

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第6643343号
(P6643343)

(45) 発行日 令和2年2月12日(2020.2.12)

(24) 登録日 令和2年1月8日(2020.1.8)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 63/78 (2006.01)

C O 8 G 63/78

C O 8 G 63/183 (2006.01)

C O 8 G 63/183

請求項の数 15 (全 34 頁)

(21) 出願番号	特願2017-540059 (P2017-540059)	(73) 特許権者	508171804
(86) (22) 出願日	平成28年1月29日 (2016.1.29)		サビック グローバル テクノロジーズ
(65) 公表番号	特表2018-505278 (P2018-505278A)		ベスローテン フェンノートシャップ
(43) 公表日	平成30年2月22日 (2018.2.22)		オランダ国4612 ビーエックス・ベル
(86) 国際出願番号	PCT/EP2016/051886		ゲン・オブ・ゾーム, プラスティクスラー
(87) 国際公開番号	W02016/120429		ン 1
(87) 国際公開日	平成28年8月4日 (2016.8.4)	(74) 代理人	100139723
審査請求日	平成30年11月7日 (2018.11.7)		弁理士 樋口 洋
(31) 優先権主張番号	62/110,029	(72) 発明者	アリデデオグル, ヒュスニュ アルブ
(32) 優先日	平成27年1月30日 (2015.1.30)		オランダ国 6160 ヘーアー ヘレー
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		ン ビーオー ボックス 3008 ケア
(31) 優先権主張番号	62/242,403		オブ サビック インテレクチュアル プ
(32) 優先日	平成27年10月16日 (2015.10.16)		ロパティール グループ
(33) 優先権主張国・地域又は機関	米国 (US)		

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 精製テレフタル酸及び1, 4-ブタンジオールを使用するポリブチレンテレフタレート製造のための連続方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】

ポリブチレンテレフタレートの調製のための連続方法において、

(a) 1, 4-ブタンジオール(BDO)及び精製テレフタル酸(PTA)をスラリーペースト容器内で混合して、混合物を形成する工程；

(b) 工程(a)からの混合物をエステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、以下の条件；

(b1) 工程(a)からの混合物が、170～270 の範囲の処理温度及び0.05～0.1MPa(0.5～1bar)の範囲の処理圧力を伴う前記エステル化セクションに供され；第1の量の触媒が供給される；

(b2) 必要に応じて所定量のBDOが供給されるとともに、工程(b1)の生成物がパイプストレッチ内に連続的に移送される；

(b3) 工程(b2)の生成物が、一続きの複数のカスケードを備えた、前記塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力が、その後、最終的には25kPa(0.25bar)に低下し、必要に応じて、第2の量の触媒が、前記塔型反応器の前記ポストエステル化部分の最後のカスケードゾーンに供給される；

が維持される、工程；

(c) 工程(b3)から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと

10

20

連続的に供給される工程であって、前記工程 (b 3) の生成物が、 $225 \sim 250$ の溶融温度、 $0.5 \sim 4$ kPa ($5 \sim 40$ mbar) の圧力、及び $10 \sim 60$ 分の滞留時間に供給される、工程；

(d) 必要に応じて、工程 (c) から得られた生成物が、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、前記工程 (c) の生成物が、 $230 \sim 260$ の溶融温度、 $0.01 \sim 3.5$ kPa ($0.1 \sim 35$ mbar) の圧力、及び $10 \sim 60$ 分の滞留時間に供給される、工程；及び

(e) 工程 (c) から得られた生成物、又は、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器 (d) が用いられる場合には、工程 (d) から得られた生成物が、連続重縮合反応器へと連続的に移送される工程であって、前記工程 (d) の生成物が、 $230 \sim 255$ の溶融温度、 $0.01 \sim 1.6$ kPa ($0.1 \sim 16$ mbar) の圧力、及び 30 分～ 6 時間の滞留時間に供給される、工程

を含む、方法。

【請求項 2】

前記 PTA が、少なくとも 99 質量%のテレフタル酸を含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

前記触媒が、

- ・チタンアルコキシド、又はそれらの、リン化合物との反応生成物；
- ・スズ含有化合物；
- ・ジルコニウム含有化合物、

及び/又は、それらの組合せ

から選択されることを特徴とする、請求項 1 又は 2 に記載の方法。

【請求項 4】

前記触媒が、スズアルコキシドであることを特徴とする、請求項 1 ～ 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 5】

前記連続重縮合反応器 (e) が、独立した毎分回転数 (rpm) の制御を伴った 2 軸ディスクリング反応器であることを特徴とする、請求項 1 ～ 4 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 6】

(a) $1, 4$ - ブタンジオール (BDO) 及び精製テレフタル酸 (PTA) を、スラリーペースト容器内で $1.2 : 1 \sim 4 : 1$ のモル比で混合して、混合物を形成する工程であって、前記スラリーペースト容器内の温度が $20 \sim 90$ の範囲であり、前記スラリーペースト容器内の圧力が $80 \sim 110$ kPa ($0.8 \sim 1.1$ bar) の範囲であり、かつ、前記スラリーペースト容器内の前記混合物の滞留時間が $1 \sim 4$ 時間である、工程；

(b) 工程 (a) からの前記混合物を、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、前記エステル化又はトランスエステル化が、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こり、以下の条件；

(b 1) 工程 (a) からの混合物が、 $170 \sim 270$ の範囲の処理温度及び $40 \sim 100$ kPa ($0.4 \sim 1$ bar) の範囲の処理圧力で前記エステル化セクションに供給され； $60 \sim 120$ ppm の第 1 の量の触媒が供給され；BDO の PTA に対する比が $1.6 : 1 \sim 3 : 1$ であり；水、テトラヒドロフラン (THF)、及び BDO が、前記エステル化セクションからオーバーヘッドとして除去される；

(b 2) 工程 (b 1) の生成物が、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、 $0.03 \sim 0.05$ mol の BDO を供給すると同時に、 $200 \sim 280$ の範囲の温度及び $0.1 \sim 1.0$ MPa ($1 \sim 10$ bar) の範囲の圧力で維持される；

(b 3) 工程 (b 2) の生成物が、4 つの異なるカスケードからなる前記塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に移送され、各カスケードの圧力は、その後、 25

10

20

30

40

50

kPa (0.25 bar) に低下し、各カスケードの温度は、その後、230 から 270 に上昇し、各カスケードの滞留時間は、2 ~ 30 分間に設定され、かつ、0.02 ~ 0.2 mol の BDO で希釈された 25 ~ 100 ppm の第 2 の量の触媒は、前記塔型反応器の前記ポストエステル化部分の第 4 のカスケードゾーン内に供給される；

(b4) 工程 (b1)、(b2)、及び (b3) からの水、THF、副生成物、及び過剰の BDO が除去され、かつ、該 BDO が精製され、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる；

が維持され、ここで、

・工程 (b) の前記塔型反応器内の前記複数の反応器ゾーンは、前記塔型反応器の下部 3 分の 1 が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をとるように構成され、該液体サイクロンは、工程 (a) のミキサからの供給ラインを有し；

・前記液体サイクロンは、圧力パイプを介して前記塔型反応器の塔頂側に接続され；

・前記塔型反応器の塔頂側は、下降流カスケードの形態で構成され；かつ

・前記カスケードは、前記塔型反応器の中心部とパイプを介して連通する；

工程；

(c) 工程 (b3) から得られた生成物が、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給される工程であって、前記工程 (b3) の生成物が、225 ~ 250 の熔融温度、0.5 ~ 7 kPa (5 ~ 70 mbar) の圧力、及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、工程；

(d) 工程 (c) から得られた生成物が、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、前記工程 (c) の生成物が、230 ~ 260 の熔融温度、0.01 ~ 3.5 kPa (0.1 ~ 35 mbar) の圧力、及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、工程；

(e) 工程 (d) からの生成物が、独立した毎分回転数 (rpm) 制御を伴った 2 軸ディスクリング反応器へと連続的に移送される工程であって、前記工程 (d) の生成物が、230 ~ 255 の熔融温度、0.01 ~ 1.6 kPa (0.1 ~ 16 mbar) の圧力、独立して 1 ~ 5 rpm の前記 2 軸の各々の回転速度、及び 30 分 ~ 6 時間の滞留時間に供される、工程；及び

(f) 工程 (e) の生成物が、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される工程

を含む、請求項 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の連続方法。

【請求項 7】

工程 (a) において、BDO と PTA が 1.35 : 1 ~ 2.5 : 1 のモル比で混合され；

工程 (b3) において、各カスケードの前記滞留時間が 5 ~ 25 分であることを特徴とする、請求項 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 8】

前記スラリーペースト容器内の前記温度が 70 ~ 90 に維持され、前記圧力が 90 ~ 105 kPa (0.9 ~ 1.05 bar) に維持され、かつ、前記滞留時間が 2.5 ~ 3.5 時間であることを特徴とする、請求項 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 9】

工程 (a) からの混合物が、240 ~ 250 の範囲の処理温度、60 ~ 80 kPa (0.6 ~ 0.8 bar) の範囲の処理圧力、及び 80 ~ 120 分の滞留時間で、工程 (b) の前記塔型反応器の前記エステル化セクションに供されることを特徴とする、請求項 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 10】

工程 (b3) の生成物が、0.1 ~ 0.2 dl / g の固有粘度及び 10 ~ 100 mmol / kg のカルボン酸末端基濃度を有し、遊離 PTA に基づいて 95 ~ 99.5 % の変換率であることを特徴とする、請求項 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 11】

10

20

30

40

50

工程 (b 3) の生成物が、一続きの連続的に攪拌される槽型反応器の前記第 1 の反応器内で 3 0 ~ 5 0 分、かつ、前記第 2 の反応器内で 3 0 ~ 5 0 分の滞留時間に供され、並びに、2 4 0 ~ 2 5 0 の溶融温度に供されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 0 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 2】

前記得られた P B T が、0 . 5 5 ~ 1 . 3 5 d l / g の固有粘度及び 0 . 1 ~ 6 0 m m o l / k g のカルボン酸末端基濃度を有することを特徴とする、請求項 1 ~ 1 1 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 3】

前記得られた P B T が、以下の固有粘度、カルボン酸末端基濃度、及び溶融粘度の値：

(a) 1 . 1 0 ~ 1 . 2 5 デシリットル / グラムの固有粘度、3 5 ~ 4 5 ミリモル / キログラムのカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 7 5 0 . 0 ~ 9 5 0 . 0 P a · s (7 5 0 0 ~ 9 5 0 0 ポアズ) の溶融粘度；

(b) 0 . 9 5 ~ 1 . 0 デシリットル / グラムの固有粘度、4 0 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 3 5 0 . 0 ~ 4 5 0 . 0 P a · s (3 5 0 0 ~ 4 5 0 0 ポアズ) の溶融粘度；

(c) 0 . 7 8 ~ 0 . 8 2 デシリットル / グラムの固有粘度、4 0 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 1 4 5 . 0 ~ 1 8 5 . 0 P a · s (1 4 5 0 ~ 1 8 5 0 ポアズ) の溶融粘度；

(d) 0 . 6 8 ~ 0 . 7 2 デシリットル / グラムの固有粘度、2 4 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 7 4 . 0 ~ 9 0 . 0 P a · s (7 4 0 ~ 9 0 0 ポアズ) の溶融粘度；又は

(e) 0 . 5 5 ~ 0 . 5 9 デシリットル / グラムの固有粘度、1 2 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 2 0 . 0 ~ 4 0 . 0 P a · s (2 0 0 ~ 4 0 0 ポアズ) の溶融粘度

によって特徴づけられる、請求項 1 ~ 1 2 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 4】

カルボン酸末端基 (C E G) が、

(a) 室温において、溶媒混合物中に P B T ポリマー又はオリゴマーを溶解する工程；

(b) 明確な当量点の特定のために第 2 の物質を添加することによってイオン形成を抑制する工程；及び

(c) プロモフェノールブルー指示薬の添加後に、電位差測定法又は比色法を使用して、水酸化カリウムに対して溶液を滴定する工程を含むプロセスを介してモニタリングされ、

前記溶媒混合物が、ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、o - クレゾール、及びジクロロメタンを含み；

前記第 2 の物質が、

・ナトリウム、カリウム、カルシウム、及びアンモニウムからなる群より選択されるカチオン；及び

・トリフルオロアセテート、トリフルオロプロピオネート、及びトリフルオロボレートからなる群より選択されるアニオン

を含む塩からなる群より選択されることを特徴とする、請求項 1 ~ 1 3 のいずれか一項に記載の方法。

【請求項 1 5】

(1) スラリーペースト容器であって、1 , 4 - ブタンジオール (B D O) 及び精製テレフタル酸 (P T A) が混合されて混合物を形成する、スラリーペースト容器；

(2) (1) からの生成物が供給される塔型反応器であって、該塔型反応器の下部 3 分の 1 が熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をするように構成された、複数の反応器ゾーンを有し、前記液体サイクロンが前記容器 (1) からの供給ラインを有し、前記液体サイクロンが前記塔型反応器の塔頂側に接続され、前記塔型反応器の塔頂側が下降

10

20

30

40

50

流カスケードの形態で構成される、塔型反応器；

(3)(2)からの生成物が供給される、第1の連続的に攪拌される槽型反応器；

(4)(3)からの生成物が供給される、随意的な第2の連続的に攪拌される槽型反応器；

(5)(3)からの生成物、又は、前記第2の連続的に攪拌される槽型反応器(4)が用いられる場合には、(4)からの生成物が供給される、2軸リング反応器；及び、

(6)(5)からの生成物が連続的に供給され、ペレット化される、ペレット製造機を備えた、請求項1～14のいずれか一項に記載の方法を行うための装置。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

10

【0001】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂、特に高分子量のPBT樹脂の製造のための連続方法及び装置が開示される。得られるPBTのカルボン酸末端基濃度を決定するためのモニタリング方法についても開示される。

