

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号
特許第4094547号
(P4094547)

(45) 発行日 平成20年6月4日(2008.6.4)

(24) 登録日 平成20年3月14日(2008.3.14)

(51) Int.Cl.
C O 8 G 63/80 (2006.01)

F I
C O 8 G 63/80

請求項の数 3 (全 12 頁)

(21) 出願番号	特願2003-519130 (P2003-519130)	(73) 特許権者	505245302
(86) (22) 出願日	平成14年8月5日 (2002.8.5)		インヴィスタ テクノロジー エスアエル
(65) 公表番号	特表2004-537622 (P2004-537622A)		エル
(43) 公表日	平成16年12月16日 (2004.12.16)		I N V I S T A T e c h n o l o g i e
(86) 国際出願番号	PCT/US2002/024886		s S. a. r. l.
(87) 国際公開番号	W02003/014185		スイス 8001 チューリッヒ タール
(87) 国際公開日	平成15年2月20日 (2003.2.20)		シュトラッセ 80
審査請求日	平成17年7月5日 (2005.7.5)		T a l s t r a s s e 80, 8001
(31) 優先権主張番号	09/927, 654	(74) 代理人	100077481
(32) 優先日	平成13年8月10日 (2001.8.10)		弁理士 谷 義一
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100088915
			弁理士 阿部 和夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体状態重合速度を速める方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

重合度が 2 ～ 4 0 であり、融点が 2 0 0 ～ 3 2 0 のポリエステルプレポリマー粒子を固体状態で重合する方法であって、

(a) 前記粒子を熱伝達媒体と接触させて、 2 0 5 ～ 2 4 0 の範囲の温度に 1 0 分以下で加熱した結果、前記粒子が 1 0 0 ～ 2 0 5 の温度範囲になる時間を最短にする工程と、

(b) 前記粒子を、少なくとも 0 . 0 5 の固体の質量に対するガスの質量の比で、熱伝達媒体としての不活性ガスの連続移動ストリームにさらすことにより、工程 (a) で加熱された前記粒子の温度を少なくとも 1 時間維持して、前記粒子の重合の進行が、結晶化の進行より優先されるようにする工程と、

(c) 工程 (b) で維持された質量比より小さい固体の質量に対する不活性ガスの質量比で、前記粒子を、熱伝達媒体としての不活性ガスの向流移動するストリームにさらす工程とを含み、

工程 (a) と工程 (b) における固体の質量に対する不活性ガスの質量の合計比が 0 . 6 以上である

ことを特徴とする方法。

【請求項 2】

前記ポリエステルプレポリマー粒子の結晶化度の体積分率が少なくとも 1 5 %、および固有粘度が少なくとも 0 . 2 0 d l / g であることを特徴とする請求項 1 記載の方法。

10

20

【請求項 3】

工程 (a) において、前記熱伝達媒体が高温の不活性ガストリームであり、前記粒子が、固体の質量に対するガスの質量の比が 4 : 1 ~ 15 : 1 の範囲で接触することを特徴とする請求項 1 記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、低分子量のポリエステル粒子の固体状態の重合に関し、特に、固体状態の処理条件下でかかる粒子の重合速度を速める方法であり、与えられた質量の粒子について重合の進行が結晶化の進行より優先される。その結果、選択したポリマー分子量に達するの
10

【背景技術】

【0002】

高粘度、すなわち、高分子量のポリエステルポリマーを固体相にて低分子量出発プレポリマー粒子の融点より低い温度で不活性ガスブランケットまたは真空中で作成することは知られている。米国特許公報 (特許文献 1) によれば、固体状態重合を実施する温度またはそれ以上の温度を用いる結晶化工程より固体状態重合が先に行われれば、固定状態重合 (SSP) 中の粘着性のために粒子が凝集する傾向を減じる、さらには排除することができる。

