분 사이이다.

[0050] 슬러리 페이스트 용기에서 온도는 70°C 내지 90°C 사이로 유지되는 것이 바람직하고, 압력은 0.9 내지 1.05bar 사이로 유지되는 것이 바람직하며, 체류 시간은 2.5 내지 3.5 시간이 바람직하다.

[0051] 또한, 단계 (a)의 혼합물은 BDO 및 PTA가 1.6:1 내지 3.5:1의 몰비로 존재하는 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서, 230°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.5 내지 0.9 bar 범위의 처리 압력 및 70 내지 150분의 체류 시간으로 처리되고; 촉매, 바람직하게는 테트라이소프로필 티타네이트(TPT)가 60 내지 120ppm 사이의 제1 양으로 공급되고; 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 제거되는 것이 바람직하다.

[0052] 특히, 단계 (a)의 혼합물은 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.6 내지 0.8 bar 범위의 처리 압력 및 80 내지 120분의 체류 시간으로 처리되는 것이 더욱 바람직하다.

[0053] 단계 (b1)에서, BDO 및 PTA는 1.8:1 내지 3.0:1의 몰비로 존재하는 것이 바람직하다.

[0054] 단계 (b3)의 생성물은 고유 점도가 0.1 내지 0.2 dl/g 사이이고 카르복시산 말단기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 유리 PTA를 기준으로 변환율이 95 내지 99.5% 사이인 것이 바람직하다.

[0055] 또한, 단계 (b3)의 생성물은 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분, 그 다음 직렬의 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 240 내지 250°C의 용융 온도로 처리되는 것이 바람직하다.

[0056] 제2 연속 교반식 탱크 반응기를 떠나는 생성물은 고유 점도가 0.22 내지 0.40 dl/g이고 카르복시 말단기 농도가 0.1 내지 30 mmol/kg인 것이 바람직하다.

[0057] 특정 양태에 따르면, 수득되는 PBT는 고유 점도가 0.55 내지 1.35 dl/g이고, 카르복시산 말단기 농도가 0.1 내지 60 mmol/kg이다. 더욱 바람직하게는, 수득되는 PBT는 고유 점도가 0.55 내지 1.05 dl/g이고 카르복시산 말단기 농도가 5.0 내지 40 mmol/kg이다.

[0058] 또한, 수득되는 PBT는 다음과 같은 고유 점도, 카르복시산 말단기 농도, 및 용융 점도 값을 특징으로 한다:

[0059] (a) 고유 점도 1.10 내지 1.25 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 35 내지 45 mmol/kg, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 750.0 내지 950.0 Pa · s(7500 내지 9500 푸아즈);

[0060] (b) 고유 점도 0.95 내지 1.0 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 350.0 내지 450.0 Pa · s(3500 내지 4500 푸아즈);

[0061] (c) 고유 점도 0.78 내지 0.82 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 145.0 내지 185.0 Pa · s(1450 내지 1850 푸아즈);

[0062] (d) 고유 점도 0.68 내지 0.72 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 24 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 74.0 내지 90.0 Pa · s(740 내지 900 푸아즈); 또는

[0063] (e) 고유 점도 0.55 내지 0.59 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 12 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 20.0 내지 40.0 Pa · s(200 내지 400 푸아즈).

[0064] 다른 관점으로, 본 발명은

[0065] (a) PBT 중합체 또는 올리고머를 실온에서 용매 혼합물에 용해시키는 단계;

[0066] (b) 뚜렷한 당량점 측정을 위해 제2 물질을 첨가하여 이온 형성을 억제하는 단계; 및

[0067] (c) 브로모페놀 블루 지시제를 첨가한 후, 비색법 또는 전위차적정법을 사용하여 수산화칼륨에 대하여 용액을 적정하는 단계를 포함하고,

[0068] 상기 용매 혼합물이 헥사플루오로-2-프로판올, o-크레졸 및 디클로로메탄을 함유하며,

[0069] 상기 제2 물질이

· 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 암모늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 양이온; 및

[0071] · 트리플루오로아세테이트, 트리플루오로프로피오네이트 및 트리플루오로보레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 음이온을 함유하는 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법을 통해 CEG를 모니터하는 방법에 관한 것이다.

[0072] 또한, 본 발명은 한 양태로서,

[0073] (1) 1,4-부탄 디올(BDO) 및 정제된 테레프탈산(PTA)을 배합하여 혼합물을 제조하는 슬러리 페이스트 용기;

[0074] (2) 상기 (1) 유래의 생성물이 공급되는, 복수의 반응기 구역을 가진 탑 반응기로, 이 탑 반응기의 하부 1/3은 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 이 하이드로사이클론은 용기(1) 유래의 공급관을 갖고 있고, 이 하이드로사이클론은 탑 반응기의 상부측에 연결되며, 이 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스캐이드 형태로 구성되어 있는 탑 반응기;

[0075] (3) 상기 (2) 유래의 생성물이 공급되는 제1 연속 교반식 탱크 반응기;

[0076] (4) 상기 (3) 유래의 생성물이 공급되는 선택적인 제2 연속 교반식 탱크 반응기;

[0077] (5) 상기 (3) 유래의 생성물, 또는 제2 연속 교반식 탱크 반응기(4)가 사용되는 경우에는 상기 (4) 유래의 생성물이 공급되는 이축 링 반응기;

[0078] (6) 상기 (5) 유래의 생성물이 연속 공급되어 펠릿화기를 포함하여, 본 발명에 따른 방법을 작동시키는 장치에 관한 것이다.

[0079] 본원에 개시된 PBT 방법, 장치 및 CEG 모니터링 방법은 각종 유리하고 예상치 못한 특성을 특징으로 한다.

[0080] PBT 방법 및 장치는 2개의 하류 예비축합 반응기 및 적어도 하나의 디스크 링 반응기 피니셔(finisher)와 연결된 상류 탑 반응기를 포함하는 독특한 디자인을 특징으로 한다. 본 발명자들이 아는 바에 따르면, 이것은 상류에 있는 탑 반응기의 이점과 하류에 있는 연속 교반식 탱크 반응기/디스크 링 반응기(CSTR/DRR) 디자인의 이점을 이용하는 최초의 PBT 생산 방법인 것으로 예상된다. 이 방법의 특별한 이점은 PBT 제조 플랜트의 CSTR 및 DRR 구성부재들이 탑 반응기와 조합되어 다른 목적을 갖게 될 수 있기 때문에 DMT 방법 유래의 PBT 산업적 생산에 비해 변화에 드는 비용 및 시간의 감소를 포함한다. 또한, 이 신규 방법은 PBT 수지의 TVC 및 에너지 소비를 감소시킬 가능성이 있다. 또한, 이 방법은 재판매 가치가 있는 고순도 THF를 부산물로서 생산할 수 있다.

[0081] 마지막으로, 본원에 개시된 CEG 모니터링 방법은 순환 시간이 당업계에 개시되고 통상적으로 사용되는 방법보다 3배 빠르다.

[0082] 본 명세서에 사용된 용어가 참고문헌의 용어와 모순되거나 상반된다면, 본 명세서의 용어가 참고문헌의 상반된 용어보다 우선시된다. 본원에 개시된 모든 범위는 말단값을 포함하고, 이 말단값들은 서로 독립적으로 조합가능하다. 본 발명을 설명하는 문장(특히, 청구범위 문장)에서 단수 용어들과 유사 관련어의 사용은 다른 표시가 없거나 문맥상 분명히 상반되지 않는 한, 단수 및 복수를 모두 포함하는 것으로 간주되어야 한다. 또한, 용어 "제1", "제2" 등은 임의의 순서, 양 또는 중요성을 나타내는 것이 아니라, 하나의 요소를 다른 요소와 구분하기 위해 사용된 것이다. 양과 관련하여 사용된 "약"이란 수식어는 제시된 값을 포함하고 문맥상 기술된 의미를 보유하는 것이다(즉, 특정 양의 측정과 관련된 오류의 정도를 포함한다). 본원에 사용된 중량 퍼센트는 모두 조성물의 총 중량을 기준으로 한다.

[0083] 본 명세서에 사용된 "정제된 테레프탈산"이란 용어는 순도가 99 중량% 이상인 테레프탈산을 의미한다. 이 한계내에서 순도는 99.5 중량% 이상, 특히 99.9 중량% 이상일 수도 있다.