【背景技術】

【0002】

ポリブチレンテレフタレート(PBT)樹脂は、さまざまな耐久製品に用いられる半結晶性の熱可塑性物質である。PBT樹脂は、現在、電子機器及び自動車産業の部品に幅広く用いられている。これらの市場部門は拡大かつ発達し続けていることから、PBTの需要は成長し続けている。したがって、2009年には、PBTの世界消費は合計750キ

20

ロトンであったと報告された。PBTの需要は、1年に少なくとも5パーセント増加し、2020年までに需要量は1300キロトンに至ると予測されている。

【0003】

PBT樹脂は、2つの一般的な方法によって商業的に生産される。第1の方法は、2段階で生じ、出発原料としてテレフタル酸ジメチル(DMT)を使用する。方法(以後「DMT法」と称される)の第1段階では、DMTは、触媒の存在下、1,4-ブタンジオール(BDO)を用いてトランスエステル化されて、除去される副生成物であるメタノール(MeOH)とともに、中間体オリゴマーを形成する。第2段階では、減圧及び高温下での中間体オリゴマーの重縮合によって、高分子量のPBTポリマーが生成される。

【0004】

30

DMT法の典型的な例では、PBTは、触媒、典型的にはテトラ-イソプロピルチタネート(TPT)の存在下、連続溶融重縮合法を通じて、DMTとBDOとを使用して商業的に製造される。典型的な変形例において、PBT樹脂生産は、連続的な5段反応器及びそれに続くフィニッシャ又はディスクリング反応器(DRR)を採用する。最初の3つの反応器において、DMTはBDOと反応される。トランスエステル化によって、 0.14 ± 0.02 デシリットル/グラム(dL/g)の固有粘度(IV)及びおよそ5ミリモル/キログラム(mmole/kg)に等しいカルボン酸末端基(CEG)濃度を有する、中間体ポリマー(あるいは、オリゴマー又はオリゴマーの混合物)の形成がもたらされる。オーバヘッドには、メタノール(MeOH)、テトラヒドロフラン(THF)、水(H_2O)、及び未反応のBDOが含まれており、これらはMeOHとTHFの回収のために蒸

40

留塔へと送られる。過剰のBDOは塔底において回収され、プロセスに戻され再利用される。MeOHとTHFは塔頂において回収され、価値のある副生成物として売却される。次に、オリゴマーは、予備重縮合セクションへと移され、そこで低分子量のPBT($IV = 0.29 \pm 0.01$ dL/g、CEG 10 mmole/kg)が、出口において形成される。低分子量のPBTは、次いで、重縮合反応器(例えば、ディスクリング反応器又はDRR)に供給され、そこで所望の分子量のPBT($IV = 0.4 \sim 1.25$ dL/g、CEG 10 ~ 55 mmole/kg)が生成される。

【0005】

第2の方法(これも2段階プロセスである)は、出発材料として精製テレフタル酸(PTA)を使用する。プロセス(以後「PTA法」)の第1段階において、過剰のBDOを

50

用いた P T A の直接エステル化が触媒の存在下で生じ、不均質反応混合物を形成する。P T A は B D O に不溶性であることから、溶液の「透明点」（反応媒体が透明かつ均質な溶液に変化する点として定義される）は、P T A と B D O との完全な又はほぼ完全な反応の指標と考えることができる。「透明点」の特定及びこの段階での中間体オリゴマーの形成は、一部には、C E G 濃度及び I V が、B D O の P T A に対する比、反応温度、動作圧力、滞留時間、及び還流比などの反応条件に応じて変動するという事実に起因して、典型的には確立されていない。P T A 法の第 2 段階には、重縮合が包含される。重縮合は、典型的には、第 1 段階の直接エステル化より高温で、かつ、通常は減圧下で行われる。

【 0 0 0 6 】

P T A 法の第 1 段階の後の C E G 濃度の変動は、下流の残りのプロセスに、特に重縮合段階に影響を与える。これにより、得られる P B T 樹脂における C E G 濃度に変動が生じる。P T A 法を使用する P B T 樹脂の現在の製造において、I V は、典型的には、C E G 濃度の同時低下を伴って、重縮合工程の間に増加する。しかしながら、重縮合工程の滞留時間に応じて、C E G 濃度は、B D O 末端基のバック・バイティング反応を通じてなど、副反応によって、高めることができる可能性がある。P T A 法の反応条件及び時間の変動性に関連した不確実性（特にプロセスが連続的な場合）は、P B T ポリマー樹脂の C E G 濃度の制御を困難にする。

【 0 0 0 7 】

過去 3 0 年間、D M T へのアクセス容易性及び P T A 法に関連した問題に起因して、P B T の生産のための D M T ルートは、世界的な選択方法であった。しかしながら、世界的な D M T 供給の力学は、深刻な D M T の調達及び価格設定の課題を生じさせている。D M T の価格は、一部には p - キシレンのコストの上昇及び供給チェーンの変更に起因して、過去数年間で顕著に上昇している。幾つかの D M T 供給業者は D M T 生産市場から完全に撤退しつつあり、D M T 供給の低下が生じている。したがって、D M T の世界的供給は、限られている。まとめると、これらの課題は第 1 の方法による P B T 樹脂生産に悪影響を与えており、その結果として、P B T 生産の総可変費用（T V C）の増加が生じている。

【 0 0 0 8 】

さらには、P B T の生産において D M T よりも P T A を使用することのさらなる利点が存在する。D M T が周囲条件（23 °C、0.1 MPa（1 bar））において固体であるのに対し、P T A はそのような条件下では液体であるため、P T A は輸送及び保管しやすい。また、D M T の代わりに P T A を使用することで、P B T 合成の副生成物としてのメタノールの生成が排除され、B D O を用いた P T A のエステル化の場合と同様に、生成する主な副生成物は水である。これは、回収に向けた単位操作の必要性及び P B T 生産プロセスにおけるメタノールの処理の排除をもたらす。

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【 0 0 0 9 】

結果的に、出発材料として D M T を使用しない、P B T を調製するための新しい又は改善された方法が必要とされている。より詳細には、上述の P T A プロセスに関連した問題を排除又は軽減する、出発材料として P T A を用いる P B T の製造のための改善された方法が必要とされている。

【課題を解決するための手段】

【 0 0 1 0 】

これら及び他の必要性は、ポリブチレンテレフタレート（PBT）の調製のための連続方法を対象とする本発明によって満たされ、該方法は、

（a）1，4 - ブタンジオール（BDO）及び精製テレフタル酸（PTA）をスラリーペースト容器内で混合し、混合物を形成する工程；

（b）工程（a）からの混合物を、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、ここで、以下の条件：

10

20

30

40

50

(b1) 工程(a)からの混合物が、170～270 の範囲の処理温度及び0.05～0.1 MPa (0.5～1 bar) の範囲の処理圧力でエステル化セクションに供され；第1の量の触媒が供給される；

(b2) 必要に応じて所定量のBDOが供給されるとともに、工程(b1)の生成物がパイプストレッチ内に連続的に移送される；

(b3) 工程(b2)の生成物が、一続きの複数のカスケード、好ましくは一続きの4つのカスケードを備えた、塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、ここで、各カスケードの圧力は、その後、最終的には25 kPa (0.25 bar)、好ましくは20 kPa (0.20 bar) に低下し、必要に応じて、第2の量の触媒が、塔型反応器のポストエステル化部分の最後のカスケードゾーンに供給される；
10
が維持される、工程；

(c) 工程(b3)から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給される工程であって、工程(b3)の生成物が、225～250 の熔融温度、0.5～4 kPa (5～40 mbar) の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、工程；

(d) 必要に応じて、工程(c)から得られた生成物が、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、工程(c)の生成物が、230～260 の熔融温度、0.01～3.5 kPa (0.1～35 mbar) の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、工程；及び

(e) 工程(c)から得られた生成物、又は、第2の連続的に攪拌される槽型反応器(d)が用いられる場合には、工程(d)から得られた生成物が、連続重縮合反応器へと連続的に移送される工程であって、工程(d)の生成物が、230～255 の熔融温度、0.01～1.6 kPa (0.1～16 mbar) の圧力、及び30分～6時間の滞留時間に供される、工程を含む。
20

【0011】

このようなプロセスは、PTAを原料として使用する、高い固有粘度(IV)及び低いカルボキシル末端基濃度の所望のバランスを有するポリブチレンテレフタレートの生産を可能にする。特に、工程(a)及び(b)は、BDO及びDMTを使用する連続方法におけるよりも高いCEG濃度を有する、PTA及びBDOから出発するブチレンテレフタレートオリゴマーの生産を可能にし、ここで、工程(c)、(d)及び(e)において、ブチレンテレフタレートオリゴマーは、BDOとDMTとを使用する連続方法で生産されたPBTに似た、所望のバランスのIV及びCEG濃度を有する、PBT最終生成物へと変換される。
30

【0012】

より具体的には、このようなプロセスは、所与のIVにおいて、DMTとBDOとを使用して生産されたブチレンテレフタレートオリゴマーの場合よりも高いCEGを有する、PTAとBDOとを原料として使用して生産されたブチレンテレフタレートオリゴマーを、DMT及びBDOが原料として用いられる方法を経て生産されたPBTに似た所与のIVにおけるCEG濃度を有するPBTへと変換可能にする。
40

【0013】

好ましくは、工程(c)の第1の連続的に攪拌される槽型反応器内の圧力は、0.5～3.0 kPa (5～30 mbar) である。このような低い圧力は、PBT最終生成物におけるCEG及びIVのさらに良好なバランスをもたらす。

【0014】

好ましくは、PTAは、少なくとも99質量%のテレフタル酸を含む。

【0015】

触媒は、好ましくは以下から選択されるものである：

・チタンアルコキシド、好ましくはテトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラtert-ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラ
50

エチルヘキシルチタネート、ビス(アルカンジオラト)チタネート、又はそれらとリン化合物との反応生成物、好ましくはリン酸、リン酸モノアルキル又はリン酸モノアリアルとの反応生成物；

・スズ含有化合物、好ましくは二酢酸スズ、ジオクタン酸スズ、ジラウリン酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、酢酸ジブチルスズ；

・ジルコニウム含有化合物、好ましくはテトラ - n - プロピルジルコネート、テトラ - n - ブチルジルコネート、

及び/又はそれらの組合せ。

【0016】

好ましくは、触媒は、テトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート又はテトラtert-ブチルチタネートなどのスズアルコキシドである。最も好ましくは、触媒はテトライソプロピルチタネートである。

【0017】

工程(b1)で供給される触媒の量は、供給されるPTA及びBDOの総重量に対し、例えば、40ppmかつ250ppmであってよく、好ましくは50ppmかつ200ppm、さらに好ましくは70ppmかつ150ppmでありうる。好ましくは、70ppmかつ150ppmのテトライソプロピルチタネートが工程(b1)で供給される。

【0018】

工程(b3)で供給される触媒の量は、供給されるPTA及びBDO、並びにそれらの反応生成物の総重量に対し、例えば、50ppmかつ250ppmであってよく、好ましくは70ppmかつ200ppm、さらに好ましくは70ppmかつ150ppmでありうる。好ましくは、70ppmかつ150ppmのテトライソプロピルチタネートが工程(b3)で供給される。

【0019】

連続重縮合反応器(e)は、好ましくは、独立した毎分回転数(rpm)制御を伴った、2軸ディスクリング反応器である。

【0020】

本方法は、

(a) 1, 4 - ブタンジオール(BDO)及び精製テレフタル酸(PTA)をスラリーペースト容器内で1:2:1~4:1のモル比で混合して混合物を形成する工程であって、スラリーペースト容器内の温度が20~90の範囲であり、スラリーペースト容器内の圧力が80~110kPa(0.8~1.1bar)の範囲であり、スラリーペースト容器内の混合物の滞留時間が1~4時間である、工程；

(b) 工程(a)からの混合物を、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、エステル化又はトランスエステル化が、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こり；ここで、以下の条件；

(b1) 工程(a)からの混合物が、170~270の範囲の処理温度及び40~100kPa(0.4~1bar)の範囲の処理圧力でエステル化セクションに供され；60~120ppmの第1の量の有機チタネート触媒が供給され；BDOのPTAに対する比が1:6:1~3:1であり；水、テトラヒドロフラン(THF)、及びBDOは、オーバヘッドとして、エステル化セクションから除去される；

(b2) 工程(b1)の生成物が、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、0.03~0.05molのBDOを供給すると同時に、200~280の範囲の温度及び0.1~1.0MPa(1~10bar)の範囲の圧力で維持される；

(b3) 工程(b2)の生成物が、4つの異なるカスケードからなる塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力は、その後、25kPa(0.25bar)、好ましくは20kPa(0.2bar)に低下し、各カスケードの温度は、その後、230から270に上昇し、各カスケードの滞留時

10

20

30

40

50

間は2～30分に設定され、かつ0.02～0.2molのBDOで希釈された25～100ppmの第2の量のTPT触媒が、塔型反応器のポストエステル化部分の第4のカスケードゾーンに供給される；

(b4)工程(b1)、(b2)、及び(b3)からの水、THF、副生成物、及び過剰のBDOが除去され、BDOが精製されて、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる；

条件が維持される、工程において、

・工程(b)の塔型反応器内の複数の反応器ゾーンが、塔型反応器の下部3分の1が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、該液体サイクロンが、工程(a)のミキサからの供給ラインを有するように構成されており；

・液体サイクロンが、圧力パイプを介して塔型反応器の塔頂側に接続されており；

・塔型反応器の塔頂側が、下降流カスケードの形態で構成されており；及び

・カスケードが、塔型反応器の中心部とパイプを介して連通している、

工程；

(c)工程(b3)から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給される工程であって、工程(b3)の生成物が、225～250の熔融温度、0.5～4kPa(5～40mbar)の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、工程；