【0003】

米国特許公報 (特許文献 2) には、質量操作に好適なサイズ範囲の均一な結晶低分子量ポリエステル粒子を形成する方法が記載されている。約 15 % を超える結晶化度を有する、かかる粒子またはペレットは、固体状態重合のプレポリマーフィーストックとして用いると特に利点がある。粒子を形成した後 10 分以内に SSP 反応器に粒子を導入することができる。また、SSP 反応器に供給する前に無期限にペレットを保管することも可能である。

【0004】

さらに結晶化やアニーリングをせずに固定状態で直接重合することのできる均一な結晶低分子量ポリエステル粒子を生成する能力があるものの、これらの粒子の分子量を増やすために従来から公知の SSP 技術を用いるのに必要とされる一般に長い処理時間、すなわち、30 時間まで、またはそれ以上を、商業的な使用にとって最低必要なレベルまで短縮する必要がある。

【0005】

【特許文献 1】米国特許第 4,064,112 号明細書

【特許文献 2】米国特許第 5,540,868 号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

本発明は、粒子加熱、すなわち、状態調節に関して特定のパラメータを観察することにより、低分子量ポリエステルプレポリマー粒子の固体状態の処理条件下での重合速度を大幅に速めることができる、という知見に基づくものである。本発明に従って説明してある処理条件によれば、与えられた質量の粒子内で、固体状態での低分子量ポリエステルプレポリマー粒子の重合の進行を結晶化の進行より優先させる。所望の高分子量範囲に達するのに、与えられた低分子量プレポリマーについての重合反応時間が大幅に短縮される。

【課題を解決するための手段】

【0007】

本発明は、

(a) 粒子を熱伝達媒体と接触させて、前記粒子を約 205 ~ 240 の範囲の温度まで 10 分以下で加熱した結果、前記粒子が 100 ~ 205 の温度範囲になる時間を最短にする工程と、

10

20

30

40

50

(b) 前記粒子を、高温で、かつ約 0.05 しかない固体の質量に対するガスの質量の比で、不活性ガスの連続移動ストリームにさらすことにより、工程 (a) の前記粒子のために到達した温度を少なくとも 1 時間維持して、前記粒子の重合の進行が、結晶化の進行より優先されるようにする工程と、

(c) 工程 (b) で維持された質量比より小さい固体の質量に対する不活性ガスの質量比で、前記粒子を不活性ガスの向流移動するストリームにさらす工程とを含み、
工程 (a) と工程 (b) における固体の質量に対する不活性ガスの質量の合計比が 0.6 以上であることを含む固体状態で低分子量ポリエステルプレポリマーを重合する改善された方法である。

【0008】

10

本発明の好ましい実施形態において、低分子量ポリエステル粒子は、ほぼ結晶である、すなわち、約 15% を超える結晶化度含量を有しており、これは、ポリエチレンテレフタレート (PET) については、約 1.36 g/cc を超える密度に対応している。さらに、熱伝達媒体は、高温の不活性ガスのストリームであり、粒子を、工程 (a) で、固体の質量に対するガスの質量の比 4:1 ~ 15:1 で接触させて、温度を即時に上昇させて、ポリエステル粒子を 10 分未満少なくとも 205 の温度に到達させる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

本発明は、固体状態で低分子量ポリエステルプレポリマーを重合する改善された方法である。他の態様において、本発明は、固体状態で低分子量ポリエステルポリマー粒子の重合速度を速める方法である。