[0084] 일반적으로, 다단계 반응기 시스템은 PBT의 연속 생산에 사용된다. 이 반응기 시스템은 일반적으로 서로 연결된 3 내지 5개의 다른 반응 용기를 포함한다. 폴리에스테르 형성은 교반식 용기에서 후속적으로 일어나는 복수의 반응 단계들의 과정 동안 일어난다. 이 단계들은 다음을 포함한다:

[0085] · 에스테르화;

[0086] · 에스테르교환;

[0087] · 예비축합;

- [0088] · 중축합; 및
- [0089] · 폴리에스테르화.
- [0090] 이 단계들은 각각 모델화되고 연구되어 있다. 각 단계들의 기전은 일반적으로 잘 알려져 있다.
- [0091] 여러 상업적 공급업체들은 PBT 생산 장치 및 기술을 제공하는 것에 초점을 맞추고 있다. 공급업체로는 히타치, 우데 인벤티-피셔 및 루르기 짐머 아게를 포함한다. 각 공급업체는 PBT 수지 생산에 약간 다른 시도를 하고 있다.
- [0092] 히타치 방법의 디자인은 2가지 종류의 반응기 시스템, 즉 (i) 3 반응기 시스템; 및 (ii) 4 반응기 시스템을 보유한다. 4 반응기 시스템의 주요 특징은 낮은 반응 온도하에서 작동하는 능력덕분에 고급 점도 및 중급 점도를 가진 PBT를 동시에 생산하는 능력이다. 미국 특히 7,179,433에 개시된 히타치 디자인의 주요 특징은 다른 것들에 비해, 예비중합체가 생산되는 히타치 중축합 반응기가 복수의 동심적으로 분배된 반응 구획들을 가진 수직 원통형 중합 용기라는 것이다. 히타치 예비중축합 반응기에는 교반 블레이드, 가열기 및 휘발성 물질의 출구가 장착되어 있다. 전체 공정은 4개의 주요 단계/단위, 즉 예비혼합 단위; 에스테르화 단위; 예비축합 단위; 및 최종 중축합 단위로 나뉜다. 이 공정에서, PTA 및 BDO는 먼저 혼합 및 교반을 위해 상태조정 용기로 공급된다. 이어서, 에스테르화 반응에 의해 형성된 부반응 생성물의 자발적 증발 작용을 이용하여 반응기에서 공정 용액을 자발적으로 순환시키기 위해 혼합 물질을 칼란드리아형 에스테르화 반응기 내로 공급한다. 올리고머는 그 다음 몇 개의 동심적 반응 구획을 포함하는 예비축합 반응기로 전달하여 저 분자량 중합체를 얻는다.
- [0093] 고 분자량 수지를 얻기 위해, 저 분자량 생성물은 용기의 내벽 부근에서 회전하는 교반 로터를 구비한 수평 원통 용기형 반응기인 피니셔(finisher)로 공급한다. 높은 IV의 PBT를 얻기 위해, 2축 반응기를 사용하여 높은 용융 점도를 처리할 수 있다.
- [0094] 우데 인벤티-피셔(Uhde Inventor-Fisher) 반응기 기술은 탑 반응기(EspreeTM)와 마무리(finishing) 반응기(DiscageTM)를 포함하는 "2 R 프로세스"에 뿌리를 두고 있다. 우데 인벤티 피셔 공정에서는 모든 에스테르화, 포스트에스테르화 및 예비중축합 공정들이 탑 반응기에서 일어난다. 반응 단계는 통상적인 기술에서와 같이 순서대로 수행되는 것이 아니라 서로 병렬로 주로 수행된다. 탑 반응기는 체류 시간, 공정 온도 및 압력 프로필을 감소시키는 새로운 표면 활성 공정 및 구성 요소로 설계된다. 결과적으로 탑에는 기계식 교반 장치가 필요하지 않다. 또한, 공정 중 열 응력을 감소시키면 폴리에스테르의 변색 및 부산물의 양이 감소한다. 우데 인벤티 피셔 공정의 피니셔 반응기는 별도로 작동하여 중합체의 가능한 최대 표면적을 생성하여, 데드 스팟 없이 체류 시간을 단축시킨다.
- [0095] 전반적인 우데 인벤티 피셔 공정은 PTA 및 BDO가 슬러리 제조 용기 내로 공급되는 페이스트 혼합기로 시작한다. 그 다음, 슬러리 혼합물은 예비에스테르화를 위한 탑 반응기의 하이드로사이클론으로 배출시켰다. 외부 열교환기와의 열 사이온 효과로 인해 지속적인 순환 흐름이 유지된다. 이 단계에서 촉매가 첨가된다. 부산물은 수집되어 분리 컬럼으로 이송된다. 그 다음, 단량체/올리고머는 단량체/올리고머 라인을 통해 압력 펌프를 거쳐 탑 반응기의 상부 구역으로 이송된다. 포스트에스테르화 반응은 3개의 가열된 캐스케이드에서 계속되며, 이로써 단량체/올리고머는 상부에서 하부로 흐른다. 발생된 플래시(flash) 증기는 가장 높은 반응 속도를 얻기 위해 감압에서 집중적인 혼합을 받는 단량체/올리고머 혼합물을 통과한다. 4번째 캐스케이드에서 시작되는 예비중축합 단계를 활성화하기 위해 최하위 캐스케이드에 추가 촉매가 주입된다. 예비중축합에 대한 최적의 조건은 압력과 온도를 조절하여 설정한다. 반응은 막 증발기를 통해 진행된다. 예비중합체는 센프(sump)에 수집되어 레벨 조절식 기어 펌프에 의해 피니셔로 전달된다. 플러그 흐름 프로필은 빠른 확산을 위해 높은 표면 활성의 천공된 디스크 및 샤프트리스 케이지형 교반기의 특수 장치로 인해 달성된다. 최종 중합체의 특성은 적절한 온도, 진공, 케이지 속도 및 체류 시간을 설정함으로써 제어된다.
- [0096] PTA/BDO를 통해 PBT를 생산하기 위한 투르기 짐머 공정은 PTA와 BDO가 혼합 된 혼합기 탱크에서부터 시작한다. 그 다음, 예비혼합된 PTA 및 BDO는 제1 반응기의 에스테르화 구역으로 공급된다. 이 반응 중에, 주로 물, THF 및 BDO로 구성된 혼합물이 증발되고 분리 컬럼에서 분리된다. THF 및 물은 컬럼의 상부에서 배출되고, THF는 추가로 회수 단위로 전달된다. BDO는 바닥 생성물로 배출되어 에스테르화 단계로 되돌아간다. 그 다음, 올리고머는 예비중합체 구역으로 전달되고, 여기서 용융물의 고유 점도는 승온 및 추가 감압 하에 추가로 증가된다. 특수 이중 구동 디스크 링 반응기(DRR)에서 일어나는 중축합 단계에서는 고 분자량 PBT가 생성된다.
- [0097] 공정