(d)工程(c)から得られた生成物が、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、工程(c)の生成物が、230～260の熔融温度、0.01～3.5kPa(0.1～35mbar)の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、工程；

(e)工程(d)からの生成物が、独立した毎分回転数(rpm)制御を伴った2軸ディスクリング反応器へと連続的に移送される工程であって、工程(d)の生成物が、230～255の熔融温度、0.01～1.6kPa(0.1～16mbar)の圧力、独立して1～5rpmの2軸の各々の回転速度、及び30分～6時間の滞留時間に供される、工程；及び

(f)工程(e)の生成物が、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される工程

を含むことがさらに好ましい。

【0021】

好ましくは、工程(a)において、BDO及びPTAは1.35：1～2.5：1のモル比で混合され；工程(b3)において、各カスケードの滞留時間は5～25分間である。

【0022】

スラリーペースト容器内の温度は、好ましくは70～90に維持され、圧力は、好ましくは90～105kPa(0.9～1.05bar)に維持され、滞留時間は、好ましくは2.5～3.5時間である。

【0023】

工程(a)からの混合物は、工程(b)の塔型反応器のエステル化セクションに供され、ここで、BDO及びPTAは、230～250の範囲の処理温度、50～90kPa(0.5～0.9bar)の範囲の処理圧力、及び70～150分の滞留時間で、1.6：1～3.5：1のモル比で存在し；60～120ppmの第1の量の触媒、好ましくはテトライソプロピルチタネート(TPT)が供給され；水、テトラヒドロフラン(THF)、及びBDOは、オーバヘッドとしてエステル化セクションから除去されることがさらに好ましい。

【0024】

工程(a)からの混合物は、240～250の範囲の処理温度、60～80kPa(0.6～0.8bar)の範囲の処理圧力、及び80～120分の滞留時間で、工程(b)の塔型反応器のエステル化セクションに供されることがさらに好ましい。

【0025】

工程(b1)において、BDO及びPTAは、好ましくは1.8:1~3.0:1のモル比で存在する。

【0026】

工程(b3)の生成物は、好ましくは、0.1~0.2dl/gの固有粘度及び10~100mmol/kgのカルボン酸末端基濃度を有し、遊離PTAに基づいて95~99.5%の変換率である。

【0027】

工程(b3)の生成物は、第1の連続的に攪拌される槽型反応器内に30~50分、及び、第2の連続的に攪拌される槽型反応器内に30~50分、連続して供され、かつ、240~250の溶融温度に供されることがさらに好ましい。

10

【0028】

第2の連続的に攪拌される槽型反応器から出る生成物は、好ましくは、0.22~0.40dl/gの固有粘度及び0.1~30mmol/kgのカルボキシル末端基濃度を有する。

【0029】

ある特定の実施形態では、得られたPBTは、0.55~1.35dl/gの固有粘度及び0.1~60mmol/kgのカルボン酸末端基濃度を有する。さらに好ましくは、得られたPBTは、0.55~1.05dl/gの固有粘度及び5.0~40mmol/kgのカルボン酸末端基濃度を有する。

20

【0030】

さらには、得られたPBTは、好ましくは、以下の固有粘度、カルボン酸末端基濃度、及び溶融粘度の値によって特徴づけられる：

(a) 1.10~1.25デシリットル/グラムの固有粘度、35~45ミリモル/キログラムのカルボン酸末端基濃度、及び265で測定して750.0~950.0Pa・s(7500~9500ポアズ)の溶融粘度；

(b) 0.95~1.0デシリットル/グラムの固有粘度、40ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265で測定して350.0~450.0Pa・s(3500~4500ポアズ)の溶融粘度；

(c) 0.78~0.82デシリットル/グラムの固有粘度、40ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265で測定して145.0~185.0Pa・s(1450~1850ポアズ)の溶融粘度；

30

(d) 0.68~0.72デシリットル/グラムの固有粘度、24ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265で測定して74.0~90.0Pa・s(740~900ポアズ)の溶融粘度；又は

(e) 0.55~0.59デシリットル/グラムの固有粘度、12ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265で測定して20.0~40.0Pa・s(200~400ポアズ)の溶融粘度。

【0031】

別の態様では、本発明は、

40

(a) 室温において、溶媒の混合物中にPBTポリマー又はオリゴマーを溶解する工程；

(b) 明確な当量点の決定のために第2の物質を添加することによってイオン形成を抑制する工程；及び

(c) プロモフェノールブルー指示薬の添加後に、電位差測定法又は比色法を使用して、水酸化カリウムに対して溶液を滴定する工程

を含むプロセスを経てCEGをモニタリングする方法に関し、ここで、

溶媒の混合物は、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、o-クレゾール、及びジクロロメタンを含み；

第2の物質は、

50

・ナトリウム、カリウム、カルシウム、及びアンモニウムからなる群より選択されるカチオン；及び

・トリフルオロアセテート、トリフルオロプロピオネート、及びトリフルオロボレートからなる群より選択されるアニオンを含む塩からなる群より選択される。

【0032】

さらには、本発明はまた、ある実施形態では、本発明に従った方法を行うための装置にも関し、該装置は、

(1) 1, 4 - ブタンジオール (BDO) 及び精製テレフタル酸 (PTA) が混合されて混合物を形成する、スラリーペースト容器；

(2) 塔型反応器の下部 3 分の 1 が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、該液体サイクロンが容器 (1) からの供給ラインを有し、該液体サイクロンが塔型反応器の塔頂側に接続され、塔型反応器の塔頂側が下降流カスケードの形態で構成されるように構成された、複数の反応器ゾーンを有する、(1) からの生成物が供給される塔型反応器；

(3) (2) からの生成物が供給される、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器；

(4) (3) からの生成物が供給される、随意的な第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器；

(5) (3) からの生成物、あるいは、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器 (4) が用いられる場合には、(4) からの生成物が供給される、2 軸リング反応器；及び

(6) (5) からの生成物が連続的に供給されてペレット化される、ペレット製造機を備える。

【0033】

本明細書で開示される PBT の製法、装置、及び CEG モニタリング方法は、さまざまな有利かつ予期しない特性によって特徴づけられる。

【0034】

PBT の製法及び装置は、2 つの下流の予備縮合反応器及び少なくとも 1 つのディスクリング反応器フィニッシャに連結された上流の塔型反応器を備えた、特有の設計によって特徴づけられる。本発明者らの知る限りでは、塔型反応器の上流の利点を、連続的に攪拌される槽型反応器 / ディスクリング反応器 (CSTR / DRR) 設計の下流の利点と共に利用する、PBT 生産方法が想定されたのは初めてである。PBT 製造プラントの CSTR 及び DRR 構成要素は、塔型反応器と結合させて、目的変更できることから、本方法の特定の利点には、DMT プロセスからの PBT の工業生産の切り替えにおける時間及びコストの低減が含まれる。さらには、新しい方法は、PBT 樹脂のエネルギー消費及び TVC の低減に有望である。本方法は、それ自体が再販価値を有する高純度の THF を副生成物として生産することも可能である。

【0035】

最後に、本明細書で開示される CEG モニタリング方法は、開示され、かつ、当技術分野で日常的に用いられる方法よりも 3 倍速いサイクル時間を有する。

【0036】

本出願における用語が参照文献と矛盾又は対立する場合、本出願における用語が、参照文献に由来する対立する用語に優先する。本明細書に開示されるすべての範囲は端点を包含し、該端点は、独立して互いに組合せ可能である。本発明を説明する文脈 (特に、請求項の文脈) における用語「a」及び「an」及び「the」並びに同様の指示対象の使用は、本明細書に別記されない限り、又は文脈に明確に矛盾しない限り、単数及び複数の両方に及ぶと解釈されるべきである。さらに、本明細書における用語「第 1」、「第 2」などは、任意の順序、量、又は重要度を意味するのではなく、むしろ、ある構成要素を別の構成要素と区別するために用いられることにも留意すべきである。量に関連して用いられる修飾語句「約」は、記載された値を包含し、かつ、その文脈によって決められる意味を有する (すなわち、特定の量の測定に関連した誤差の程度を含む)。本明細書で用いら

10

20

30

40

50

れる場合、質量パーセントはすべて、組成物の総重量に基づいている。

【 0 0 3 7 】

本明細書で用いられる場合、用語「精製テレフタル酸」とは、少なくとも 99 質量 % の純度を有するテレフタル酸を意味する。この制限内において、純度は、少なくとも 99 . 5 質量 %、特に少なくとも 99 . 9 質量 % でありうる。

【 0 0 3 8 】

概して、多段反応器システムは、PBTの連続的な生産に用いられる。該反応器システムは、典型的には、互いに接続された 3 ~ 5 の異なる反応容器を含む。ポリエステル形成は、複数の反応工程にわたって生じ、攪拌された容器内で連続して起こる。その工程には以下のものが含まれる：

- ・エステル化；
- ・トランスエステル化；
- ・予備縮合；
- ・重縮合；及び
- ・ポリエステル化。

【 0 0 3 9 】

これらの工程の各々は、モデル化され、研究されている。工程の各々の機構は、概して、よく説明されている。

【 0 0 4 0 】

幾つかの商用の供給業者は、PBTの生産設備と技術の提供に重点的に取り組んでいる。供給業者としては、Hitachi、Uhde Inventa - Fischer、及びLurgi Zimmer AGが挙げられる。各供給業者は、PBT樹脂生産に向けてやや異なる取り組みを採用している。

【 0 0 4 1 】

Hitachiの工程設計は、2つのタイプの反応器システム：(i) 3 反応器システム；及び(i i) 4 反応器システムを有する。4 反応器システムの主な特徴は、低い反応温度下で動作する能力に起因する、高度な粘度を有するPBTと中程度の粘度を有するPBTとを同時に生産する能力である。他のものと比較した米国特許第 7 , 1 7 9 , 4 3 3 号明細書に開示されるHitachiの設計の主な特徴は、プレポリマーが生成されるHitachiの重縮合反応器が、複数の同心円状に分割された反応コンパートメントを有する、直立円筒型の重合容器であることである。Hitachiの予備重縮合反応器には、攪拌ブレード、ヒーター、及び揮発性物質のための出口が備わっている。全体的なプロセスは、4つの主工程/ユニット：予混合ユニット；エステル化ユニット；予備縮合ユニット；及び最終的な重縮合ユニットに分割される。この方法において、PTAとBDOは、最初に、混合及び攪拌用の調整容器に供給される。次に、混合された材料は、エステル化反応によって形成された副反応生成物の自然蒸発作用を利用することによって反応器内の処理溶液を自然に循環させるために、カランドリア型のエステル化用反応器内に供給される。次に、オリゴマーは、幾つかの同心円状の反応コンパートメントを備えた予備縮合反応器に移され、低分子量のポリマーを得る。

【 0 0 4 2 】

高分子量の樹脂を実現するために、低分子量生成物は、容器の内壁に近接して回転する攪拌用回転子を備えた横型円筒状容器タイプの反応器である、フィニッシャ内に供給される。高IVのPBTを得るため、高い熔融粘度に対処するように2軸の反応器が用いられる。

【 0 0 4 3 】

Uhde Inventa - Fischer反応器の技術は、塔型反応器(Espre e (商標)) を、フィニッシング反応器(Discage (商標)) とともに備えている、「2R法」に根差している。Uhde Inventa Fischer法では、エステル化、ポストエステル化及び予備重縮合プロセスはすべて、塔型反応器内で起こる。反応工程は、従来技術のように順繰りにというよりはむしろ、主に、互いに並行して行われ

10

20

30

40

50

る。塔型反応器は、滞留時間、処理温度及び圧力のプロファイルを低下させる、新しい表面活性プロセス及び構成要素を考慮して設計される。結果的に、塔は、機械的攪拌装置を必要としない。また、プロセスの間の熱応力の低下により、副生成物の量及びポリエステル退色の低減する。U h d e I n v e n t a F i s c h e r 法におけるフィニッシャ反応器は、別々に動作し、かつ、ポリマーのための可能な最大表面積を生成することによってデッドスポットなしに、滞留時間を低下させる。

【 0 0 4 4 】

全体的なU h d e I n v e n t a F i s c h e r 法は、ペーストミキサを用いて開始され、ここで、P T AとB D Oがスラリー調製容器内に供給される。次に、スラリー混合物は、予備エステル化用の塔型反応器の液体サイクロンへと排出される。外部熱交換器を用いた熱サイフォン効果によって、一定の循環流が維持される。触媒はこの段階で添加される。副生成物は回収されて、分離塔へと送られる。次に、モノマー/オリゴマーは、モノマー/オリゴマーラインを通じて圧力ポンプによって塔型反応器の頂部セクションへと送られる。ポストエステル化反応は、3つの加熱されたカスケードで連続しており、それによって、モノマー/オリゴマーは頂部から下方へと流れる。生成したフラッシュ蒸気は、モノマー/オリゴマー混合物を通り抜け、最高反応速度を目的として減圧下で強混合される。追加的な触媒は、最低部のカスケードに注入されて、第4のカスケードにおいて開始される、予備重縮合段階を活性化する。予備重縮合のための最適な条件は、圧力及び温度を制御することによって設定される。反応は、膜蒸発器内を進行する。プレポリマーは液溜部 (s u m p) で回収され、レベル制御されたギアポンプによってフィニッシャ内に移送される。栓流プロファイルは、特定の配置の穿孔ディスクと、速い拡散のための高表面活性の無軸ケージ型攪拌器とによって達成される。最終的なポリマーの特徴は、適切な温度、真空、ケージ速度、及び滞留時間を設定することによって制御される。