20

【0010】

本発明による SSP 反応器へのフィードストックを含むポリエステルポリマー粒子は、ほぼ結晶の粒子またはペレットである。本発明の一実施形態によれば、それらは、従来形成されたほぼアモルファスの非溶融ポリエステルペレットを、ほぼ周囲温度で熱衝撃処理することにより得られる、または、その教示がここに参考文献として組み込まれる米国特許公報 (特許文献 2) に記載されたプロセスに従って、ほぼアモルファスの溶融ポリエステル液滴に熱衝撃を即時に与えることにより液滴から生成することができる。熱衝撃を加える間、ポリマー液滴またはペレットを、少なくとも約 3 秒間にわたって約 $T_{\max} \sim T_{\min}$ の温度に晒す。一例を挙げると、ポリエチレンテレフタレート (PET) のペレットを作成するときは、ほぼ結晶の PET ペレットを、PET オリゴマーのほぼアモルファス (結晶含量が 10% 未満) 溶融物から少なくとも 250 の温度 T_1 で形成することができる。次に、少なくとも 3 秒間、少なくとも 80 ~ 150 までの $T_{\min} \sim$ 約 180 ~ 220 の $T_{\max}$ の範囲内の温度にある固体、好ましくは金属の表面と接触させることにより、溶融液滴を結晶化する。このようにして得られたほぼ結晶の PET ポリマーペレットまたは粒子は、約 5 ~ 約 35 の重合度、平均の見かけの結晶子サイズが 9 nm 以上、融点が 270 以下を有している。しかしながら、本発明による改善された固体状態重合方法は、ほぼ結晶の低分子量プレポリマー粒子を形成する方法に限定されない。

30

【0011】

「ほぼ結晶のポリエステル」とは本明細書で用いるとき、例えば、PET については約 1.36 g/cc を超える、一般的には 1.39 g/cc を超える密度にそれぞれ対応して、結晶化度含量が約 15% を超える、一般的には 30% を超えることを意味する。「ほぼ結晶」または「結晶」という用語は、本明細書において、当該の大半のポリエステルがそうであるように、「半結晶」と一般的に呼ばれるものも含むものとする。結晶化度の量は DSC により求めることができる。例えば、ほぼ結晶の PET の J/g で表される合計融解熱は、純粋な結晶 PET の合計融解熱として 140 J/g を用いるとき、少なくとも約 20 ~ 約 35 である。融解熱が高くなればなるほど、より結晶のポリマーであることを示す。ポリエステル材料またはペレット試料内のパーセント結晶化度は、存在する結晶子の融解熱 (J/g) を「純粋な」結晶ポリエステルの融解熱と比べることにより求めることができる。

40

50

【0012】

固体状態での重合には、プレポリマーポリエステルペレットに熱環境を与えて、不活性ガスブランケットまたは真空下でのポリマーの融点未満の高温をペレットが得られるようにする。粒子は、最低量の重合のために、十分な時間、例えば、30時間まで、またはそれ以上にわたって選択した温度内に保たなければならず、得られた粒子が実際に有用となるように、例えば、下流処理に有用な高分子量とする。

【0013】

本発明による固体状態での重合には、ペレットに特定の順序で一連の熱環境を与えて、100 ~ 205 の温度範囲で費やす時間を最低とし、ペレットが少なくとも250、好ましくは230 の最低温度を即時に達成するようにする。すなわち、100 ~ 205 の温度範囲で、ペレットが費やす時間は10分以下、好ましくは5分以下とする。それが得られると、粒子はさらに結晶化する傾向なしに重合される。すなわち、前記粒子の重合の進行が結晶化の進行より優先される。100 ~ 205 の温度範囲で粒子が費やした時間は、5 ~ 10分の範囲を超え、これに対応して、重合に必要な合計時間が長くなる。粒子は、所望の量の重合が生じるのに十分な時間にわたって熱的環境内に保持しなければならないが、固体状態での重合に必要な、実際の、すなわち、合計の時間は、結晶化度が重合より優先されて生じるときに、必要な時間にわたって実際に短縮される。

【0014】

本明細書で用いる「ペレット」および「粒子」という用語は、広範囲のサイズの、あらゆる形状または構成の、不規則または規則的な与えられたポリエステル材料の不連続な単位または塊のことを意味する。「ペレット」および/または「粒子」という用語は狭い範囲であるが、本明細書で用いる用語には、広い意味の文言の粒子およびペレットが含まれる。粒子の好ましい形態および/またはサイズは、直径0.05mm ~ 0.3mmの真球粒子、最大断面が0.1mm ~ 0.6mmの半球粒子、または直径0.05mm ~ 0.3mmおよび長さ0.1cm ~ 0.6cmの直円柱である。ペレットは、好ましくは、最も経済的で効率的な装置で生成されるため、ペレットは30kgを超える商業的な量で簡便に生成および収集することができる。ペレットは、商業的な量で、作成してすぐ同じ施設で用いたり、後の使用のために保管したり、輸送のためにパッケージングしてもよい。