- [0098] 출원인이 권리 주장하는 본 발명은 우데 인벤파 피셔(UHDE Inventa Fisher) 공정의 특징인 상류 탑 반응기를 루르기 짐머 공정의 특징인 하류 CSTR 및 DRR 부재와 조합하여, 에너지 소비 및 투자 비용을 낮추어 낮은 제조 단가에서 매우 높은 분자량의 중합체를 얻는 것이다. 전체 공정에서, 페이스트 혼합기가 사용되고, 여기서 PTA 및 BDO가 슬러리 페이스트 용기 내로 공급된다.
- [0099] 그 다음, 슬러리 혼합물은 예비에스테르화를 위해 탑 반응기의 하이드로사이클론 내로 배출된다. 외부 열교환기 와의 열사이폰 효과로 인해 안정한 순환 흐름이 유지된다. 이 단계에서 촉매가 첨가된다. 부산물은 수집되어 분리 컬럼으로 이송된다.
- [0100] 그 다음, 단량체/올리고머는 단량체/올리고머 라인을 통해 압력 펌프를 거쳐 탑형 반응기의 상부 구역으로 이송된다. 포스트에스테르화 반응은 3개의 가열된 캐스케이드에서 계속되어, 단량체/올리고머는 상부에서 하부로 흐른다. 발생된 플래시 증기는 가장 높은 반응 속도를 얻기 위해 감압에서 집중적인 혼합을 받는 단량체/올리고머 혼합물을 통과한다. 4번째 캐스케이드에서 시작되는 예비중축합 단계를 활성화하기 위해 최하위 캐스케이드에 추가 촉매가 주입된다.
- [0101] 그 다음, 생성된 올리고머 용융물은 예비중합을 위해 제1 CSTR로 전달된다. 루르기 짐머에 의해 개시되지 않은 디자인 변형에 따르면, 원하는 분자량을 얻은 후, 예비중합체는 연속해서 제2 CSTR로 전달되어 DRR에서 마무리 되기 전에 목적하는 분자량 및 카르복시산 말단 기 농도를 달성한다. 중축합 반응은 마무리 DRR 반응기에서 일어난다. 생성된 PBT는 그 후 펠릿화된다.
- [0102] 이 공정 설계를 사용하여 모든 PBT 수지 등급을 생산할 수 있다. 예를 들어, 고 IV를 가진 높은 용융 점도의 PBT를 다루기 위해 이축 반응기가 필요한 히타치 공정에서와 같이, 추가 반응기를 이용하거나 또는 반응기를 "교체" 할 필요가 없다.
- [0103] 공정 및 장치 설명
- [0104] 전술한 바와 같이, 본 발명의 공정은 TPT의 존재하에 BDO와 PTA의 에스테르화 및/또는 에스테르교환반응 및 예비중합체의 동시 형성과 이의 중축합을 기반으로 하여 고분자량 PBT를 제공하는, 고분자량 PBT의 연속 생산을 제공한다.
- [0105] 혼합
- [0106] 단계 (a)에서, PTA 및 BDO는 슬러리 페이스트 용기 또는 다른 혼합기에서 혼합되어 혼합물을 형성한다. 이 혼합물은 페이스트, 슬러리 또는 페이스트와 슬러리의 혼합물("슬러리 페이스트")의 형태를 취할 수 있다. BDO 대 PTA의 몰비는 전형적으로 1.2:1 내지 2.5:1이다. 특히, BDO 대 PTA의 몰비는 1.3:1 내지 2.0:1, 특히 1.35:1 내지 1.75:1이다. 일부 구체예에서, BDO 대 PTA의 몰비는 1.3:1 내지 2.5:1이다. 본원에서 BDO 대 PTA의 몰비에 대한 모든 언급은 단량체의 몰비에 관한 것이며, 올리고머 및 중합체에 있는 BDO 및 PTA 잔기를 설명하는 것이 아니다.
- [0107] 혼합기의 온도, 압력 및 체류 시간은 슬러리/페이스트가 형성되도록 하기에 충분한 것이다. 따라서, 혼합기 내의 온도는 전형적으로 20 내지 110°C로 유지된다. 보다 구체적으로, 혼합물 중의 온도는 50 내지 100°C, 특히 70 내지 90°C로 유지된다. 혼합기 내의 압력은 전형적으로 0.1 내지 1.1 bar로 유지된다. 더욱 특히, 혼합물 내의 압력은 0.8 내지 1.05 bar, 특히 0.9 내지 1.02 bar로 유지된다.
- [0108] 혼합기에서의 체류 시간은 전형적으로 1 내지 4시간이다. 더욱 특히, 혼합기에서의 체류 시간은 2.5 내지 3.5 시간이다.
- [0109] 일부 구체예에서, 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 70°C 내지 90°C로 유지되고, 압력은 0.9 내지 1.05bar로 유지되며, 체류 시간은 2.5시간 내지 3.5시간이다. 일부 구체예에서, 슬러리 페이스트 용기 내의 BDO 및 PTA의 처리량은 7,000 내지 10,000 킬로그램/시간이다.
- [0110] 탑 반응기
- [0111] 단계 (b)에서, 단계 (a)의 생성물은 그 다음 슬러리 페이스트 용기로부터 탑 반응기로 연속적으로 공급된다. 탑 반응기는 당업계에 공지되어 있으며, 예를 들어 미국 특허 제 7,259,227호, 제7,608,225호, 제8,110,149호 및 제8,252,888호(Schulz van Endert 등)에 개시된 탑 반응기가 있다. 이 탑 반응기는 보통 통상적인 PBT 중축합 플랜트의 처음 3개의 반응기를 대체한다. 탑 반응기는 단일 반응기 내에 모든 관련 반응 구역들을 조합시킨 것으로, 예비중합체를 생산하기 위해 수직 튜브의 내부 표면을 따라 아래로 흐르는 액체 막을 특징으로 한다. 유

리하게는, 본 발명에 사용하기 위한 탑 반응기는 낮은 에너지 및 유지 비용; 높은 원료 수율; 우수한 색상 값; 저온에서의 짧은 반응 시간; 신속하고 최적화된 에스테르화 및 중축합; 원료에서 중합체까지 단 3 시간의 유지 시간; 대형 열 교환기 표면 및 낮은 벽 온도로 인한 낮은 부산물 생성; 최소 올리고며 형성 및 손실; 반응으로부터 증기에 의해 발생된 진공을 특징으로 한다. 특히, 탑 반응기는 우데 인벤티 피셔에서 일반적으로 입수 가능한 ESPREE™ 반응기이다.

[0112] 따라서, 슬러리 페이스트 용기로부터의 혼합물은 에스테르화 또는 에스테르교환 반응 중 하나 이상을 위한 복수의 반응기 구역을 갖는 탑 반응기에 연속적으로 공급되고, 여기서 에스테르화 또는 에스테르교환반응은 예비 중축합이 일어날 때까지 연속적으로, 동시에 그리고 중단없이 발생한다. 단계 (b)의 탑 반응기에서 복수의 반응기 구역은 탑 반응기의 하부 1/3이 열 교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 하이드로사이클론은 (i) 단계 (a)의 혼합기 유래의 공급관을 갖고 있고; (ii) 압력 파이프를 통해 탑 반응기의 상부측에 연결되도록 구성된다. 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스케이드 형태로 구성되고, 캐스케이드는 탑 반응기의 중앙부와 파이프를 통해 연통되어 있다.

[0113] 단계 (b1)에서, 단계 (a)의 생성물은 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 갖는 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필 티타네이트(TPT)의 제1 양 60 내지 120 ppm이 공급되고; PTA에 대한 BDO의 비는 1.6:1 내지 3:1이고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO는 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거된다. 보다 구체적으로, 처리 온도는 230°C 내지 250°C 범위이고, 처리 압력은 0.5 내지 0.9 bar 범위이고, 체류 시간은 70 내지 150분이며; 촉매 테트라이소프로필티타네이트(TPT)의 제1 양 60 내지 110ppm이 공급되고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO는 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거된다. 보다 구체적으로, 처리 온도는 240°C 내지 250°C 범위이고, 처리 압력은 0.65 내지 0.85 bar 범위이고, 체류 시간은 80 내지 120분이다.

[0114] 몇몇 양태에서, 단계 (a)로부터의 혼합물은 단계 (b)의 탑형 반응기의 에스테르화 구역에서 230°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.5 내지 0.9 bar 범위의 처리 압력 및 70 내지 150분의 체류 시간으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필티타네이트(TPT)의 제1 양 60 내지 120 ppm이 공급되고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거된다.

[0115] 몇몇 양태에서, 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서, BDO 및 PTA는 1.6:1 내지 3:1, 구체적으로 1.8:1 내지 2.8:1, 보다 구체적으로는 2:1 내지 2.67:1의 몰비로 존재한다. 몇몇 양태에서, 단계 (b1)은 7,000 내지 10,000 킬로그램/시간의 처리량을 특징으로 한다.

[0116] 몇몇 양태에서, 단계 (a) 유래의 혼합물은 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 240°C 내지 250°C 범위의 처리 온도, 0.65 내지 0.85 bar 범위의 처리 압력, 체류 시간 80 내지 120분으로 처리된다. 몇몇 양태에 따르면, 단계 (b1)에서 BDO 및 PTA는 1.8:1 내지 3.0:1의 몰비로 존재한다.

[0117] 몇몇 양태에서, 단계 (b1)은 7,000 내지 10,000 킬로그램/시간의 처리량을 특징으로 한다.

[0118] 다음으로, 단계 (b2)에서, 단계 (b1) 유래의 생성물은 파이프 스트레치 내로 연속적으로 전달되고, 0.03 내지 0.05 몰의 BDO가 공급되면서 200 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10 bar 범위의 압력에서 유지된다. 몇몇 양태에서, 단계 (b2)는 2 내지 8분의 체류 시간을 갖는다.

[0119] 몇몇 양태에서, 단계 (b1)의 생성물은 파이프 스트레치 내로 연속적으로 전달되고, 0.03 내지 0.05 몰의 BDO가 공급되면서 200°C 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10bar 범위의 압력에서 유지된다.

[0120] 몇몇 양태에서, 파이프 스트레치 내의 압력은 1 내지 10bar 사이로 유지되고, 파이프 스트레치 내의 온도는 200°C 내지 280°C 사이로 유지되며, 파이프 스트레치 내의 체류 시간은 2 내지 8분 사이이다.

[0121] 단계 (b3)에서는 단계 (b2)의 생성물이 4개의 다른 캐스케이드로 이루어지고 각 캐스케이드의 압력이 1bar에서 0.2bar로 후속적으로 감소하고, 각 캐스케이드의 온도가 230에서 270°C로 후속적으로 증가하고, 각 캐스케이드의 체류 시간이 2 내지 30분, 특히 5 내지 25분으로 설정되고, TPT 촉매의 제2 양 25 내지 100ppm이 BDO 0.02 내지 0.2mol로 회석되어 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스케이드 구역으로 공급되는, 탑 반응기의 캐스케이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달된다. 1 bar에서 0.15 bar로 "후속적으로 감소하는" 이란 각 캐스케이드의 압력에 대한 언급은 압력이 하나의 캐스케이드 단계부터 다음 캐스케이드 단계로 갈수록 감소한다는 것을 의미한다. 이와 마찬가지로, "후속적으로 증가하는"이란 각 캐스케이드 온도에 대한 언급은 온도가 하나의 캐스케이드 단계에서 다음 캐스케이드 단계로 갈수록 증가한다는 것을 의미한다. 일반적으로, 단계 (b3)의 생성물은 IV가 0.1 내지 0.2 dl/g이고, CEG가 10 내지 100 mmol/kg이며 변환율이 유리 PTA를 기준으로

95 내지 99.5% 사이이다. 더 구체적으로, 단계 (b3)의 생성물은 IV가 0.12 내지 0.18 d1/g이고, CEG가 15 내지 80 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 97 내지 99.5% 사이이다. 몇몇 양태에 따르면, BDO 및 PTA는 단계 (a)에서 1.6:1 내지 4:1의 몰비로 혼합되고, 단계 (b3)에서 각 캐스케이드의 체류 시간은 5 내지 25분 사이이다. 몇몇 양태에 있어서, 단계 (b3)의 생성물은 고유 점도가 0.1 내지 0.2 d1/g 사이이고, 카르복시산 말단기 농도가 10 내지 100 mmol/kg 이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5% 사이이다.