【 0 0 4 5 】

P T A / B D O による P B T 生産のための L u r g i Z i m m e r 法は、ミキサタンクを用いて開始され、ここで、P T AとB D Oが混合される。次に、予混合されたP T AとB D Oは、第1の反応器のエステル化セクション内に供給される。この反応の間、主に、水、T H F、及びB D Oで構成される混合物は蒸発し、分離塔内で分離される。T H Fと水は塔頂部から出て、T H Fは、回収ユニットへとさらに移送される。B D Oは、底部生成物として出て、エステル化段階へと戻される。次に、オリゴマーがプレポリマーセクションに移送され、そこで、さらに、高温及びさらなる減圧下で、溶融物の固有粘度が高められる。高分子量のP B Tは、特殊な二重駆動ディスクリング反応器 (D R R) 内で生じる、重縮合段階において生成される。

【 0 0 4 6 】

方法

本出願人によって特許請求される発明は、U H D E I n v e n t a F i s c h e r 法の上流の塔型反応器の特性を、L u r g i Z i m m e r 法の下流のC S T R及びD R R 構成要素の特性と組み合わせて、非常に高分子量のポリマーを、エネルギー消費及び投資コストが軽減された、より低い生産コストで達成する。全体的な方法において、P T AとB D Oがスラリーペースト容器内に供給され、ペーストミキサが用いられる。

【 0 0 4 7 】

次に、スラリー混合物は、予備エステル化用の塔型反応器の液体サイクロン内に排出される。外部熱交換器を用いた熱サイフォン効果によって、一定の循環流が維持される。触媒はこの段階で添加される。副生成物は回収され、分離塔へと送られる。

【 0 0 4 8 】

次に、モノマー/オリゴマーは、モノマー/オリゴマーラインを通じて圧力ポンプによって塔型反応器の頂部セクションへと送られる。ポストエステル化反応は、3つの加熱されたカスケードで連続しており、それによって、モノマー/オリゴマーは頂部から下方へと流れる。生成したフラッシュ蒸気は、モノマー/オリゴマー混合物を通り抜け、最高反応速度を目的として減圧下で強混合される。追加的な触媒は、最低部のカスケードに注入

されて、第４のカスケードにおいて開始される、予備重縮合段階を活性化する。

【 0 0 4 9 】

次に、得られるオリゴマー溶融物は、予備重合用の第１のＣＳＴＲに移送される。L u r g i Z i m m e r によって開示されていない設計改変において、所望の分子量の達成後、プレポリマーは、第２のＣＳＴＲへと連続的に移送されて、ＤＲＲにおける最終加工前に、所望の分子量及びカルボン酸末端基濃度を達成する。重縮合反応は、最終加工用のＤＲＲ反応器内で生じる。得られたＰＢＴは、次に、ペレット化される。

【 0 0 5 0 】

すべてのＰＢＴ樹脂等級が、この工程設計を使用して生産されうる。例えば、２軸反応器によって高ＩＶのＰＢＴの高い溶融粘度に対処することが必要なH i t a c h i 法のような追加的な反応器の使用又は反応器の「交換」を必要としない。

10

【 0 0 5 1 】

方法及び装置の説明

示されるように、本発明の方法は、ＴＰＴの存在下でＢＤＯを用いるＰＴＡのエステル化及び／又はトランスエステル化に基づく高分子量のＰＢＴの連続的な生産、及びそれと同時に高分子量のＰＢＴを得るためのプレポリマーとその重縮合の形成を提供する。本方法は、以下の特定の工程及び条件を包含する。

【 0 0 5 2 】

混合

工程（ａ）において、ＰＴＡ及びＢＤＯは、スラリーペースト容器又は他のミキサ内で混合されて、混合物を形成する。混合物は、ペースト、スラリー、又は、ペーストとスラリーの両方の混合物（「スラリーペースト」）の形態をとりうる。ＢＤＯのＰＴＡに対するモル比は、典型的には、１．２：１～２．５：１である。さらに具体的には、ＢＤＯのＰＴＡに対するモル比は、１．３：１～２．０：１であり、特に１．３５：１～１．７５：１である。幾つかの実施形態では、ＢＤＯのＰＴＡに対するモル比は１．３：１～２．５：１である。本明細書におけるＢＤＯのＰＴＡに対するモル比についてのすべての言及は、モノマーのモル比に関するものであり、オリゴマー及びポリマー内のＢＤＯ及びＰＴＡ残基は加味されない。

20

【 0 0 5 3 】

ミキサ内の温度、圧力、及び滞留時間は、スラリー／ペーストを形成可能にするのに十分である。よって、ミキサ内の温度は、典型的には２０～１１０ に維持される。さらに具体的には、混合物の温度は、５０～１００ 、特に７０～９０ に維持される。ミキサ内の圧力は、典型的には、１０～１１０ｋＰａ（０．１～１．１ｂａｒ）に維持される。さらに具体的には、混合物の圧力は、８０～１０５ｋＰａ（０．８～１．０５ｂａｒ）、特に９０～１０２ｋＰａ（０．９～１．０２ｂａｒ）に維持される。

30

【 0 0 5 4 】

ミキサ内の滞留時間は、典型的には１～４時間である。さらに具体的には、ミキサ内の滞留時間は２．５～３．５時間である。

【 0 0 5 5 】

幾つかの実施形態では、スラリーペースト容器内の温度は７０ ～ ９０ に維持され、圧力は９０～１０５ｋＰａ（０．９～１．０５ｂａｒ）に維持され、かつ、滞留時間は２．５時間～３．５時間である。幾つかの実施形態では、スラリーペースト容器におけるＢＤＯ及びＰＴＡのスループットは、７，０００～１０，０００キログラム／時である。

40

【 0 0 5 6 】

塔型反応器

工程（ｂ）において、工程（ａ）の生成物は、次に、スラリーペースト容器から塔型反応器へと連続的に供給される。塔型反応器は当技術分野で既知であり、例えば、S c h u l z v a n E n d e r t に対する米国特許第７，２５９，２２７号、同第７，６０８，２２５号、同第８，１１０，１４９号、及び同第８，２５２，８８８号の各明細書に開示されるものによって例示される。塔型反応器は、典型的な通常のＰＢＴ重縮合ブラン

50

トの最初の3つの反応器を置き換える。塔型反応器は、単一の反応器内の関連する反応セクションのすべてを連結しており、垂直管の内表面を流れ落ちてプレポリマーを生成する液膜によって特徴づけられる。有利には、本発明における使用のための塔型反応器は、次によって特徴づけられる：低いエネルギー及び維持コスト；高い原料収率；優れた色値；低温における短い反応時間；速い最適化されたエステル化及び重縮合；原料からポリマーまでわずか3時間のホールドアップ時間；大きい熱交換器表面及び低い壁温に起因する、低い副生物生成；最小限のオリゴマー形成及び損失；並びに、反応からの蒸気によって生成される真空。さらに具体的には、塔型反応器は、U h d e I n v e n t a F i s c h e r 社から一般に入手可能なE S P R E E（商標）反応器である。

【0057】

10

よって、スラリーペースト容器からの混合物は、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給され、エステル化又はトランスエステル化は、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こる。工程（b）の塔型反応器内の複数の反応器ゾーンは、塔型反応器の下部3分の1が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、かつ、該液体サイクロンが、（i）工程（a）のミキサからの供給ラインを有し；かつ、（ii）圧力パイプを介して塔型反応器の塔頂側に接続されるように構成される。塔型反応器の塔頂側は、下降流カスケードの形態で構成され、該カスケードは、塔型反応器の中心部とパイプを介して連通している。

【0058】

20

工程（b1）において、工程（a）の生成物は、170～270 の範囲の処理温度及び0.05～0.1MPa（0.5～1bar）の範囲の処理圧力でエステル化セクションに供給され；60～120ppmの第1の量の触媒、テトライソプロピルチタネート（TPPT）が供給され；BDOのPTAに対する比が1.6：1～3：1であり；水、テトラヒドロフラン（THF）、及びBDOは、オーバーヘッドとしてエステル化セクションから除去される。さらに具体的には、処理温度は230～250 の範囲であり、処理圧力は50～90kPa（0.5～0.9bar）の範囲であり、かつ、滞留時間は70～150分間であり；60～110ppmの第1の量の触媒、テトライソプロピルチタネート（TPPT）が供給され；水、テトラヒドロフラン（THF）、及びBDOは、オーバーヘッドとしてエステル化セクションから除去される。さらに具体的には、処理温度は240

30

【0059】

幾つかの実施形態では、工程（a）からの混合物は、230～250 の範囲の処理温度、50～90kPa（0.5～0.9bar）の範囲の処理圧力、及び70～150分の滞留時間で、工程（b）の塔型反応器のエステル化セクションに供給され；60～120ppmの第1の量の触媒、テトライソプロピルチタネート（TPPT）が供給され；水、テトラヒドロフラン（THF）、及びBDOは、オーバーヘッドとしてエステル化セクションから除去される。

【0060】

40

幾つかの実施形態では、工程（b）の塔型反応器のエステル化セクションにおいて、BDO及びPTAは、1.6：1～3：1、特に1.8：1～2.8：1、より具体的には2：1～2.67：1のモル比で存在する。幾つかの実施形態では、工程（b1）は、7,000～10,000キログラム/時のスループットによって特徴づけられる。

【0061】

幾つかの実施形態では、工程（a）からの混合物は、240～250 の範囲の処理温度、65～85kPa（0.65～0.85bar）の範囲の処理圧力、及び80～120分の滞留時間で、工程（b）の塔型反応器のエステル化セクションに供給される。幾つかの実施形態では、工程（b1）において、BDO及びPTAは1.8：1～3.0：1のモル比で存在する。

50

【 0 0 6 2 】

幾つかの実施形態では、工程 (b 1) は、7 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 キログラム / 時のスループットによって特徴づけられる。

【 0 0 6 3 】

次に、工程 (b 2) において、工程 (b 1) からの生成物は、パイプストレッチ内に連続的に移送され、0 . 0 3 ~ 0 . 0 5 モルの B D O を供給すると同時に、2 0 0 ~ 2 8 0 の範囲の温度及び 0 . 1 ~ 1 . 0 M P a (1 ~ 1 0 b a r) の範囲の圧力で維持される。幾つかの実施形態では、工程 (b 2) は、2 ~ 8 分の滞留時間を有する。

【 0 0 6 4 】

幾つかの実施形態では、工程 (b 1) の生成物は、パイプストレッチ内に連続的に移送され、0 . 0 3 ~ 0 . 0 5 モルの B D O を供給すると同時に、2 0 0 ~ 2 8 0 の範囲の温度及び 0 . 1 ~ 1 . 0 M P a (1 ~ 1 0 b a r) の範囲の圧力で維持される。

10

【 0 0 6 5 】

幾つかの実施形態では、パイプストレッチ内の圧力は 0 . 1 ~ 1 . 0 M P a (1 ~ 1 0 b a r) に維持され、パイプストレッチ内の温度は 2 0 0 ~ 2 8 0 に維持され、かつ、パイプストレッチ内の滞留時間は 2 ~ 8 分間である。

【 0 0 6 6 】

工程 (b 3) において、工程 (b 2) の生成物は、4 つの異なるカスケードからなる塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力は、その後、0 . 1 M P a (1 b a r) から 0 . 0 2 M P a (0 . 2 b a r) に低下し、各カスケードの温度は、その後、2 3 0 から 2 7 0 に上昇し、各カスケードの滞留時間は、2 ~ 3 0 分、特に 5 ~ 2 5 分に設定され、かつ、0 . 0 2 ~ 0 . 2 m o l の B D O で希釈された 2 5 ~ 1 0 0 p p m の第 2 の量の T P T 触媒は、塔型反応器のポストエステル化部分の第 4 のカスケードゾーン内に供給される。各カスケードの圧力についての 1 0 0 k P a (1 b a r) から 1 5 k P a (0 . 1 5 b a r) へと「その後、... 低下し」との言及は、該圧力が、1 つのカスケード段階から次のカスケード段階に向かって低下することを意味する。同様に、各カスケードの温度についての「その後、... 上昇し」との言及は、該温度が、1 つのカスケード段階から次のカスケード段階に向かって上昇することを意味する。典型的には、工程 (b 3) の生成物は、0 . 1 ~ 0 . 2 d l / g の I V 及び 1 0 ~ 1 0 0 m m o l / k g の C E G を有し、遊離 P T A に基づいて 9 5 ~ 9 9 . 5 % の変換率である。さらに具体的には、工程 (b 3) の生成物は、0 . 1 2 ~ 0 . 1 8 d l / g の I V 及び 1 5 ~ 8 0 m m o l / k g の C E G を有し、遊離 P T A に基づいて 9 7 ~ 9 9 . 5 % の変換率である。幾つかの実施形態では、B D O 及び P T A は、工程 (a) において 1 . 6 : 1 ~ 4 : 1 のモル比で混合され、工程 (b 3) において、各カスケードの滞留時間は 5 ~ 2 5 分間である。幾つかの実施形態では、工程 (b 3) の生成物は、0 . 1 ~ 0 . 2 d l / g の固有粘度及び 1 0 ~ 1 0 0 m m o l / k g のカルボン酸末端基濃度を有し、遊離 P T A に基づいて 9 5 ~ 9 9 . 5 % の変換率である。

20

30

【 0 0 6 7 】

幾つかの実施形態では、工程 (b 3) は、7 , 0 0 0 ~ 1 0 , 0 0 0 キログラム / 時のスループットによって特徴づけられる。

40

【 0 0 6 8 】

工程 (b 4) では、工程 (b 1) 、(b 2) 、及び (b 3) からの水、T H F 、副生成物、及び過剰の B D O が除去される。B D O は精製され、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる。

【 0 0 6 9 】

連続的に攪拌される槽型反応器

工程 (c) において、工程 (b 3) から得られた生成物は、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給され、ここで、工程 (b 3) の生成物は、2 2 5 ~ 2 5 0 の熔融温度、0 . 5 ~ 7 k P a (5 ~ 7 0 m b a r) の圧力、及び 1 0 ~ 6 0 分、特に 3 0 ~ 5 5 分の滞留時間に供される。さらに具体的には、工程 (b 3) から得られた生成物