【0015】

本発明に有用なこの種のポリエステルは、通常、1種類以上の二酸またはジエステル成分と、1種類以上のジオール成分とを含んでいる。本発明の方法は、大半の芳香族または脂肪族環含有（例えば、フェニルまたはシクロヘキシル含有）ポリエステルに有用である。例えば、ポリ（エチレンテレフタレート）（PET）、ポリ（エチレンナフタレート）（PEN）、ポリ（ブチレンナフタレート）（PBN）、ポリ（トリメチレンテレフタレート）（3G-T）およびポリ（トリメチレンナフタレート）（3G-N）、ポリ（シクロヘキシルテレフタレート）（PCT）等が挙げられる。通常、約25 を超えるガラス転移温度 T_g および約200 ~ 約320 の融点 T_m のポリエステルが本発明の方法に最も好適である。

【0016】

数種類の有用なポリエステルのおおよその T_g および T_m を摂氏温度で以下に挙げておく。

【0017】

	<u>Tg</u>	<u>Tm</u>
PET	70	260
PEN	120	270
PBN	82	242
3G-T	35	227

10

【 0 0 1 8 】

本発明に関するポリエステルについて好適な二酸またはジエステル成分としては、通常、4 ~ 36個の炭素原子を有するアルキルジカルボン酸、6 ~ 38個の炭素原子を有するアルキルジカルボン酸のジエステル、8 ~ 20個の炭素原子を含有するアリールジカルボン酸、10 ~ 22個の炭素原子を含有するアリールジカルボン酸のジエステル、9 ~ 22個の炭素原子を含有するアルキル置換アリールジカルボン酸または11 ~ 22個の炭素原子を含有するアルキル置換アリールジカルボン酸のジエステルが挙げられる。好ましいアルキルジカルボン酸は4 ~ 12個の炭素原子を含有している。かかるアルキルジカルボン酸の代表例としては、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸等が挙げられる。好ましいアルキルジカルボン酸のジエステルは6 ~ 12個の炭素原子を含有している。かかるアルキルジカルボン酸のジエステルの代表例はアゼライン酸である。好ましいアリールジカルボン酸は8 ~ 16個の炭素原子を含有している。アリールジカルボン酸の代表例としては、テレフタル酸、イソフタル酸およびオルトフタル酸が挙げられる。好ましいアリールジカルボン酸のジエステルは10 ~ 18個の炭素原子を含有している。アリールジカルボン酸のジエステルの代表例としては、ジエチルテレフタレート、ジエチルイソフタレート、ジエチルまたはオルトフタレート、ジメチルナフタレート、ジエチルナフタレート等が挙げられる。好ましいアルキル置換アリールジカルボン酸は、9 ~ 16個の炭素原子を含有し、好ましいアルキル置換アリールジカルボン酸のジエステルは11 ~ 15個の炭素原子を含有する。

20

【 0 0 1 9 】

本発明に用いるポリエステルのジオール成分は、2 ~ 12個の炭素原子を含有するグリコール、4 ~ 12個の炭素原子を含有するグリコールエーテルおよび構造式 $\text{HO} - (\text{AO})_n \text{H}$ (式中、Aは2 ~ 6個の炭素原子を含有するアルキレン基であり、nは2 ~ 400の整数である) を有するポリエーテルグリコールが好適に挙げられる。通常、かかるポリエーテルグリコールの分子量は約400 ~ 4000である。