[0122] 몇몇 양태에 있어서, 단계 (b3)은 7,000 내지 10,000 kg/hr의 처리량을 특징으로 한다.

[0123] 단계 (b4)에서는 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거된다. BOD는 정제되어 다시 개별 반응 단계들로 회송된다.

연속 교반식 탱크 반응기

[0124] 단계 (c)에서는 단계 (b3)으로부터 수득되는 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 여기서 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 70 mbar, 및 체류 시간 10 내지 60분 사이, 특히 30 내지 55분 사이로 처리된다. 더 구체적으로, 단계 (b3)으로부터 수득되는 생성물은 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 여기서 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 235 내지 245°C, 압력 5 내지 60 mbar, 바람직하게는 5 내지 40 mbar, 더 바람직하게는 5 내지 30 mbar, 및 체류 시간 30 내지 50분 사이로 처리된다. 몇몇 양태에 따르면, 단계 (c)는 7,000 내지 10,000 kg/hr의 처리량을 특징으로 한다.

[0125] 단계 (d)에서는 단계 (c)로부터 수득되는 생성물이 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 여기서 단계 (c)의 생성물은 용융 온도 230 내지 260°C, 특히 240 내지 250°C, 압력 0.1 내지 35mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리된다. 더 구체적으로, 단계 (c)에서 수득되는 생성물은 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 여기서 단계 (c)의 생성물은 용융 온도 235 내지 250°C, 압력 0.1 내지 16mbar 및 체류 시간 20 내지 60분 사이로 처리된다. 제2 CSTR 반응기에서 배출되는 생성물은 일반적으로 IV가 0.20 내지 0.40 d1/g 사이이고 카르복시 말단 기 농도가 0.1 내지 40 mmol/kg이다.

[0126] 몇몇 양태에서, 단계 (d)는 7,000 내지 10,000 kg/hr의 처리량을 특징으로 한다.

디스크 링 반응기

[0127] 단계 (e)에서는 단계 (d) 유래의 생성물이 독립된 분당 회전수(rpm)를 가진 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로 전달되고, 여기서 단계 (d)의 생성물은 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16mbar, 독립적으로 1 내지 5 rpm인 각 이축의 회전속도, 및 체류 시간 30분 내지 6시간으로 처리된다.

[0128] 몇몇 양태에서, 단계 (e)는 7,000 내지 10,000 kg/hr의 처리량을 특징으로 한다.

펠릿화기

[0129] 단계 (f)에서 단계 (e)의 생성물은 펠릿화기로 연속적으로 공급되어 펠릿화된다. 최종 PBT 생성물은 IV가 0.55 내지 1.35 d1/g 사이이고, CEG 농도가 0.1 내지 60mmol/kg 사이이다.

PBT 수지 등급

[0130] 다양한 수지 등급은 공정의 CSTR 및 DRR 부재들에 사용되는 공정 파라미터의 변동에 의해 생산될 수 있다. 최종 수지의 목표 IV, CEG 및 용융 점도(MV) 성질은 표 1에 제공된다.

표 1

연속 파일럿 플랜트에서 전달되는 PBT 등급의 성질

| PBT | IV(d1/g) | | CEG(mmol/kg) | | MV(Pa · s(푸아즈)) | |
|------|----------|------|--------------|----|-----------------|-------------|
| | 저 | 고 | 저 | 고 | 저 | 고 |
| PBT1 | 1.10 | 1.25 | 35 | 45 | 750.0(7500) | 950.0(9500) |
| PBT2 | 0.68 | 0.72 | | 24 | 74.0(740) | 90.0(900) |
| PBT3 | 0.55 | 0.59 | | 12 | 20.0(200) | 40.0(400) |
| PBT4 | 0.95 | 1.0 | | 40 | 350.0(3500) | 450.0(4500) |
| PBT5 | 0.78 | 0.82 | | 40 | 145.0(1450) | 185.0(1850) |

PBT 연속 제조 장치

- [0137] 한 양태는
- [0138] (a) 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)이 1.2:1 내지 2.5:1, 구체적으로 1.35:1 내지 2:1의 몰비로 배합되어 혼합물을 형성하는 슬러리 페이스트 용기로서, 여기서 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 20 내지 90 °C 범위이고, 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.8 내지 1.1bar 범위이며, 슬러리 페이스트 용기 내 혼합물의 체류 시간은 1 내지 4시간 범위인 슬러리 페이스트 용기;
- [0139] (b) 적어도 하나의 에스테르화 또는 에스테르교환반응을 위한 복수의 반응기 구역을 갖고 있고, 단계 (a) 유래의 혼합물이 연속으로 공급되고 에스테르화 또는 에스테르교환반응이 예비중축합이 일어날 때까지 연속적으로 동시에 중단없이 일어나며; 다음과 같은 조건, 즉
- [0140] (b1) 단계 (a) 유래의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 갖는 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필 티타네이트(TPT)의 제1 양 60 내지 120 ppm이 공급되고; BDO 대 PTA의 비가 1.6:1 내지 3:1이고; 물, 테트라하이드로포란(THF) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거되며;
- [0141] (b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치로 연속적으로 전달되고 BDO 0.03 내지 0.05mol이 공급되면서 200 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10 bar 범위의 압력으로 유지되며;
- [0142] (b3) 단계 (b2)의 생성물이 4개의 다른 캐스케이드로 이루어진 탑 반응기의 캐스케이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스케이드의 압력은 1bar부터 0.15bar로 후속적으로 감소되고, 각 캐스케이드의 온도는 230에서 270°C로 후속적으로 증가되며, 각 캐스케이드의 체류 시간은 2 내지 30분 사이, 특히 5 내지 20분 사이로 설정되고, TPT 촉매 제2 양 25 내지 100 ppm이 BDO 0.02 내지 0.2 mol로 희석되어 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스케이드 구역으로 공급되며;
- [0143] (b4) 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거되고, BDO는 정제되어 다시 개별 반응 단계들로 회송되는 조건이 유지되는 탑 반응기; 그 다음
- [0144] (c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 이때 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 245°C, 압력 5 내지 70 mbar, 바람직하게는 5 내지 40 mbar, 더욱 바람직하게는 5 내지 30 mbar, 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는, 제1 연속 교반식 탱크 반응기;
- [0145] (d) 단계 (c)에서 수득되는 생성물이 연속적으로 공급되고, 단계 (c)의 생성물이 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는, 제2 연속 교반식 탱크 반응기;
- [0146] (e) 단계 (d)의 생성물이 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로 전달되고 단계 (d)의 생성물이 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar로 처리되고, 각 이축의 회전속도가 독립적으로 1 내지 5rpm이고; 체류 시간이 30분 내지 6시간인, 독립된 분당 회전수(rpm)를 가진 이축 디스크 링 반응기; 및
- [0147] (f) 단계 (e)의 생성물이 연속적으로 공급되어 펠릿화되는 펠릿화기를 포함하고,
- [0148] 단계 (b)의 탑 반응기에 존재하는 복수의 반응기 구역들은 탑 반응기의 하부 1/3이 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 이 하이드로사이클론이 단계 (a)의 혼합기 유래의 공급 관을 갖고 있고;
- [0149] 하이드로사이클론은 압력 파이프를 통해 탑 반응기의 상부측에 연결되며;
- [0150] 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스케이드 형태로 구성되어 있고;
- [0151] 이 캐스케이드는 탑 반응기의 중앙부와 파이프를 통해 연통되어 있는,
- [0152] 폴리부틸렌 테레프탈레이트 연속 제조용 장치이다.
- [0153] 도 1은 폴리부틸렌 테레프탈레이트 연속 제조용 장치의 모식도이다. 장치(1)는 슬러리 페이스트 용기(10)를 포함하고, 여기서 BDO와 PTA는 혼합되고, 그 다음 공급관(30)을 통해 탑 반응기(20)로 전달된다. 탑 반응기(20)는 하이드로사이클론(40), 열교환기(50), 열교환기(5)의 상부와 에스테르화 구역(70)을 연결하는 압력 파이프(60), 및 에스테르화 구역(70)과 탑 반응기(20)의 캐스케이드 포스트에스테르화 구역(90)을 연결하는 파이프 스트레치(80)를 포함한다. 또한, 탑 반응기(20)에는 캐스케이드 포스트에스테르화 구역(90)의 하부 말단을 제1 연속 교반식 탱크 반응기(140)에 연결하는 파이프(120)도 있다. 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO는 탑 반응기(20)로부터 배출구(130)를 통해 배출된다. 물질은 제1 연속 교반식 탱크 반응기(140)로부터 제2 연속 교반식 탱크 반응기(150)로 흐르고, 이 반응기로부터 하나의 일축 또는 2개(병렬)의 이축 디스크 링 반응기(들)(160)로 흐른다. 병

렬 경로를 지속하면서 생성물 PBT는 이축 디스크 링 반응기(들)(160)로부터 펠릿화기(170)로 펌핑된다.