50

は、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給され、ここで、工程(b3)の生成物は、235～245の熔融温度、0.5～6.0 kPa (5～60 mbar)、好ましくは0.5～4.0 kPa (5～40 mbar)、さらに好ましくは0.5～3.0 kPa (5～30 mbar)の圧力、及び30～50分の滞留時間に供される。幾つかの実施形態では、工程(c)は、7,000～10,000キログラム/時のスループットによって特徴づけられる。

【0070】

工程(d)において、工程(c)から得られた生成物は、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、ここで、工程(c)の生成物は、230～260、特に240～250の熔融温度、0.01～3.5 kPa (0.1～35 mbar)の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される。さらに具体的には、工程(c)から得られた生成物は、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、ここで、工程(c)の生成物は、235～250の熔融温度、0.01～1.6 kPa (0.1～16 mbar)の圧力、及び20～60分の滞留時間に供される。第2のCSTR反応器から出る生成物は、典型的には、0.20～0.40 dl/gのIV及び0.1～40 mmol/kgのカルボキシル末端基濃度を有する。

10

【0071】

幾つかの実施形態では、工程(d)は、7,000～10,000キログラム/時のスループットによって特徴づけられる。

【0072】

20

ディスクリング反応器

工程(e)において、工程(d)からの生成物は、独立した毎分回転数(rpm)を有する2軸ディスクリング反応器に連続的に移送され、ここで、工程(d)の生成物は、230～255の熔融温度及び0.01～1.6 kPa (0.1～16 mbar)の圧力、独立して1～5 rpmの2軸の各々の回転速度、及び30分～6時間の滞留時間に供される。

【0073】

幾つかの実施形態では、工程(e)は、7,000～10,000キログラム/時のスループットによって特徴づけられる。

【0074】

30

ペレット製造機

工程(f)において、工程(e)の生成物は、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される。得られるPBT生成物は、0.55～1.35 dl/gのIV及び0.1～60 mmol/kgのCEG濃度を有する。

【0075】

PBT樹脂等級

さまざまな樹脂等級は、プロセスのCSTR及びDRR構成要素におけるプロセスパラメータを変動させることによって生産されうる。得られた樹脂の目的のIV、CEG、及び熔融粘度(MV)特性は、表1に与えられている。

【表 1】

表 1. 連続的なパイロットプラントから運ばれる PBT 等級の特性

PBT	IV (dl/g)		CEG (mmol/kg)		MV (Pa・s(ポアズ))	
	低	高	低	高	低	高
PBT 1	1.10	1.25	35	45	750.0 (7500)	950.0 (9500)
PBT 2	0.68	0.72		24	74.0 (740)	90.0 (900)
PBT 3	0.55	0.59		12	20.0 (200)	40.0 (400)
PBT 4	0.95	1.0		40	350.0 (3500)	450.0 (4500)
PBT 5	0.78	0.82		40	145.0 (1450)	185.0 (1850)

【 0 0 7 6 】

P B T の連続調製のための装置

一実施形態は、ポリブチレンテレフタレート連続調製のための装置であって、該装置は、

(a) スラリーペースト容器であって、 1 , 4 - ブタンジオール (B D O) 及び精製テレフタル酸 (P T A) が、該スラリーペースト容器内で 1 . 2 : 1 ~ 2 . 5 : 1、特に 1 . 3 5 : 1 ~ 2 : 1 のモル比で混合されて混合物を形成し、該スラリーペースト容器内の温度は 2 0 ~ 9 0 の範囲であり、該スラリーペースト容器内の圧力は 8 0 ~ 1 1 0 k P a (0 . 8 ~ 1 . 1 b a r) の範囲であり、該スラリーペースト容器内の混合物の滞留時間は 1 ~ 4 時間である、スラリーペースト容器；

(b) エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器であって、工程 (a) からの混合物が連続的に供給され、かつ、エステル化又はトランスエステル化が、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こる、塔型反応器において、以下の条件：

(b 1) 工程 (a) からの混合物は、 1 7 0 ~ 2 7 0 の範囲の処理温度及び 0 . 0 5 ~ 0 . 1 M P a (0 . 5 ~ 1 b a r) の範囲の処理圧力でエステル化セクションに供給され； 6 0 ~ 1 2 0 p p m の第 1 の量の触媒、テトライソプロピルチタネート (T P T) が供給され； B D O の P T A に対する比が 1 . 6 : 1 ~ 3 : 1 であり；水、テトラヒドロフラン (T H F)、及び B D O は、オーバヘッドとしてエステル化セクションから除去される；

(b 2) 工程 (b 1) の生成物は、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、 0 . 0 3 ~ 0 . 0 5 m o l の B D O を供給すると同時に、 2 0 0 ~ 2 8 0 の範囲の温度及び 0 . 1 ~ 1 . 0 M P a (1 ~ 1 0 b a r) の範囲の圧力で維持される；

(b 3) 工程 (b 2) の生成物は、4つの異なるカスケードからなる塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力は、その後、 1 0 0 k P a (1 b a r) から 1 5 k P a (0 . 1 5 b a r) に低下し、各カスケードの温度は、その後、 2 3 0 から 2 7 0 に上昇し、各カスケードの滞留時間は、 2 ~ 3 0 分、特に 5 ~ 2 0 分に設定され、かつ、 0 . 0 2 ~ 0 . 2 m o l の B D O で希釈された 2 5 ~ 1 0 0 p p m の第 2 の量の T P T 触媒は、塔型反応器のポストエステル化部分の第 4 のカスケードゾーンに供給される；

(b 4) 工程 (b 1)、(b 2)、及び (b 3) からの水、T H F、副生成物、及び過剰の B D O が除去され、B D O が精製されて、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる、

が維持される、塔型反応器；

(c) 第1の連続的に攪拌される槽型反応器であって、工程(b3)から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、工程(b3)の生成物が、225～245の溶融温度、0.5～7kPa(5～70mbar)、好ましくは0.5～4kPa(5～40mbar)、さらに好ましくは0.5～3.0kPa(5～30mbar)の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、第1の連続的に攪拌される槽型反応器；

(d) 第2の連続的に攪拌される槽型反応器であって、工程(c)から得られた生成物が、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、工程(c)の生成物が、230～260の溶融温度、0.01～3.5kPa(0.1～35mbar)の圧力、及び10～60分の滞留時間に供される、第2の連続的に攪拌される槽型反応器；

(e) 独立した毎分回転数(rpm)を有する2軸ディスクリング反応器であって、工程(d)からの生成物が、2軸ディスクリング反応器に連続的に移送され、工程(d)の生成物が、230～255の溶融温度及び0.01～1.6kPa(0.1～16mbar)の圧力、独立して1～5rpmの2軸の各々の回転速度、及び30分～6時間の滞留時間に供される、2軸ディスクリング反応器；及び

(f) ペレット製造機であって、工程(e)の生成物が、該ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される、ペレット製造機；

を備えており、ここで、

工程(b)の塔型反応器内の複数の反応器ゾーンは、前記塔型反応器の下部3分の1が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、該液体サイクロンは、工程(a)のミキサからの供給ラインを有するように構成され；

液体サイクロンは、圧力パイプを介して塔型反応器の塔頂側に接続され；

塔型反応器の塔頂側は、下降流カスケードの形態で構成され；かつ

カスケードは、塔型反応器の中心部とパイプを介して連通している、装置である。

【図面の簡単な説明】

【0077】

【図1】ポリブチレンテレフタレートの連続調製のための装置の概略図

【発明を実施するための形態】

【0078】

図1は、ポリブチレンテレフタレートの連続的な調製のための装置の概略図である。装置1は、BDOとPTAが、供給ライン30を介して塔型反応器20へと移送される前に混合される、スラリーペースト容器10を含む。塔型反応器20は、液体サイクロン40、熱交換器50、該熱交換器50の上部をエステル化セクション70に接続する圧力パイプ60、及び、エステル化セクション70を塔型反応器20のカスケードポストエステル化セクション90に接続するパイプストレッチ80を備えている。また、塔型反応器20において、パイプ120は、カスケードポストエステル化セクション90の下端を第1の連続的に攪拌される槽型反応器140に接続する。水、THF、副生成物、及び過剰のBDOは、塔型反応器20からベント130を通じて排気される。物質は、第1の連続的に攪拌される槽型反応器140から第2の連続的に攪拌される槽型反応器150へ、そこから単一の又は2つの(並行)2軸ディスクリング反応器160へと流れる。生成物PBTは、並行な通路を、連続して、2軸ディスクリング反応器160からペレット製造機170へと圧送される。

【0079】

幾つかの実施形態では、エステル化セクションにおける混合物の滞留時間は、7,000kg/時～10,000kg/時の動作スループットで、80～120分の範囲である。

【0080】

カルボキシル末端基のモニタリング方法

本発明は、カルボン酸末端基濃度のモニタリング方法も対象とする。したがって、CE

10

20

30

40

50

G濃度のモニタリング方法は、

(a) 室温において、溶媒の混合物中にPBTポリマー又はオリゴマーを溶解する工程；

(b) 明確な当量点の決定のために第2の物質を添加することによってイオン形成を抑制する工程；及び

(c) プロモフェノールブルー指示薬の添加後に、電位差測定法又は比色法を使用して、水酸化カリウムに対して溶液を滴定する工程を含む。

【0081】

幾つかの実施形態では、溶解する工程に用いられる溶媒混合物は、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、o-クレゾール、及びジクロロメタンを含む。典型的には、ヘキサフルオロ-2-プロパノールは、2~10%の濃度範囲内で溶媒の混合物中に存在し；o-クレゾールは、40~60%の濃度範囲内で存在し；ジクロロメタンは、40~60%の濃度範囲内で存在する。

【0082】

イオン形成の抑制に用いられる第2の物質は、ナトリウム、カリウム、カルシウム、及びアンモニウムからなる群より選択されるカチオン；及び、トリフルオロアセテート、トリフルオロプロピオネート、及びトリフルオロボレートからなる群より選択されるアニオンを含む塩からなる群より選択される。幾つかの実施形態では、第2の物質はナトリウムトリフルオロアセテートである。これらの実施形態では、ナトリウムトリフルオロアセテートは、1~2mMの濃度範囲内で第2の物質として存在する。

【0083】

CEGモニタリング方法は、以前のモニタリング方法よりも実質的に速いポリエステル滴定のためのサイクル時間を有する。本明細書に開示される方法のサイクル時間は15~45分間であるが、以前のモニタリング方法は、45~90分間のサイクル時間を有する。特許請求の範囲及び実施例に特定されるCEG値は、この方法に従って決定される。

【0084】

PBTの一般試験

ポリマーの固有粘度(IV)を、自動Viscotek MicroLab(登録商標)500シリーズRelative Viscometer Y501を使用して、ASTM D2857-95(2007)に準拠して測定し、ここで、0.5000gのポリマー試料をフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタンの60/40混合物(容積%/容積%)中、25で完全に溶解させた。

【0085】

オリゴマー及びPBTの固有粘度(IV)は、自動Viscotek MicroLab(登録商標)500シリーズRelative Viscometer Y501を使用して、ASTM D2857-95(2007)に準拠して測定される。0.5グラムのオリゴマー試料を、フェノールと1,1,2,2-テトラクロロエタン溶液の60/40混合物(%容積)(Harrell Industries社)に完全に溶解させた。各試料について2回の測定を行い、報告結果は、2回の測定の平均であった。

【0086】

オリゴマー及びPBTのCEG濃度を、Titrando 907、800 Dosino、2mL及び5mL用量のユニット及び814USB試料プロセッサを備えた、Metrohm-Auto滴定装置を使用して測定した。ユニットはすべて、Tiamo 2.0 Full versionを使用してPCで制御される。1.5~2.0グラムのオリゴマーを、80で、50mLのO-クレゾール溶媒に完全に溶解させた。溶解後、試料を室温まで冷却し、50mLのO-クレゾール及び1mLの水をビーカーに加えた。試料ブランクを同様の方法で調製した。電極及び滴定剤用量を試料溶液に浸漬し、滴定を開始した。試料の滴定を2回繰り返し、当量点はCEGの計算値について記録した。

【0087】

熔融粘度を、265 で30分間、時間の関数として決定した。この試験は、「タイムスイープ」としても知られる。パーセント粘度変化を報告した。

【0088】

ある特定の実施形態では、本発明は、以下に提示される態様にも関する。

【0089】

態様1：ポリブチレンテレフタレート調製のための連続方法において、

(a) 1, 4-ブタンジオール(BDO)及び精製テレフタル酸(PTA)をスラリーペースト容器内で1.2:1~2.5:1のモル比で混合して混合物を形成する工程であって、前記スラリーペースト容器内の温度は20~90の範囲であり、前記スラリーペースト容器内の圧力は80~110kPa(0.8~1.1bar)の範囲であり、前記スラリーペースト容器内の混合物の滞留時間は1~4時間である、工程；

(b) 工程(a)からの混合物を、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、前記エステル化又はトランスエステル化は、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こり；ここで、以下の条件；

(b1) 工程(a)からの混合物は、170~270の範囲の処理温度及び0.05~0.1MPa(0.5~1bar)の範囲の処理圧力で前記エステル化セクションに供され；60~120ppmの第1の量の触媒、テトライソプロピルチタネート(TPT)が供給され；BDOのPTAに対する比が1.6:1~3:1であり；水、テトラヒドロフラン(THF)、及びBDOは、オーバーヘッドとして前記エステル化セクションから除去される；

(b2) 工程(b1)の生成物は、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、0.03~0.05molのBDOを供給すると同時に、200~280の範囲の温度及び0.1~1.0MPa(1~10bar)の範囲の圧力で維持される；