30

【 0 0 2 0 】

好ましいグリコールは、通常、2 ~ 8個の炭素原子を含有し、中でも好ましいグリコールエーテルは4 ~ 8個の炭素原子を含有する。ジオール成分として用いることのできるグリコールの代表例としては、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、2,2-ジエチル-1,3-プロパンジオール、2,2-ジメチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-ブチル-1,3-プロパンジオール、2-エチル-2-イソブチル-1,3-プロパンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、2,2,4-トリメチル-1,6-ヘキサンジオール、1,3-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2,4,4-テトラメチル-1,3-シクロブタンジオール等が挙げられる。

40

【 0 0 2 1 】

本発明のポリエステルまたはオリゴマーは分岐していても分岐していなくてもよく、ホモポリマーであってもコポリマーであってもよい。

【 0 0 2 2 】

50

特に商業的に有用なものは、約 10 重量%までのモノマーにより変性されたものと定義される「変性ポリエステル」である。特に断りのない限り、「ポリエステル」という用語は、変性または未変性ポリエステルポリマーを意味する。同様に、特定のポリエステルについて言及するとき、例えば、PET は、未変性または変性 PET を意味する。モノマーとしては、ジエチレングリコール (DEG)、トリエチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸 (IPA)、2,6-ナフタレンジカルボン酸、アジピン酸およびこれらの混合物が挙げられる。ポリ(エチレンテレフタレート)について頻繁に用いられるモノマーは 0 ~ 5 重量%の IPA と 0 ~ 3 重量%の DEG を含む。

【0023】

10

本発明に有用な商業的なペレットを含むポリエステルプレポリマーまたはオリゴマーは、任意で、モノマー、オリゴマーまたはこれらの組み合わせから予備重合することができる。この任意の予備重合工程は、当業者であれば容易に理解される公知の方法および装置を用いて実施してもよい。ポリエステルの重合は業界では周知である。ポリエステルは、二酸またはジエステルを、ジオールと混合して、モノマーを生成し、このモノマーを加熱して重合することにより溶融物として形成されることが多い。低分子量ポリエステルを得る簡便な重合方法は、パイプライン反応器を用いて重合反応を実施するものである。

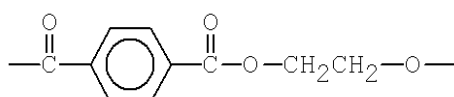
【0024】

重合を実施して、所望の程度の重合とする。通常、低分子量プレポリマーペレットを作成するのに用いるポリエステルの重合度は約 2 ~ 約 40 である。重合度 (DP) とは、ポリマー鎖中の繰り返し単位の平均数を意味するため、必ずしも整数ではない。例えば、ポリ(エチレンテレフタレート) (PET) の繰り返し単位は次のものである。

20

【0025】

【化 1】



【0026】

ポリマーの DP は、適正な基準を用いてゲル浸透クロマトグラフィーにより求めることができる。重合度は、用いるペレット形成手段および最終ペレットに予測される用途に影響される。通常、ペレット形成手段が造粒機であるときは、PET の DP は約 5 ~ 35 であるのが好ましい。造粒機は、オリフィスを備えた外側容器を含む市販の液滴形成手段である。外側容器が内側容器周囲で回転して、均一な量のポリマー溶融物を液滴とする。液滴をコンベヤーで集め、液滴が固化するのに十分な時間にわたって冷却する。

30

【0027】

重合度は、ポリエステルの分子量を表す一つのやり方に過ぎない。分子量の他の尺度は、ポリマーの固有粘度 (IV) である。例えば、DP 2 ~ 40 のポリ(エチレンテレフタレート) ポリマーの IV は、1 容積部のトリフルオロ酢酸と 3 容積部の塩化メチレンの溶液で試験したときに約 0.05 ~ 約 0.4 dl/g でなければならない。