[0154] 몇몇 양태에 따르면, 에스테르화 구역에 존재하는 혼합물의 체류 시간은 7,000 kg/hr 내지 10,000 kg/hr 사이의 작동 처리량에서 80 내지 120분 사이이다.

카르복시 말단기 모니터링 공정

[0156] 또한, 본 발명은 카르복시산 말단 기 농도 모니터링 공정에 관한 것이다. 따라서, CEG 농도 모니터링 공정은

[0157] (a) 실온에서 용매 혼합물에 PBT 중합체 또는 올리고머를 용해시키는 단계;

[0158] (b) 뚜렷한 당량점 측정을 위해 제2 물질을 첨가하여 이온 형성을 억제하는 단계; 및

[0159] (c) 브로모페놀 블루 지시제를 첨가한 후 비색법 또는 전위차적정법을 사용하여 수산화칼륨에 대하여 용액을 적정하는 단계를 포함한다.

[0160] 몇몇 양태에 따르면, 상기 용해 단계에 사용된 용매 혼합물은 헥사플루오로-2-프로판올, o-크레졸, 및 디클로로메탄을 함유한다. 일반적으로, 헥사플루오로-2-프로판올은 2 내지 10%의 농도 범위로 용매 혼합물에 존재하고; o-크레졸은 40 내지 60%의 농도 범위로 존재하며; 디클로로메탄은 40 내지 60%의 농도 범위로 존재한다.

[0161] 이온 형성을 억제하는데 사용되는 제2 물질은 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 암모늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 양이온; 및 트리플루오로아세테이트, 트리플루오로프로파이네이트, 및 트리플루오로보레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 음이온을 함유하는 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택된다. 몇몇 양태에서, 제2 물질은 소듐 트리플루오로아세테이트이다. 이러한 양태에서, 소듐 트리플루오로아세테이트는 1 내지 2mM의 농도 범위로 제2 물질로서 존재한다.

[0162] CEG 모니터링 공정은 폴리에스테르 적정의 순환 시간이 종래 모니터링 공정에서보다 실질적으로 빠르다. 종래의 모니터링 공정은 순환 시간이 45 내지 90분인 반면, 본원에 개시된 공정의 순환 시간은 15 내지 45분이다. 청구 범위 및 작업 실시예에 명시된 CEG 값은 이 방법에 따라 측정된다.

일반적인 PBT 시험법

[0164] 중합체의 고유 점도(IV)는 ASTM D2857-95(2007)에 따라 중합체 샘플 0.5000g을 폐놀/1,1,2,2-테트라클로로에탄 60/40 혼합물(vol%/vol%)에 25°C에서 완전히 용해시켜 자동 Viscotek Microlab® 500 시리즈 Relative Viscometer Y501을 사용하여 측정했다.

[0165] 올리고머 및 PBT의 고유 점도(IV)는 ASTM D2857-95(2007)에 따라 자동 Viscotek Microlab® 500 시리즈 Relative Viscometer Y501을 사용하여 측정한다. 0.5g의 올리고머 샘플은 60 대 40의 폐놀 및 1,1,2,2-테트라클로로에탄 용액(Harrell Industries)의 혼합물(부피%)에 완전 용해시켰다. 각 샘플마다 2회 측정하고, 보고된 결과는 2회 측정값의 평균이다.

[0166] 올리고머 및 PBT의 CEG 농도는 Titrado 907, 800 Dosino, 2ml 및 5ml 투여량 단위 및 814 USB 샘플 프로세서를 포함하는 메트롬-자동적정기(Metrohm-Autotitrator)를 사용하여 측정했다. 단위들은 모두 Tiamo 2.0 풀버전을 사용하는 PC로 조절했다. 1.5 내지 2.0g의 올리고머는 o-크레졸 용매 50ml에 80°C에서 완전 용해되었다. 용해 후, 샘플은 실온으로 냉각하고, o-크레졸 50ml와 물 1ml를 비이커에 첨가했다. 샘플 대조군은 유사한 방식으로 제조했다. 전극 및 적정제 투여량을 샘플 용액에 침지시키고 적정을 개시했다. 샘플 적정은 2회 반복하고, CEG 값의 계산을 위해 당량점을 확인했다.

[0167] 용융 점도는 265°C에서 30분 동안 시간의 함수로서 측정했다. 이 시험은 또한 "시간-스윕(sweep)"으로도 알려져 있다. 점도 변화율을 기록했다.

[0168] 특정 양태로서, 본 발명은 또한 이하에 제시된 관점들에 관한 것이다.

[0169] 관점 1: (a) 슬러리 페이스트 용기에서 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)을 1.2:1 내지 2.5:1의 몰 비로 배합하여 혼합물을 형성시키되, 여기서 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 20 내지 90°C 범위이고, 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.8 내지 1.1bar 범위이며, 슬러리 페이스트 용기 내 혼합물의 체류 시간은 1 내지 4시간 범위인 단계;

[0170] (b) 단계 (a) 유래의 혼합물을, 적어도 하나의 에스테르화 또는 에스테르교환반응을 위한 복수의 반응기 구역을 갖고 있고, 상기 에스테르화 또는 에스테르교환반응이 예비증축합이 일어날 때까지 연속적으로 동시에 중단없이

일어나는 탑 반응기에 연속적으로 공급하되; 다음과 같은 조건, 즉

[0171] (b1) 단계 (a) 유래의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 갖는 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필 티타네이트(TPT) 제1 양 60 내지 120 ppm이 공급되고; BDO 대 PTA의 비가 1.6:1 내지 3:1이고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거되며;

[0172] (b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트래치 내로 연속적으로 전달되고 BDO 0.03 내지 0.05mol이 공급되면서 200 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10 bar 범위의 압력으로 유지되며;

[0173] (b3) 단계 (b2)의 생성물이 4개의 다른 캐스케이드로 이루어진 탑 반응기의 캐스케이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스케이드의 압력은 1bar부터 0.15bar로 후속적으로 감소되고, 각 캐스케이드의 온도는 230에서 270°C로 후속적으로 증가되며, 각 캐스케이드의 체류 시간은 2 내지 30분 사이로 설정되고, TPT 촉매 제2 양 25 내지 100 ppm이 BDO 0.02 내지 0.2 mol로 희석되어 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스케이드 구역으로 공급되며;

[0174] (b4) 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거되고, BDO는 정제되어 다시 개별 반응 단계들로 회송되는 조건이 유지되고;

[0175] 단계 (b)의 탑 반응기에 있는 복수의 반응기 구역들은 탑 반응기의 하부 1/3이 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고 이 하이드로사이클론이 단계 (a)의 혼합기 유래의 공급관을 갖도록 구성되어 있고;

[0176] 상기 하이드로사이클론은 압력 파이프를 통해 탑 반응기의 상부측에 연결되고;

[0177] 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스케이드 형태로 구성되어 있으며;

[0178] 이 캐스케이드는 탑 반응기의 중앙부와 파이프를 통해 연통되어 있는 것인, 단계;

[0179] (c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 이때 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 70 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는 단계;

[0180] (d) 단계 (c)에서 수득되는 생성물이 제2 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 단계 (c)의 생성물이 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는 단계;

[0181] (e) 단계 (d)의 생성물이 독립적인 분당 회전수(rpm) 조절이 되는 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로 전달되고 단계 (d)의 생성물이 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar로 처리되고, 각 이축의 회전속도가 독립적으로 1 내지 5rpm이고; 체류 시간이 30분 내지 6시간인 단계; 및

[0182] (f) 단계 (e)의 생성물이 펠릿화기로 연속적으로 공급되어 펠릿화되는 단계를 포함하여,

[0183] 폴리부틸렌 테레프탈레이트를 제조하는 연속 방법.

[0184] 관점 2: 관점 1에 있어서,

[0185] 단계 (a)에서 BDO와 PTA는 1.35:1 내지 2.5:1의 몰비로 배합되고,

[0186] 단계 (b3)에서, 각 캐스케이드의 체류 시간은 5 내지 25분 사이인, 방법.