(b3) 工程(b2)の生成物が、4つの異なるカスケードからなる前記塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、ここで、各カスケードの圧力は、その後、100kPa(1bar)から15kPa(0.15bar)に低下し、各カスケードの温度は、その後、230から270に上昇し、各カスケードの滞留時間は、2~30分間に設定され、かつ、0.02~0.2molのBDOで希釈された25~100ppmの第2の量のTPT触媒は、前記塔型反応器のポストエステル化部分の第4のカスケードゾーンに供給される；

(b4) 工程(b1)、(b2)、及び(b3)からの水、THF、副生成物、及び過剰のBDOが除去され、該BDOが精製されて、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる；

が維持される、工程において、

工程(b)の塔型反応器内の複数の反応器ゾーンは、前記塔型反応器の下部3分の1が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、該液体サイクロンは、工程(a)のミキサからの供給ラインを有するように構成され；

前記液体サイクロンが、圧力パイプを介して前記塔型反応器の塔頂側に接続され；

前記塔型反応器の塔頂側が下降流カスケードの形態で構成され；かつ

前記カスケードが、前記塔型反応器の中心部とパイプを介して連通している、工程；

(c) 工程(b3)から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給される工程であって、ここで、工程(b3)の生成物が、225~250の熔融温度、0.5~7kPa(5~70mbar)の圧力、及び10~60分の滞留時間に供される、工程；

(d) 工程(c)から得られた生成物が、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、ここで、工程(c)の生成物が、230~260の熔融温度、0.01~3.5kPa(0.1~35mbar)の圧力、及び10~60分の滞留時間に供される、工程；

(e) 工程(d)からの生成物が、独立した毎分回転数(rpm)制御を伴った2軸ディスクリング反応器へと連続的に移送される工程であって、ここで、工程(d)の生成物が、230～255の溶融温度、0.01～1.6kPa(0.1～16mbar)の圧力、独立して1～5rpmの2軸の各々の回転速度、及び30分～6時間の滞留時間に供される、工程；及び

(f) 工程(e)の生成物が、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される工程

を含む、方法。

【0090】

態様2：

工程(a)において、BDOとPTAが1.35：1～2.5：1のモル比で混合され；

工程(b3)において、各カスケードの滞留時間が5～25分間であることを特徴とする、態様1に記載の方法。

【0091】

態様3：前記スラリーペースト容器内の前記温度が70～90に維持され、前記圧力が90～105kPa(0.9～1.05bar)に維持され、及び前記滞留時間が2.5～3.5時間であることを特徴とする、態様1又は2に記載の方法。

【0092】

態様4：工程(a)からの混合物が、230～250の範囲の処理温度、50～90kPa(0.5～0.9bar)の範囲の処理圧力、及び70～150分の滞留時間で、工程(b)の前記塔型反応器の前記エステル化セクションに供され；60～120ppmの第1の量の触媒、テトライソプロピルチタネート(TPT)が供給され；水、テトラヒドロフラン(THF)、及びBDOは、オーバヘッドとして前記エステル化セクションから除去されることを特徴とする、態様1～3のいずれかに記載の方法。

【0093】

態様5：工程(b)の前記塔型反応器の前記エステル化セクションにおいて、BDOとPTAが1.6：1～3.5：1のモル比で存在することを特徴とする、態様1～4のいずれかに記載の方法。

【0094】

態様6：工程(a)からの混合物が、240～250の範囲の処理温度、60～80kPa(0.6～0.8bar)の範囲の処理圧力、及び80～120分の滞留時間で、工程(b)の前記塔型反応器の前記エステル化セクションに供されることを特徴とする、態様1～5のいずれかに記載の方法。

【0095】

態様7：工程(b1)において、BDOとPTAが1.8：1～3.0：1のモル比で存在することを特徴とする、態様1～6のいずれかに記載の方法。

【0096】

態様8：工程(b1)の生成物が、パイプストレッチ内に連続的に移送され、0.03～0.05モルのBDOを供給すると同時に、200～280の範囲の温度及び0.1～1.0MPa(1～10bar)の範囲の圧力で維持されることを特徴とする、態様1～7のいずれかに記載の方法。

【0097】

態様9：工程(b3)の生成物が、0.1～0.2dl/gの固有粘度及び10～100mmol/kgのカルボン酸末端基濃度を有し、遊離PTAに基づいて95～99.5%の変換率であることを特徴とする、態様1～8のいずれかに記載の方法。

【0098】

態様10：工程(b3)の生成物が、1つ又は2つの連続的に攪拌される一続きの槽型反応器にわたり、20～120分の滞留時間に供され、かつ、240～250の溶融温度に供されることを特徴とする、態様1～9のいずれかに記載の方法。

10

20

30

40

50

【 0 0 9 9 】

態様 1 1 : 工程 (b 3) の生成物が、一続きの第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器内で 3 0 ~ 5 0 分、及び、前記第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器内で 3 0 ~ 5 0 分の滞留時間に供され、かつ、2 4 0 ~ 2 5 0 の溶融温度に供されることを特徴とする、態様 1 ~ 1 0 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 0 0 】

態様 1 2 : 前記第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器から出る生成物が、0 . 2 2 ~ 0 . 4 0 d l / g の固有粘度及び 0 . 1 ~ 3 0 m m o l / k g のカルボキシル末端基濃度を有することを特徴とする、態様 1 ~ 1 1 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 0 1 】

態様 1 3 : 工程 (f) のペレット化生成物が、0 . 5 5 ~ 1 . 3 5 d l / g の固有粘度及び 0 . 1 ~ 6 0 m m o l / k g のカルボン酸末端基濃度を有することを特徴とする、態様 1 ~ 1 2 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 0 2 】

態様 1 4 : 工程 (f) のペレット化生成物が、以下の固有粘度、カルボン酸末端基濃度、及び溶融粘度の値：

(a) 1 . 1 0 ~ 1 . 2 5 デシリットル / グラムの固有粘度、3 5 ~ 4 5 ミリモル / キログラムのカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 7 5 0 . 0 ~ 9 5 0 . 0 P a ・ s (7 5 0 0 ~ 9 5 0 0 ポアズ) の溶融粘度；

(b) 0 . 9 5 ~ 1 . 0 デシリットル / グラムの固有粘度、4 0 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 3 5 0 . 0 ~ 4 5 0 . 0 P a ・ s (3 5 0 0 ~ 4 5 0 0 ポアズ) の溶融粘度；

(c) 0 . 7 8 ~ 0 . 8 2 デシリットル / グラムの固有粘度、4 0 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 1 4 5 . 0 ~ 1 8 5 . 0 P a ・ s (1 4 5 0 ~ 1 8 5 0 ポアズ) の溶融粘度；

(d) 0 . 6 8 ~ 0 . 7 2 デシリットル / グラムの固有粘度、2 4 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 7 4 . 0 ~ 9 0 . 0 P a ・ s (7 4 0 ~ 9 0 0 ポアズ) の溶融粘度；又は

(e) 0 . 5 5 ~ 0 . 5 9 デシリットル / グラムの固有粘度、1 2 ミリモル / キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び 2 6 5 で測定して 2 0 . 0 ~ 4 0 . 0 P a ・ s (2 0 0 ~ 4 0 0 ポアズ) の溶融粘度

によって特徴づけられることを特徴とする、態様 1 ~ 1 3 のいずれかに記載の方法。

【 0 1 0 3 】

態様 1 5 : ポリブチレンテレフタレート of 連続的な調製のための装置において、

(a) 1 , 4 - ブタンジオール (B D O) 及び精製テレフタル酸 (P T A) が、スラリーペースト容器内で 1 . 2 : 1 ~ 2 . 5 : 1 のモル比で混合されて混合物を形成する、スラリーペースト容器であって、前記スラリーペースト容器内の温度が 2 0 ~ 9 0 の範囲であり、前記スラリーペースト容器内の圧力が 8 0 ~ 1 1 0 k P a (0 . 8 ~ 1 . 1 b a r) の範囲であり、かつ、前記スラリーペースト容器内の混合物の滞留時間が 1 ~ 4 時間である、スラリーペースト容器；

(b) エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器であって、工程 (a) からの混合物が連続的に供給され、かつ、エステル化又はトランスエステル化が、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こる、塔型反応器において、以下の条件：

(b 1) 工程 (a) からの混合物は、1 7 0 ~ 2 7 0 の範囲の処理温度及び 0 . 0 5 ~ 0 . 1 M P a (0 . 5 ~ 1 b a r) の範囲の処理圧力で前記エステル化セクションに供され；6 0 ~ 1 0 0 p p m の第 1 の量の触媒、テトライソプロピルチタネート (T P T) が供給され；水、テトラヒドロフラン (T H F) 、及び B D O が、オーバヘッドとして前記エステル化セクションから除去される；

(b 2) 工程 (b 1) の生成物は、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、

10

20

30

40

50

0.03 ~ 0.05 mol の BDO を供給すると同時に、200 ~ 280 の範囲の温度及び 0.1 ~ 1.0 MPa (1 ~ 10 bar) の範囲の圧力で維持される；

(b3) 工程 (b2) の生成物は、4 つの異なるカスケードからなる前記塔型反応器の前記カスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力は、その後、100 kPa (1 bar) から 15 kPa (0.15 bar) に低下し、各カスケードの温度は、その後、230 から 270 に上昇し、各カスケードの滞留時間は、2 ~ 30 分間に設定され、かつ、0.02 ~ 0.2 mol の BDO で希釈された 25 ~ 100 ppm の第 2 の量の TPT 触媒は、前記塔型反応器のポストエステル化部分の第 4 のカスケードゾーンに供給される；

(b4) 工程 (b1)、(b2)、及び (b3) からの水、THF、副生成物、及び過剰の BDO が除去され、前記 BDO が精製されて、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる；

が維持され、ここで、

工程 (b) の塔型反応器内の複数の反応器ゾーンは、前記塔型反応器の下部 3 分の 1 が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をしており、該液体サイクロンが、工程 (a) のミキサからの供給ラインを有するように構成され；

前記液体サイクロンが、圧力パイプを介して前記塔型反応器の塔頂側に接続され；

前記塔型反応器の塔頂側が、下降流カスケードの形態で構成され；及び

前記カスケードが、前記塔型反応器の中心部とパイプを介して連通する、塔型反応器；

(c) 第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器であって、工程 (b3) から得られた生成物が該第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、工程 (b3) の生成物が、225 ~ 250 の熔融温度、0.5 ~ 7 kPa (5 ~ 70 mbar) の圧力、及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器；

(d) 第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器であって、工程 (c) から得られた生成物が該第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給され、工程 (c) の生成物が 230 ~ 260 の熔融温度、0.01 ~ 3.5 kPa (0.1 ~ 35 mbar) の圧力及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器；

(e) 独立して毎分回転数 (rpm) を有する、2 軸ディスクリング反応器であって、工程 (d) からの生成物が、2 軸ディスクリング反応器に連続的に移送され、工程 (d) の生成物が、230 ~ 255 の熔融温度及び 0.01 ~ 1.6 kPa (0.1 ~ 16 mbar) の圧力、独立して 1 ~ 5 rpm の 2 軸の各々の回転速度、並びに 30 分 ~ 6 時間の滞留時間に供される、2 軸ディスクリング反応器；及び

(f) ペレット製造機であって、工程 (e) の生成物が、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される、ペレット製造機を備えた、装置。

【0104】

態様 16：

(a) 室温において、溶媒混合物中に PBT ポリマー又はオリゴマーを溶解する工程；

(b) 明確な当量点の決定のために第 2 の物質を添加することによってイオン形成を抑制する工程；及び

(c) プロモフェノールブルー指示薬の添加後に、電位差測定法又は比色法を使用して、水酸化カリウムに対して溶液を滴定する工程を含む、CEG 濃度のモニタリング方法。

【0105】

態様 17：溶媒混合物が、ヘキサフルオロ - 2 - プロパノール、o - クレゾール、及びジクロロメタンを含むことを特徴とする、態様 16 に記載の方法。

【0106】

態様 18：第 2 の物質が、

ナトリウム、カリウム、カルシウム、及びアンモニウムからなる群より選択されるカチ

10

20

30

40

50

オン；及び

トリフルオロアセテート、トリフルオロプロピオネート、及びトリフルオロボレートからなる群より選択されるアニオン

を含む塩からなる群より選択されることを特徴とする、態様 16 又は 17 に記載の方法。

【0107】

態様 19：

ヘキサフルオロ - 2 - プロパノールが、前記溶媒混合物中に、約 2 % ~ 約 10 % の濃度範囲内で存在し、o - クレゾールが約 40 % ~ 約 60 % の濃度範囲内で存在し、ジクロロメタンが約 40 % ~ 約 60 % の濃度範囲内で存在し；及び

ナトリウムトリフルオロアセテートが、1 ~ 2 ミリモラー (mol / m^3) の濃度範囲内で第 2 の物質として存在することを特徴とする、態様 16 ~ 18 のいずれかに記載の方法。

【0108】

態様 20：前記 CEG 濃度のモニタリング方法が 15 ~ 45 分で完了することを特徴とする、態様 16 ~ 19 のいずれかに記載の方法。

【0109】

本発明は、以下の説明に役立つ実施例において、さらに説明され、他に示されない限り、部及びパーセンテージはすべて重量による。

【実施例】

【0110】

以下の実施例は、本発明の範囲を例証している。以下の実施例及び調製は、当業者が本発明をさらに明確に理解し、実施可能にするために提供される。それらは、本発明の範囲を限定とみなされるべきではなく、単なる例証及びそれらの代表とみなされるべきである。

【0111】

CEG 濃度を決定するための別の実例方法

再現可能かつ正確な値を得るためには、ポリマー試料の完全な溶解は重要である。

【0112】

試料をオフラインで調製し、自動化滴定装置の試料交換器にそれらを配置する前に、使い捨てのビーカー内に移した。プロセス試料及び下記表に記載される樹脂等級の両方の CEG 値を、滴定手順を使用して決定した。

【0113】

約 0.25 グラムの試料を正確に計量し、約 57 g (2 オンス) のガラス瓶に移した。2 ml のヘキサフルオロ - 2 - プロパノールを、25 ml の o - クレゾール / ジクロロメタン (容積比 75 % / 25 %) 混合物とともに約 57 g (2 オンス) のガラス瓶に分注し、瓶にキャップをした。試料が完全に溶解するまで、瓶を超音波破碎機内に置いた。より高分子量種のポリエステルの試料は、より低分子量の種に比べて、より長い溶解時間を必要とすることが観察される。溶解の完了後、試料を、使い捨ての 150 mL ポリプロピレンビーカーに移した。25 ml の o - クレゾール / ジクロロメタン (容積比 75 % / 25 %) 混合物を約 57 g (2 オンス) 瓶に加え、内容物を完全に移動させた。二等分にした 20 ml のジクロロメタンを用いて瓶をさらにすすぎ、使い捨てのポリプロピレンビーカーでのロスがないように完全に移す。ジクロロメタンを用いた希釈の間に沈殿は観察されなかった。これに、200 μL のメタノール中、500 mM ナトリウムトリフルオロアセテート溶液を加え、よく混合する。この溶液に、5 滴のプロモフェノールブルー指示薬溶液をピペット滴下した。(プロモフェノールブルー指示薬は、約 0.25 g のプロモフェノールブルーを 50 mL メタノールに溶解させることによって調製される)。滴定は、電位差滴定又は比色測定で行われる。この比色滴定に用いられたプローブは、当量点の決定のために色の変化をモニタリングする、Optrode 比色プローブ (Metrohm 社) であった。プローブ上に設定された 610 nm の波長を使用して、最良の結果が得られた。この実施例では、Metrohm 自動化滴定装置を試料交換システム (Metrohm

10

20

30

40

50

m U S A 社、米国フロリダ州リバービュー所在) に取り付けた。

【 0 1 1 4 】

結果が以下の表に示されており、ここで、比較例は代表的な商用の P B T 等級である。

PBT	CEG (mmol/Kg)
比較例 1	7
比較例 2	7
比較例 3	20
比較例 4	41
プロセス試料 1	99
プロセス試料 2	164

10

【 0 1 1 5 】

実施例 1 :

一連の実験 1 . 1 ~ 1 . 1 0 を、以下に設定された条件に従った連続的動作プロセスで行った。

【 0 1 1 6 】

B D O 及び P T A を、スラリーペースト容器内で、表 1 A に存在するモル比で混合して、混合物を形成した。ミキサ内の温度、圧力及び滞留時間を表 1 A に提示する。

20

【表 1 A】

表 1A-スラリーペースト容器及び塔型反応器のエステル化セクションの条件

実施例	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
ミキサ内の BDO/PTA モル比	1.43	1.43	1.43	1.44	1.43	1.43	1.42	1.41	1.35	1.32
ミキサ温度 (°C)	80	80	79	80	80	80	80	81	79	81
ミキサ圧力 (bar)	1.03	1.03	1.04	1.03	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04	1.04
ミキサの滞留時間 (時間)	3.2	3.0	2.7	3.0	2.8	3.1	3.4	3.7	3.0	3.9
塔に入る BPD/PTA モル比	2.92	2.87	2.75	2.87	2.74	2.90	2.69	3.23	2.55	2.43
第 1 の触媒量 (ppm)	100	90	90	90	90	100	70	70	70	70
エステル化温度 (°C)	245	244	246	244	246	243	247	245	244	244
処理圧力 (bar)	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79	0.79
塔型反応器の滞留時間 (時間)	1.46	1.46	1.28	1.45	1.31	1.44	1.65	1.59	1.45	1.92

30

【 0 1 1 7 】

ミキサからのスラリーペーストを、エステル化プロセスが反応器のより低部のセクションで起こる、塔型反応器に移す前に、B D O : P T A 比が表 1 B に記載のものになるように、追加的な B D O と混合した。表 1 B に提示される第 1 の量の T P T 触媒をエステル化セクションに供給した。エステル化セクションにおける処理温度、圧力及び滞留時間が表 1 B に記載されている。

40

【 0 1 1 8 】

エステル化セクションに由来する生成物を、4 つの異なるカスケードからなる塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送した。各カスケードにおける温度及び滞留時間が表 1 B に記載されている。頂部カスケードの圧力及び頂部から 4 番目のカスケードの圧力が表 1 B に記載されている。ポストエステル化セクションの圧力を、頂部カスケードから底部カスケードへと徐々に低下させた。頂部から 4 番目のカスケードでは、表 1 B に記載される 0 . 2 モルの B D O で希釈した第 2 の量の T P T 触媒を供給した。ポストエステル化セクションの末端における生成物の I V 及び C E G が表 1 B に記載されている。

【表 1 B】

表 1B - 塔型反応器のカスケードポストエステル化セクションの条件及び生成物の特性

実施例	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
頂部カスケードの温度 (°C)	241	241	239	240	239	241	242	242	242	244
頂部カスケードの滞留時間 (分)	14	14	12	13	12	13	15	15	14	18
頂部から 2 番目のカスケードの温度 (°C)	242	242	240	241	240	242	242	243	243	244
頂部から 2 番目のカスケードの滞留時間 (分)	10	10	8	9	8	10	10	11	10	13
頂部から 3 番目のカスケードの温度 (°C)	242	242	244	244	244	244	245	245	246	245
頂部から 3 番目のカスケードの滞留時間 (分)	10	10	8	9	8	9	10	10	10	13
頂部から 4 番目のカスケードの温度 (°C)	245	245	247	245	247	245	246	246	246	245
頂部から 4 番目のカスケードの滞留時間 (分)	15	14	16	13	15	14	18	17	17	17
頂部カスケードの圧力 (bar)	0.30	0.28	0.29	0.28	0.29	0.31	0.28	0.29	0.28	0.26
頂部から 4 番目のカスケードの圧力 (bar)	0.22	0.23	0.23	0.22	0.22	0.23	0.22	0.23	0.25	0.22
第 2 の触媒量 (ppm)	80	80	80	80	80	70	100	100	100	100
ポストエステル化からの生成物の IV (dl/g)	0.14	0.15		0.15	0.14	0.14	0.14	0.14	0.14	0.15
ポストエステル化からの生成物の CEG (mmol/kg)	25	22	35	22	35	31	20	25	21	28

【0 1 1 9】

ポストエステル化セクションからの生成物を、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器 (C S T R 1) に連続的に供給した。C S T R 1 内の熔融温度、圧力及び滞留時間が表 1 C に記載される。C S T R 1 に由来するからの生成物を、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器 (C S T R 2) に連続的に供給した。C S T R 2 内の熔融温度、圧力及び滞留時間は表 1 C に記載されている。C S T R 2 を離れる生成物の I V 及び C E G は表 1 C に記載されている。

【0 1 2 0】

C S T R 2 からの生成物を、独立した毎分回転数 (r p m) を有する 2 軸リング反応器に連続的に移した。リング反応器内の熔融温度、圧力及び滞留時間が表 1 C に記載されている。2 つのディスクリング反応器の各々の軸回転速度は、独立して 1 ~ 5 r p m であった。得られた生成物の I V 及び C E G は表 1 C に記載されている。

【表 1 C】

表 1C - CSTR 反応器及びリング反応器の条件及び生成物の特性

実施例	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7	1.8	1.9	1.10
CSTR1 の溶融温度 (°C)	240	240	242	240	242	242	241	241	241	240
CSTR1 の圧力 (mbar)	32	32	32	32	32	32	32	32	32	32
CSTR1 の滞留時間 (分)	38	41	27	41	28	40	49	48	48	60
CSTR2 の溶融温度 (°C)	240	241	242	241	242	242	242	242	242	241
CSTR2 の圧力 (mbar)	27	27	27	27	27	27	27	27	27	27
CSTR2 の滞留時間 (分)	46	45	40	45	41	45	52	49	62	58
CSTR2 からの生成物の IV (dl/g)	0.27	0.24	0.25	0.24	0.25	0.26	0.26	0.26	0.25	0.28
CSTR2 からの生成物の CEG (mmol/kg)	15	10	16	10	16	9	16	11	16	15
リング反応器の溶融温度 (°C)	239	239	240	241	240	240	240	240	240	240
リング反応器の圧力 (mbar)	4.4	4.3	4.8	0.5	0.5	0.7	0.8	0.9	0.5	0.9
リング反応器の滞留時間 (時間)	3.0	2.5	3.0	3.0	2.5	3.0	2.0	1.5	2.5	1.5
リング反応器からの生成物の IV (dl/g)	0.70	0.70	0.69	1.14	1.17	1.03	0.98	0.97	1.07	0.87
リング反応器からの生成物の CEG (mmol/kg)	33	27	34	43	45	36	33	32	37	33

10

20

【 0 1 2 1】

比較例 2

一連の実験 2 . 1 ~ 2 . 3 を、0 . 1 3 d l / g の I V 及び 7 m m o l / k g の C E G 濃度を有するテレフタル酸ジメチル及びブタンジオールを用いて生成したブチレンテレフタレートオリゴマーを使用して、行った。P B T 生成プロセスのポストエステル化セクションの生成物であるこのオリゴマーを、実施例 1 . 1 ~ 1 . 1 0 と同様に、一続きの 2 つの C S T R 及びその後のリング反応器を介した重縮合に供した。

【 0 1 2 2】

オリゴマーを、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器 (C S T R 1) に連続的に供給した。C S T R 1 内の溶融温度、圧力及び滞留時間を表 2 に記載する。C S T R 1 に由来する生成物を第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器 (C S T R 2) に連続的に供給した。C S T R 2 内の溶融温度、圧力及び滞留時間を表 2 に記載する。C S T R 2 を離れる生成物の I V 及び C E G を表 2 に記載する。

【 0 1 2 3】

C S T R 2 からの生成物を、独立した毎分回転数 (r p m) を有する 2 軸リング反応器に連続的に移送した。リング反応器内の溶融温度、圧力及び滞留時間を表 2 に記載する。2 つのディスクリング反応器軸回転速度の各々は、独立して、1 ~ 5 r p m であった。得られた生成物の I V 及び C E G を表 2 に記載する。

30

40

【表 2】

表 2 - 比較例の CSTR 反応器及びリング反応器の条件及び生成物の特性

実施例	2.1	2.2	2.3
CSTR1 の溶融温度 (°C)	230	230	230
CSTR1 の圧力 (mbar)	53	53	53
CSTR1 の滞留時間 (分)	40	40	40
CSTR2 の溶融温度 (°C)	240	240	240
CSTR2 の圧力 (mbar)	26	26	26
CSTR2 の滞留時間 (分)	40	40	40
CSTR2 からの生成物の IV (dl/g)	0.30	0.30	0.30
CSTR2 からの生成物の CEG (mmol/kg)	10	10	10
リング反応器の溶融温度 (°C)	239	242	242
リング反応器の圧力 (mbar)	4	2.75	2.6
リング反応器の滞留時間 (時間)	2.0	2.5	3.0
リング反応器からの生成物の IV (dl/g)	0.78	0.96	1.15
リング反応器からの生成物の CEG (mmol/kg)	27	45	49

10

20

【 0 1 2 4 】

上記実施例は、重縮合セクションの条件、特に、第 1 の C R S T のより低い圧力によって、より高い C E G を有する P T A 及びブタンジオールをベースとして生成されたオリゴマーを使用して、所望の高い I V 及び所望の低い C E G を有する P B T の生成が可能となる、本発明に従った方法を実証している。

30

他の実施形態

1. ポリブチレンテレフタレートの調製のための連続方法において、

(a) 1 , 4 - ブタンジオール (B D O) 及び精製テレフタル酸 (P T A) をスラリーペースト容器内で混合して、混合物を形成する工程；

(b) 工程 (a) からの混合物をエステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、以下の条件：

(b 1) 工程 (a) からの混合物が、 1 7 0 ~ 2 7 0 の範囲の処理温度及び 0 . 0 5 ~ 0 . 1 M P a (0 . 5 ~ 1 b a r) の範囲の処理圧力を伴う前記エステル化セクションに供され；第 1 の量の触媒が供給される；

40

(b 2) 必要に応じて所定量の B D O が供給されるとともに、工程 (b 1) の生成物がパイプストレッチ内に連続的に移送される；

(b 3) 工程 (b 2) の生成物が、一続きの複数のカスケード、好ましくは一続きの 4 つのカスケードを備えた、前記塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に連続的に移送され、各カスケードの圧力が、その後、最終的には 2 5 k P a (0 . 2 5 b a r) 、好ましくは 2 0 k P a (0 . 2 0 b a r) に低下し、必要に応じて、第 2 の量の触媒が、前記塔型反応器の前記ポストエステル化部分の最後のカスケードゾーンに供給される；

が維持される、工程；

(c) 工程 (b 3) から得られた生成物が、第 1 の連続的に攪拌される槽型反応器へと

50

連続的に供給される工程であって、前記工程 (b 3) の生成物が、 $225 \sim 250$ の溶融温度、 $0.5 \sim 4 \text{ kPa}$ ($5 \sim 40 \text{ mbar}$) の圧力、及び $10 \sim 60$ 分の滞留時間に供される、工程；

(d) 必要に応じて、工程 (c) から得られた生成物が、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、前記工程 (c) の生成物が、 $230 \sim 260$ の溶融温度、 $0.01 \sim 3.5 \text{ kPa}$ ($0.1 \sim 35 \text{ mbar}$) の圧力、及び $10 \sim 60$ 分の滞留時間に供される、工程；及び

(e) 工程 (c) から得られた生成物、又は、第 2 の連続的に攪拌される槽型反応器 (d) が用いられる場合には、工程 (d) から得られた生成物が、連続重縮合反応器へと連続的に移送される工程であって、前記工程 (d) の生成物が、 $230 \sim 255$ の溶融温度、 $0.01 \sim 1.6 \text{ kPa}$ ($0.1 \sim 16 \text{ mbar}$) の圧力、及び 30 分 ~ 6 時間の滞留時間に供される、工程を含む、方法。