[0187] 관점 3: 관점 1 또는 2에 있어서, 슬러리 페이스트 용기의 온도는 70°C 내지 90°C 사이로 유지되고, 압력은 0.9 내지 1.05 bar 사이로 유지되며, 체류 시간은 2.5 내지 3.5시간인 방법.

[0188] 관점 4: 관점 1 내지 3 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (a)의 혼합물이 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 처리 온도 230 내지 250°C 범위, 처리 압력 0.5 내지 0.9 bar 범위, 체류 시간 70 내지 150분으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필 티타네이트(TPT) 제1 양 60 내지 120ppm이 공급되고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거되는 방법.

[0189] 관점 5: 관점 1 내지 4 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 BDO와 PTA가 1.6:1 내지 3.5:1의 몰비로 존재하는 방법.

[0190] 관점 6: 관점 1 내지 5 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (a)의 혼합물이 단계 (b)의 탑 반응기의 에스테르화 구역에서 처리 온도 240°C 내지 250°C, 처리 압력 0.6 내지 0.8 bar, 및 체류 시간 80 내지 120분으로 처리되는 방법.

- [0191] 관점 7: 관점 1 내지 6 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b1)에서 BDO와 PTA가 1.8:1 내지 3.0:1의 몰비로 존재하는 방법.
- [0192] 관점 8: 관점 1 내지 7 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치로 연속적으로 전달되고 0.03 내지 0.05 몰의 BDO를 공급하면서 200°C 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10bar 범위의 압력에서 유지되는 방법.
- [0193] 관점 9: 관점 1 내지 8 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b3)의 생성물이 고유 점도가 0.1 내지 0.2 dL/g이고 카르복시산 말단기 농도가 10 내지 100 mmol/kg이며, 변환율이 유리 PTA를 기준으로 95 내지 99.5% 사이인 방법.
- [0194] 관점 10: 관점 1 내지 9 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b3)의 생성물이 하나 또는 2개의 직렬 연속 교반식 탱크 반응기를 따라 20 내지 120분의 체류 시간으로 처리되고 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는 방법.
- [0195] 관점 11: 관점 1 내지 10 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (b3)의 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기에서 30 내지 50분의 체류 시간으로 처리되고, 그 다음 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 직렬로 30 내지 50분 동안 처리되고, 용융 온도 240 내지 250°C로 처리되는 방법.
- [0196] 관점 12: 관점 1 내지 11 중 어느 한 관점에 있어서, 제2 연속 교반식 탱크 반응기에서 배출되는 생성물이 고유 점도가 0.22 내지 0.40 dL/g이고 카르복시산 말단기 농도가 0.1 내지 30 mmol/kg인 방법.
- [0197] 관점 13: 관점 1 내지 12 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (f)의 펠릿화된 생성물이 고유 점도가 0.55 내지 1.35 dL/g이고, 카르복시산 말단기 농도가 0.1 내지 60 mmol/kg인 방법.
- [0198] 관점 14: 관점 1 내지 13 중 어느 한 관점에 있어서, 단계 (f)의 펠릿화된 생성물이 다음과 같은 고유 점도, 카르복시산 말단기 농도 및 용융 점도값을 특징으로 하는 방법:
- [0199] (a) 고유 점도 1.10 내지 1.25 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 35 내지 45 mmol/kg, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 750.0 내지 950.0 Pa · s(7500 내지 9500 푸아즈);
- [0200] (b) 고유 점도 0.95 내지 1.0 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 350.0 내지 450.0 Pa · s(3500 내지 4500 푸아즈);
- [0201] (c) 고유 점도 0.78 내지 0.82 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 40 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 145.0 내지 185.0 Pa · s(1450 내지 1850 푸아즈);
- [0202] (d) 고유 점도 0.68 내지 0.72 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 24 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 74.0 내지 90.0 Pa · s(740 내지 900 푸아즈); 또는
- [0203] (e) 고유 점도 0.55 내지 0.59 데시리터/g, 카르복시산 말단기 농도 12 mmol/kg 이하, 및 265°C에서 측정한 용융 점도 20.0 내지 40.0 Pa · s(200 내지 400 푸아즈).
- [0204] 관점 15: (a) 1,4-부탄 디올(BDO)과 정제된 테레프탈산(PTA)이 1.2:1 내지 2.5:1의 몰비로 배합되어 혼합물을 형성하는 슬러리 페이스트 용기로서, 여기서 슬러리 페이스트 용기 내의 온도는 20 내지 90°C 범위이고, 슬러리 페이스트 용기 내의 압력은 0.8 내지 1.1bar 범위이며, 슬러리 페이스트 용기 내 혼합물의 체류 시간은 1 내지 4시간인 슬러리 페이스트 용기;
- [0205] (b) 적어도 하나의 에스테르화 또는 에스테르교환반응을 위한 복수의 반응기 구역을 갖고 있고, 단계 (a) 유래의 혼합물이 연속으로 공급되고 에스테르화 또는 에스테르교환반응이 예비중축합이 일어날 때까지 연속적으로 동시에 중단없이 일어나며; 다음과 같은 조건, 즉
- [0206] (b1) 단계 (a) 유래의 혼합물이 170 내지 270°C 범위의 처리 온도 및 0.5 내지 1 bar 범위의 처리 압력을 갖는 에스테르화 구역으로 처리되고; 촉매 테트라이소프로필 티타네이트(TPT) 제1 양 60 내지 100ppm이 공급되고; 물, 테트라하이드로푸란(THF) 및 BDO가 에스테르화 구역으로부터 오버헤드로서 제거되며;
- [0207] (b2) 단계 (b1)의 생성물이 파이프 스트레치로 연속적으로 전달되고 BDO 0.03 내지 0.05mol이 공급되면서 200 내지 280°C 범위의 온도 및 1 내지 10 bar 범위의 압력으로 유지되며;
- [0208] (b3) 단계 (b2)의 생성물이 4개의 다른 캐스캐이드로 이루어진 탑 반응기의 캐스캐이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달되고, 이때 각 캐스캐이드의 압력은 1bar부터 0.15bar로 후속적으로 감소되고, 각

캐스캐이드의 온도는 230에서 270°C로 후속적으로 증가되며, 각 캐스캐이드의 체류 시간은 2 내지 30분 사이로 설정되고, TPT 촉매 제2 약 25 내지 100ppm의 BDO 0.02 내지 0.2 mol로 희석되어 탑 반응기의 포스트에스테르화 부분의 4번째 캐스캐이드 구역으로 공급되며;

[0209] (b4) 단계 (b1), (b2) 및 (b3) 유래의 물, THF, 부산물 및 과량의 BDO가 제거되고, BDO는 정제되어 다시 개별 반응 단계들로 회송되는 조건이 유지되는 탑 반응기; 그 다음

[0210] (c) 단계 (b3)에서 수득되는 생성물이 제1 연속 교반식 탱크 반응기로 연속적으로 공급되고, 이때 단계 (b3)의 생성물은 용융 온도 225 내지 250°C, 압력 5 내지 70 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분으로 처리되는, 제1 연속 교반식 탱크 반응기;

[0211] (d) 단계 (c)에서 수득되는 생성물이 연속적으로 공급되고, 단계 (c)의 생성물이 용융 온도 230 내지 260°C, 압력 0.1 내지 35 mbar 및 체류 시간 10 내지 60분 사이로 처리되는, 제2 연속 교반식 탱크 반응기;

[0212] (e) 단계 (d)의 생성물이 이축 디스크 링 반응기로 연속적으로 전달되고 단계 (d)의 생성물이 용융 온도 230 내지 255°C, 압력 0.1 내지 16 mbar로 처리되고, 각 이축의 회전속도가 독립적으로 1 내지 5rpm이고; 체류 시간이 30분 내지 6시간인, 독립된 분당 회전수(rpm)를 가진 이축 디스크 링 반응기; 및

[0213] (f) 단계 (e)의 생성물이 연속적으로 공급되어 펠릿화되는 펠릿화기를 포함하고,

[0214] 상기 단계 (b)의 탑 반응기에 존재하는 복수의 반응기 구역들은 탑 반응기의 하부 1/3이 열교환기가 부착된 하이드로사이클론 형태이고, 이 하이드로사이클론이 단계 (a)의 혼합기 유래의 공급 관을 갖고 있고;

[0215] 하이드로사이클론은 압력 파이프를 통해 탑 반응기의 상부측에 연결되며;

[0216] 탑 반응기의 상부측은 하향류 캐스캐이드 형태로 구성되어 있고;

[0217] 이 캐스캐이드는 탑 반응기의 중앙부와 파이프를 통해 연통되어 있는,

[0218] 폴리부틸렌 테레프탈레이트 연속 제조용 장치.