2 . 前記 P T A が、少なくとも 99 質量 % のテレフタル酸を含むことを特徴とする、実施形態 1 に記載の方法。

3 . 前記触媒が、

・チタンアルコキシド、好ましくはテトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート、テトラ *tert* - ブチルチタネート、テトラフェニルチタネート、テトラエチルヘキシルチタネート、ビス (アルカンジオラト) チタネート、又はそれらの、リン化合物との反応生成物、好ましくはリン酸、リン酸モノアルキル又はリン酸モノアリールとの反応生成物；

・スズ含有化合物、好ましくは二酢酸スズ、ジオクタン酸スズ、ジラウリン酸スズ、ジラウリン酸ジブチルスズ、酢酸ジブチルスズ；

・ジルコニウム含有化合物、好ましくはテトラ - *n* - プロピルジルコネート、テトラ - *n* - ブチルジルコネート、

及び / 又は、それらの組合せ

から選択されることを特徴とする、実施形態 1 又は 2 に記載の方法。

4 . 前記触媒が、スズアルコキシド、好ましくはテトライソプロピルチタネート、テトライソブチルチタネート又はテトラ *tert* - ブチルチタネートであることを特徴とする、実施形態 1 ~ 3 のいずれか一項に記載の方法。

5 . 前記連続重縮合反応器 (e) が、独立した毎分回転数 (*rpm*) の制御を伴った 2 軸ディスクリング反応器であることを特徴とする、実施形態 1 ~ 4 のいずれか一項に記載の方法。

6 . (a) 1 , 4 - ブタンジオール (B D O) 及び精製テレフタル酸 (P T A) を、スラリーペースト容器内で $1.2 : 1 \sim 4 : 1$ のモル比で混合して、混合物を形成する工程であって、前記スラリーペースト容器内の温度が $20 \sim 90$ の範囲であり、前記スラリーペースト容器内の圧力が $80 \sim 110 \text{ kPa}$ ($0.8 \sim 1.1 \text{ bar}$) の範囲であり、かつ、前記スラリーペースト容器内の前記混合物の滞留時間が $1 \sim 4$ 時間である、工程；

(b) 工程 (a) からの前記混合物を、エステル化又はトランスエステル化の少なくとも一方のための複数の反応器ゾーンを有する塔型反応器に連続的に供給する工程であって、前記エステル化又はトランスエステル化が、予備重縮合が生じるまで、連続的に、同時に、及び中断することなく起こり、以下の条件；

(b 1) 工程 (a) からの混合物が、 $170 \sim 270$ の範囲の処理温度及び $40 \sim 100 \text{ kPa}$ ($0.4 \sim 1 \text{ bar}$) の範囲の処理圧力で前記エステル化セクションに供され； $60 \sim 120 \text{ ppm}$ の第 1 の量の触媒が供給され；B D O の P T A に対する比が $1.6 : 1 \sim 3 : 1$ であり；水、テトラヒドロフラン (T H F) 、及び B D O が、前記エステル化セクションからオーバーヘッドとして除去される；

(b 2) 工程 (b 1) の生成物が、パイプストレッチ内に連続的に移送され、かつ、 $0.03 \sim 0.05 \text{ mol}$ の B D O を供給すると同時に、 $200 \sim 280$ の範囲の温度及び $0.1 \sim 1.0 \text{ MPa}$ ($1 \sim 10 \text{ bar}$) の範囲の圧力で維持される；

10

20

30

40

50

(b3) 工程 (b2) の生成物が、4つの異なるカスケードからなる前記塔型反応器のカスケードポストエステル化部分に移送され、各カスケードの圧力は、その後、25 kPa (0.25 bar)、好ましくは 20 kPa (0.20 bar) に低下し、各カスケードの温度は、その後、230 から 270 に上昇し、各カスケードの滞留時間は、2 ~ 30 分間に設定され、かつ、0.02 ~ 0.2 mol の BDO で希釈された 25 ~ 100 ppm の第2の量の TPT 触媒は、前記塔型反応器の前記ポストエステル化部分の第4のカスケードゾーン内に供給される；

(b4) 工程 (b1)、(b2)、及び (b3) からの水、THF、副生成物、及び過剰の BDO が除去され、かつ、該 BDO が精製され、個別の反応工程に再び戻るように方向づけられる；

が維持され、ここで、

・工程 (b) の前記塔型反応器内の前記複数の反応器ゾーンは、前記塔型反応器の下部3分の1が、熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をとるように構成され、該液体サイクロンは、工程 (a) のミキサからの供給ラインを有し；

・前記液体サイクロンは、圧力パイプを介して前記塔型反応器の塔頂側に接続され；

・前記塔型反応器の塔頂側は、下降流カスケードの形態で構成され；かつ

・前記カスケードは、前記塔型反応器の中心部とパイプを介して連通する；

工程；

(c) 工程 (b3) から得られた生成物が、第1の連続的に攪拌される槽型反応器へと連続的に供給される工程であって、前記工程 (b3) の生成物が、225 ~ 250 の溶融温度、0.5 ~ 7 kPa (5 ~ 70 mbar) の圧力、及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、工程；

(d) 工程 (c) から得られた生成物が、第2の連続的に攪拌される槽型反応器に連続的に供給される工程であって、前記工程 (c) の生成物が、230 ~ 260 の溶融温度、0.01 ~ 3.5 kPa (0.1 ~ 35 mbar) の圧力、及び 10 ~ 60 分の滞留時間に供される、工程；

(e) 工程 (d) からの生成物が、独立した毎分回転数 (rpm) 制御を伴った2軸ディスクリング反応器へと連続的に移送される工程であって、前記工程 (d) の生成物が、230 ~ 255 の溶融温度、0.01 ~ 1.6 kPa (0.1 ~ 16 mbar) の圧力、独立して 1 ~ 5 rpm の前記2軸の各々の回転速度、及び 30 分 ~ 6 時間の滞留時間に供される、工程；及び

(f) 工程 (e) の生成物が、ペレット製造機内へと連続的に供給されて、ペレット化される工程

を含む、実施形態 1 ~ 5 のいずれか一項に記載の連続方法。

7. 工程 (a) において、BDO と PTA が 1.35 : 1 ~ 2.5 : 1 のモル比で混合され；

工程 (b3) において、各カスケードの前記滞留時間が 5 ~ 25 分であることを特徴とする、実施形態 1 ~ 6 のいずれか一項に記載の方法。

8. 前記スラリーペースト容器内の前記温度が 70 ~ 90 に維持され、前記圧力が 90 ~ 105 kPa (0.9 ~ 1.05 bar) に維持され、かつ、前記滞留時間が 2.5 ~ 3.5 時間であることを特徴とする、実施形態 1 ~ 7 のいずれか一項に記載の方法。

9. 工程 (a) からの混合物が、240 ~ 250 の範囲の処理温度、60 ~ 80 kPa (0.6 ~ 0.8 bar) の範囲の処理圧力、及び 80 ~ 120 分の滞留時間で、工程 (b) の前記塔型反応器の前記エステル化セクションに供されることを特徴とする、実施形態 1 ~ 8 のいずれか一項に記載の方法。

10. 工程 (b3) の生成物が、0.1 ~ 0.2 dl / g の固有粘度及び 10 ~ 100 mmol / kg のカルボン酸末端基濃度を有し、遊離 PTA に基づいて 95 ~ 99.5 % の変換率であることを特徴とする、実施形態 1 ~ 9 のいずれか一項に記載の方法。

11. 工程 (b3) の生成物が、一続きの連続的に攪拌される槽型反応器の前記第1の反応器内で 30 ~ 50 分、かつ、前記第2の反応器内で 30 ~ 50 分の滞留時間に供され

10

20

30

40

50

、並びに、240～250 の溶融温度に供されることを特徴とする、実施形態1～10のいずれか一項に記載の方法。

12. 前記得られたPBTが、0.55～1.35 dl/gの固有粘度及び0.1～60 mmol/kgのカルボン酸末端基濃度を有することを特徴とする、実施形態1～11のいずれか一項に記載の方法。

13. 前記得られたPBTが、以下の固有粘度、カルボン酸末端基濃度、及び溶融粘度の値：

(a) 1.10～1.25 デシリットル/グラムの固有粘度、35～45 ミリモル/キログラムのカルボン酸末端基濃度、及び265 で測定して750.0～950.0 Pa・s (7500～9500 ポアズ) の溶融粘度；

(b) 0.95～1.0 デシリットル/グラムの固有粘度、40 ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265 で測定して350.0～450.0 Pa・s (3500～4500 ポアズ) の溶融粘度；

(c) 0.78～0.82 デシリットル/グラムの固有粘度、40 ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265 で測定して145.0～185.0 Pa・s (1450～1850 ポアズ) の溶融粘度；

(d) 0.68～0.72 デシリットル/グラムの固有粘度、24 ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265 で測定して74.0～90.0 Pa・s (740～900 ポアズ) の溶融粘度；又は

(e) 0.55～0.59 デシリットル/グラムの固有粘度、12 ミリモル/キログラム以下のカルボン酸末端基濃度、及び265 で測定して20.0～40.0 Pa・s (200～400 ポアズ) の溶融粘度

によって特徴づけられる、実施形態1～12のいずれか一項に記載の方法。

14. 前記CEGが、

(a) 室温において、溶媒混合物中にPBTポリマー又はオリゴマーを溶解する工程；

(b) 明確な当量点の特定のために第2の物質を添加することによってイオン形成を抑制する工程；及び

(c) プロモフェノールブルー指示薬の添加後に、電位差測定法又は比色法を使用して、水酸化カリウムに対して溶液を滴定する工程を含むプロセスを介してモニタリングされ、

前記溶媒混合物が、ヘキサフルオロ-2-プロパノール、o-クレゾール、及びジクロロメタンを含み；

前記第2の物質が、

・ナトリウム、カリウム、カルシウム、及びアンモニウムからなる群より選択されるカチオン；及び

・トリフルオロアセテート、トリフルオロプロピオネート、及びトリフルオロボレートからなる群より選択されるアニオン

を含む塩からなる群より選択されることを特徴とする、実施形態1～13のいずれか一項に記載の方法。

15. (1) スラリーペースト容器であって、1,4-ブタンジオール(BDO)及び精製テレフタル酸(PTA)が混合されて混合物を形成する、スラリーペースト容器；

(2) (1)からの生成物が供給される塔型反応器であって、該塔型反応器の下部3分の1が熱交換器が取り付けられた液体サイクロンの形態をするように構成された、複数の反応器ゾーンを有し、前記液体サイクロンが前記容器(1)からの供給ラインを有し、前記液体サイクロンが前記塔型反応器の塔頂側に接続され、前記塔型反応器の塔頂側が下降流カスケードの形態で構成される、塔型反応器；

(3) (2)からの生成物が供給される、第1の連続的に攪拌される槽型反応器；

(4) (3)からの生成物が供給される、随意的な第2の連続的に攪拌される槽型反応器；

(5) (3)からの生成物、又は、前記第2の連続的に攪拌される槽型反応器(4)が

10

20

30

40

50

用いられる場合には、(4)からの生成物が供給される、2軸リング反応器；及び、
 (6)(5)からの生成物が連続的に供給され、ペレット化される、ペレット製造機
 を備えた、実施形態1～14のいずれか一項に記載の方法を行うための装置。

【符号の説明】

【0125】

- 1 装置
- 10 スラリーペースト容器
- 20 塔型反応器
- 30 供給ライン
- 40 液体サイクロン
- 50 熱交換器
- 60 圧力パイプ
- 70 エステル化セクション
- 80 パイプストレッチ
- 90 カスケードポストエステル化セクション
- 120 パイプ
- 130 ベント
- 140 第1の連続的に攪拌される槽型反応器
- 150 第2の連続的に攪拌される槽型反応器
- 160 2軸ディスクリング反応器
- 170 ペレット製造機

10

20

【図1】

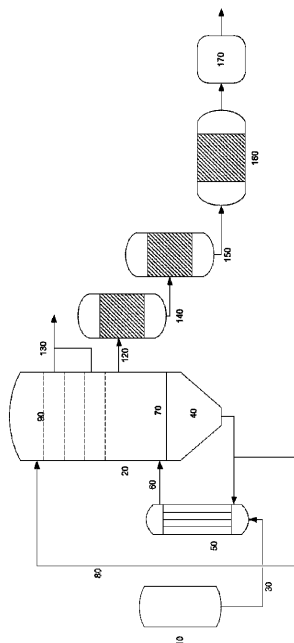


Figure 1

フロントページの続き

(31)優先権主張番号 62/262,563

(32)優先日 平成27年12月3日(2015.12.3)

(33)優先権主張国・地域又は機関
米国(US)

(72)発明者 クマール, パラシャント

オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビッ
ク インテレクチュアル プロパティーズ グループ

(72)発明者 ボウアー, ブライアン

オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビッ
ク インテレクチュアル プロパティーズ グループ

(72)発明者 フール, ファン コルネリス アドリアヌス マリア

オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビッ
ク インテレクチュアル プロパティーズ グループ

(72)発明者 カナムクマラス, サシ セスマダヴァン

オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビッ
ク インテレクチュアル プロパティーズ グループ

(72)発明者 チョウ, ピン

オランダ国 6160 ヘーアー ヘレーン ピーオー ボックス 3008 ケアオブ サビッ
ク インテレクチュアル プロパティーズ グループ

審査官 岡部 佐知子

(56)参考文献 特開昭62-195017(JP, A)

米国特許第08110149(US, B1)

特開2003-064171(JP, A)

特表2005-519141(JP, A)

特開昭48-090388(JP, A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G 63/00 - 64/42