[0219] 관점 16: (a) 실온에서 용매 혼합물에 PBT 중합체 또는 올리고머를 용해시키는 단계;

[0220] (b) 뚜렷한 당량점 측정을 위해 제2 물질을 첨가하여 이온 형성을 억제하는 단계; 및

[0221] (c) 브로모페놀 블루 지시제를 첨가한 후 비색법 또는 전위차적정법을 사용하여 수산화칼륨에 대하여 용액을 적정하는 단계를 포함하는, CEG 농도 모니터링 방법.

[0222] 관점 17: 관점 16에 있어서, 용매 혼합물이 헥사플루오로-2-프로판올, o-크레졸 및 디클로로메탄을 함유하는 방법.

[0223] 관점 18: 관점 16 또는 17에 있어서, 제2 물질이 나트륨, 칼륨, 칼슘 및 암모늄으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 양이온; 및 트리플루오로아세테이트, 트리플루오로프로파이네이트, 및 트리플루오로보레이트로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 음이온을 함유하는 염으로 이루어진 그룹 중에서 선택되는 방법.

[0224] 관점 19: 관점 16 내지 18 중 어느 한 관점에 있어서, 헥사플루오로-2-프로판올이 용매 혼합물에 약 2% 내지 약 10%의 농도 범위로 존재하고, o-크레졸이 약 40% 내지 약 60%의 농도 범위로 존재하며, 디클로로메탄이 약 40% 내지 약 60%의 농도 범위로 존재하고;

[0225] 소듐 트리플루오로아세테이트가 1 내지 2mM의 농도 범위로 제2 물질로서 존재하는, 방법.

[0226] 관점 20: 관점 16 내지 19 중 어느 한 관점에 있어서, CEG 농도 모니터링 방법이 15 내지 45분 후 종결되는 방법.

[0227] 본 발명은 이하 예시적인 실시예들에서 더 상세히 설명되며, 여기서 모든 부 및 퍼센트는 다른 표시가 없는 한 중량을 기준으로 한다.

[0228] 실시예

[0229] 이하 실시예는 본 발명의 범위를 예시한다. 이하의 실시예 및 제조예는 통상의 기술자가 더 명확하게 이해하고 본 발명을 수행할 수 있도록 한다. 실시예는 본 발명의 범위를 제한하는 것으로 간주되지 않고 단지 예시적이며 대표적인 것으로 간주되어야 한다.

[0230] CEG 농도를 측정하는 대안적 방법의 실시예

[0231] 중합체 샘플의 완전한 용해는 재현가능하고 정확한 값을 수득하는데 중요하다.

[0232] 샘플은 오프라인에서 제조하고 일회용 비이커에 옮겨 담은 후, 이를 자동 적정기의 샘플 변환기 위에 놓았다. 두 공정 샘플 및 이하 표에 언급된 수지 등급의 CEG 값은 적정 절차를 사용하여 측정했다.

[0233] 약 0.25g의 샘플을 정확하게 칭량하여 2 온스 유리병에 전달했다. 이 2 온스 유리병에 2ml 헥사플루오로-2-프로판올을 25ml o-크레졸/디클로로메탄(75%/25% 부피 비) 혼합물과 함께 분배하고 병을 캡을 씌웠다. 샘플이 완전히 용해할 때까지 병을 초음파 분쇄기 내에 두었다. 폴리에스테르의 고분자량 종의 샘플은 저분자량 종에 비해 더 긴 용해 시간을 필요로 하는 것으로 관찰되었다. 용해가 종결되자마자, 샘플은 일회용 150ml 폴리프로필렌 비이커로 옮겼다. 내용물을 완전히 전달하기 위해 2온스 병에 25ml o-크레졸/디클로로메탄(75%/25% 부피 비) 혼합물을 첨가했다. 병을 세정하고 손실 없이 일회용 폴리프로필렌 비이커로 완전히 전달하기 위해 다시 20ml 디클로로메탄을 2회 분할량으로 사용했다. 디클로로메탄으로 희석하는 동안 침전은 관찰되지 않았다. 여기에, 메탄올 중의 500mM 소듐 트리플루오로아세테이트 용액 200 μ l를 첨가하고 잘 혼합했다. 이 용액에 브로모페놀 블루 지시제 용액 5방울을 피펫팅했다(브로모페놀 블루 지시제는 약 0.25g의 브로모페놀 블루를 50ml 메탄올에 용해하여 제조했다). 적정은 전위차적정법 또는 비색법으로 수행했다. 이러한 비색 적정에는 당량점 측정을 위해 색변화를 모니터하는 Optrode 비색 프로브(Metrohm)를 사용했다. 최상의 결과는 상기 프로브에 610nm 파장을 설정하여 수득했다. 이 실시예에서 샘플 변환기 시스템(Metrohm USA, Riverview, FL)에는 메트롬 자동 적정 장치가 부착되어 있다.

[0234] 결과는 이하 표에 제시했고, 여기서 비교 실시예는 대표적인 시판 PBT 등급이다.

| PBT | CEG (mmol/kg) |
|---------|---------------|
| C.Ex.1 | 7 |
| C.Ex.2 | 7 |
| C.Ex.3 | 20 |
| C.Ex.4 | 41 |
| 공정 샘플 1 | 99 |
| 공정 샘플 2 | 164 |

[0235]

[0236] 실시예 1:

[0237] 이하에 제시된 조건에 따르는 연속 작동 공정으로 일련의 실험 1.1 내지 1.10을 수행했다.

[0238] BDO와 PTA는 슬러리 페이스트 용기에서 표 1A에 제시된 바와 같은 몰비로 혼합하여 혼합물을 제조했다. 혼합기 중의 온도, 압력 및 체류 시간은 표 1A에 제시했다.

[0239]

표 1A - 슬러리 페이스트 용기 및 탑 반응기의 에스테르화 구역의 조건

| 실시예 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 혼합기 중의 BDO/PTA 몰비 | 1.43 | 1.43 | 1.43 | 1.44 | 1.43 | 1.43 | 1.42 | 1.41 | 1.35 | 1.32 |
| 혼합기 온도 (°C) | 80 | 80 | 79 | 80 | 80 | 80 | 80 | 81 | 79 | 81 |
| 혼합기 압력 (bar) | 1.03 | 1.03 | 1.04 | 1.03 | 1.04 | 1.04 | 1.04 | 1.04 | 1.04 | 1.04 |
| 혼합기 체류 시간 (hours) | 3.2 | 3.0 | 2.7 | 3.0 | 2.8 | 3.1 | 3.4 | 3.7 | 3.0 | 3.9 |
| 탑으로 유입되는 BPD/PTA 몰비 | 2.92 | 2.87 | 2.75 | 2.87 | 2.74 | 2.90 | 2.69 | 3.23 | 2.55 | 2.43 |
| 제1 촉매 양 (ppm) | 100 | 90 | 90 | 90 | 90 | 100 | 70 | 70 | 70 | 70 |
| 에스테르화 온도 (°C) | 245 | 244 | 246 | 244 | 246 | 243 | 247 | 245 | 244 | 244 |
| 처리압력 (bar) | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 | 0.79 |
| 탑 반응기 체류 시간 (hours) | 1.46 | 1.46 | 1.28 | 1.45 | 1.31 | 1.44 | 1.65 | 1.59 | 1.45 | 1.92 |

[0240]

[0241]

혼합기 유래의 슬러리 페이스트는 반응기의 하부 구역에서 에스테르화 공정이 일어나는 탑 반응기로 전달하기 전에 BDO:PTA 비가 표 1B에 제시된 바와 같도록 추가 BDO와 혼합했다. 표 1B에 제시된 바와 같은 TPT 촉매의 제 1 양은 에스테르화 구역에 공급했다. 에스테르화 구역에서의 처리 온도, 압력 및 체류 시간은 표 1B에 나열했다.

[0242]

에스테르화 구역 유래의 생성물은 4개의 다른 캐스캐이드로 이루어지는 탑 반응기의 캐스캐이드 포스트에스테르화 부분으로 연속적으로 전달했다. 각 캐스캐이드의 온도 및 체류 시간은 표 1B에 정리했다. 탑 캐스캐이드의 압력 및 상단으로부터 4번째 캐스캐이드의 압력은 표 1B에 정리했다. 포스트에스테르화 구역의 압력은 상단 캐스캐이드로부터 바닥 캐스캐이드로 갈수록 점차 감소했다. 상단 캐스캐이드로부터 4번째인 캐스캐이드에서는 제 2 양의 TPT 촉매가 0.2몰의 BDO에 희석되어 공급되었다(표 1B). 포스트에스테르화 구역의 말단에서 수득되는 생성물의 IV 및 CEG는 표 1B에 정리했다.

[0243]

표 1B - 캐스케이드 포스트에스테르화 구역 탑 반응기 조건 및 생성물 성질

| 실시예 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 |
|-----------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 상단 캐스케이드 온도 (°C) | 241 | 241 | 239 | 240 | 239 | 241 | 242 | 242 | 242 | 244 |
| 상단 캐스케이드 체류 시간 (min) | 14 | 14 | 12 | 13 | 12 | 13 | 15 | 15 | 14 | 18 |
| 상단 캐스케이드로부터 2번째 캐스케이드 온도 (°C) | 242 | 242 | 240 | 241 | 240 | 242 | 242 | 243 | 243 | 244 |
| 상단 캐스케이드로부터 2번째 캐스케이드 체류 시간 (min) | 10 | 10 | 8 | 9 | 8 | 10 | 10 | 11 | 10 | 13 |
| 상단 캐스케이드로부터 3번째 캐스케이드 온도 (°C) | 242 | 242 | 244 | 244 | 244 | 244 | 245 | 245 | 246 | 245 |
| 상단 캐스케이드로부터 3번째 캐스케이드 체류 시간 (min) | 10 | 10 | 8 | 9 | 8 | 9 | 10 | 10 | 10 | 13 |
| 상단 캐스케이드로부터 4번째 캐스케이드 온도 (°C) | 245 | 245 | 247 | 245 | 247 | 245 | 246 | 246 | 246 | 245 |
| 상단 캐스케이드로부터 4번째 캐스케이드 체류 시간 (min) | 15 | 14 | 16 | 13 | 15 | 14 | 18 | 17 | 17 | 17 |
| 상단 캐스케이드 압력 (bar) | 0.30 | 0.28 | 0.29 | 0.28 | 0.29 | 0.31 | 0.28 | 0.29 | 0.28 | 0.26 |
| 상단 캐스케이드로부터 4번째 캐스케이드 압력(bar) | 0.22 | 0.23 | 0.23 | 0.22 | 0.22 | 0.23 | 0.22 | 0.23 | 0.25 | 0.22 |
| 제2 촉매 양 (ppm) | 80 | 80 | 80 | 80 | 80 | 70 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 포스트에스테르화 유래의 생성물 IV (dl/g) | 0.14 | 0.15 | | 0.15 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.14 | 0.15 |
| 포스트에스테르화 유래의 생성물의 CEG (mmol/kg) | 25 | 22 | 35 | 22 | 35 | 31 | 20 | 25 | 21 | 28 |

[0244]

포스트에스테르화 구역 유래의 생성물은 제1 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR 1)로 연속적으로 공급했다. CSTR1에서의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 1C에 정리했다. CSTR 1의 생성물은 제2 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR2)로 연속적으로 공급했다. CSTR2에서의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 1C에 정리했다. CSTR2를 떠나는 생성물의 IV 및 CEG는 표 1C에 정리했다.

[0245]

CSTR2 유래의 생성물은 이어서 독립된 분당 회전수(rpm)를 가진 이축 링 반응기로 연속해서 전달했다. 링 반응기의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 1C에 정리했다. 2개의 디스크 링 반응기 축 회전 속도는 각각 독립적으로 1 내지 5 rpm 사이였다. 최종 생성물의 IV 및 CEG는 표 1C에 정리했다.

[0247]

표 1C - CSTR 및 링 반응기의 조건 및 생성물 성질

| 실시예 | 1.1 | 1.2 | 1.3 | 1.4 | 1.5 | 1.6 | 1.7 | 1.8 | 1.9 | 1.10 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| CSTR 1 용융 온도 (°C) | 240 | 240 | 242 | 240 | 242 | 242 | 241 | 241 | 241 | 240 |
| CSTR 1 압력 (mbar) | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 | 32 |
| CSTR 1 체류 시간 (min) | 38 | 41 | 27 | 41 | 28 | 40 | 49 | 48 | 48 | 60 |
| CSTR 2 용융 온도 (°C) | 240 | 241 | 242 | 241 | 242 | 242 | 242 | 242 | 242 | 241 |
| CSTR 2 압력 (mbar) | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 | 27 |
| CSTR 2 체류 시간 (min) | 46 | 45 | 40 | 45 | 41 | 45 | 52 | 49 | 62 | 58 |
| CSTR 2 유래 생성물의 IV (dl/g) | 0.27 | 0.24 | 0.25 | 0.24 | 0.25 | 0.26 | 0.26 | 0.26 | 0.25 | 0.28 |
| CSTR 2 유래 생성물의 CEG (mmol/kg) | 15 | 10 | 16 | 10 | 16 | 9 | 16 | 11 | 16 | 15 |
| 링 반응기의 용융 온도 (°C) | 239 | 239 | 240 | 241 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 | 240 |
| 링 반응기의 압력 (mbar) | 4.4 | 4.3 | 4.8 | 0.5 | 0.5 | 0.7 | 0.8 | 0.9 | 0.5 | 0.9 |
| 링 반응기의 체류 시간 (hours) | 3.0 | 2.5 | 3.0 | 3.0 | 2.5 | 3.0 | 2.0 | 1.5 | 2.5 | 1.5 |
| 링 반응기 유래 생성물의 IV (dl/g) | 0.70 | 0.70 | 0.69 | 1.14 | 1.17 | 1.03 | 0.98 | 0.97 | 1.07 | 0.87 |
| 링 반응기 유래 생성물의 CEG (mmol/kg) | 33 | 27 | 34 | 43 | 45 | 36 | 33 | 32 | 37 | 33 |

[0248]

비교 실시예 2

[0249]

일련의 실험 2.1 내지 2.3은 디메틸테레프탈레이트와 부탄디올을 사용하여 생산하고 IV가 0.13dl/g이고 CEG가 7mmol/kg인 부틸렌 테레프탈레이트 올리고머를 사용하여 수행했다. PBT 생산 공정의 포스트에스테르화 구역의 생성물인 상기 올리고머는 2개의 직렬 CSTR 및 후속 링 반응기를 통해 실시예 1.1 내지 1.10과 유사하게 중축합으로 처리했다.

[0250]

올리고머는 제1 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR1)에 연속적으로 공급했다. CSTR1에서의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 2에 정리했다. CSTR 1 유래의 생성물은 제2 연속 교반식 탱크 반응기(CSTR2)로 연속해서 공급했다. CSTR2에서의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 2에 정리했다. CSTR2에서 배출되는 생성물의 IV 및 CEG는 표 2에 정리했다.

[0251]

CSTR2 유래의 생성물은 독립적인 분당 회전수(rpm)를 가진 이축 링 반응기로 연속적으로 전달했다. 링 반응기에 서의 용융 온도, 압력 및 체류 시간은 표 2에 정리했다. 각각 2개의 디스크 링 반응기 축 회전 속도는 독립적으로 1 내지 5 rpm 사이였다. 최종 생성물의 IV 및 CEG는 표 2에 정리했다.

[0253] 표 2 - 비교 실시예들의 CSTR 및 링 반응기 조건 및 생성물 성질

| 실시예 | 2.1 | 2.2 | 2.3 |
|------------------------------|------|------|------|
| CSTR1 용융 온도 (°C) | 230 | 230 | 230 |
| CSTR1 압력 (mbar) | 53 | 53 | 53 |
| CSTR1 체류 시간(min) | 40 | 40 | 40 |
| CSTR2 용융 온도 (°C) | 240 | 240 | 240 |
| CSTR2 압력 (mbar) | 26 | 26 | 26 |
| CSTR2 체류 시간(min) | 40 | 40 | 40 |
| CSTR 2 유래 생성물의 IV (dl/g) | 0.30 | 0.30 | 0.30 |
| CSTR 2 유래 생성물의 CEG (mmol/kg) | 10 | 10 | 10 |
| 링 반응기의 용융 온도 (°C) | 239 | 242 | 242 |
| 링 반응기의 압력 (mbar) | 4 | 2.75 | 2.6 |
| 링 반응기의 체류 시간(hr) | 2.0 | 2.5 | 3.0 |
| 링 반응기 유래 생성물의 IV (dl/g) | 0.78 | 0.96 | 1.15 |
| 링 반응기 유래 생성물의 CEG (mmol/kg) | 27 | 45 | 49 |

[0254]

[0255] 상기 실시예들은 본 발명에 따른 방법, 여기서 중축합 구역의 조건, 특히 제1 CSRT의 낮은 압력이, 높은 CEG를 가진 PTA 및 부탄디올을 기반으로 하여 생산한 올리고머를 사용함으로써 바람직한 높은 IV 및 바람직한 낮은 CEG를 가진 PBT를 생산할 수 있도록 한다는 것을 확인시켜준다.

부호의 설명

[0256] 10: 슬러리 페이스트 용기, 20: 탑 반응기, 30: 공급관, 40: 하이드로사이클론, 50: 열교환기, 60: 압력 파이프, 70: 에스테르화 구역, 80: 파이프 스트레치, 90: 포스트에스테르화 구역, 140: 제1 연속 교반식 탱크 반응기, 150: 제2 연속 교반식 탱크 반응기, 160: 이축 디스크 링 반응기, 170: 펠릿화기

도면

도면1