40

【0028】

IV は以下の実施例に従って求めることができる。例えば、PET のような 0.050 g のポリエステルの清浄な乾燥した瓶に入れて秤量し、容量ピペットを用いて 10 ml の溶剤を加える。瓶を閉じ (溶剤の蒸発を防ぐために)、30 分間または PET が溶融するまで振とうする。溶液を 50 番キャノン・フェンスケ粘度計の大きな管に注いで、25 の水浴に入れて、その温度に平衡させる。上下マーク間の降下時間を三回測定する。0.4 秒以内で一致しなければならない。同様の測定を溶剤のみの粘度計で行う。IV を式 $IV = \ln [(\text{溶液時間} / \text{溶剤時間}) / 0.5]$ により計算する。

【実施例】

【0029】

50

一連の3回の実験を行って、SSP反応速度に与える結晶化度の影響を調べた。実験には、対照実験（試験1）、その対照実験よりも加熱および予備処理工程が短時間でなされる実験（試験2）、およびSSPにおける結晶化を抑制するためにモノマーを用いた実験（試験3）が含まれる。対照実験は、得られた分子量より結晶化が優先された条件下であった。特に、結晶化の速度論が反応の速度論より優先される温度範囲で制御実験を実施した。

【0030】

他の実験におけるよりも高いイソフタル酸（IPA）とジエチレングリコール（DEG）のレベルを用いて、試験3でのPETにおける結晶化を抑制した。連続SSPプロセスを用いて試験1および2を行った。したがって、試料は各処理工程から集めることができた。粒子を流動化するバッチSSPプロセスを用いて試験3を行った。従って、始めと終わりの試料のみを集めることができ試験3から分析した。

10

【0031】

3つの試験の出発材料の組成は以下の通りであった。

【0032】

【表1】

表 1

	試験 1	試験 2	試験 3
初期 IV (dl/g)	0.242	0.232	0.246
IPA (% w/w)	2.22	2.21	2.04
DEG (% w/w)	1.51	1.50	2.56
触媒の種類	アンチモン	アンチモン	アンチモン
触媒濃度(ppmw)	275	275	275
ΔH_f (J/g)	55.05	54.10	48.66

20

【0033】

各試験材料を、流動床ヒーター、第1段階の反応、第2段階の反応、および静的床または流動床冷却器のいずれかを用いるSSP（固体状態重合リアクタ）で処理した。各試験の処理条件を以下の表2に示す。

30

【0034】

【表 2】

表 2

処理条件	試験 1	試験 2	試験 3
流動床ヒーター			
ガス対固体比(質量)	10:1	8:1	-
ガス温度(°C)	240	235	-
固体出口温度(°C)	215	230	-
滞留時間(分)	5	10	-
第 1 段階反応			
ガス対固体比(質量)	0:1	19:1	-
ガス温度(°C)	-	240	-
固体出口温度(°C)	232	240	-
滞留時間(分)	72	160	-
第 2 段階反応			
ガス対固体比(質量)	1.25:1	15:1	>20:1
ガス温度(°C)	232	229	230
固体出口温度(°C)	225	230	230
滞留時間(分)	1800	720	1440

【 0 0 3 5 】

各試験についての融解熱および固有粘度および各処理工程生成物を以下に示す。

【 0 0 3 6 】

【表 3】

表 3

処理工程	試験 1	試験 2	試験 3
流動床ヒーター生成物			
IV (dl/g)	0.247	0.239	-
ΔH_f (J/g)	56.20	57.45	-
第 1 段階反応生成物			
IV (dl/g)	0.305	0.421	-
ΔH_f (J/g)	65.39	60.10	-
第 2 段階反応生成物			
IV (dl/g)	0.769	0.820	1.052
ΔH_f (J/g)	76.45	67.10	63.89

【 0 0 3 7 】

表 3 に示す通り、これらの試験における最終 IV は、生成物の融解熱とは逆に相関しており、固体ポリマーの結晶化の量の尺度である。実際、最低のフィードストック IV での試験は、最高の最終 IV まで固体状態で重合された。しかしながら、速い反応速度を得るための処理設定を用いた試験 2 は、試験 1 および 3 の 1 8 0 0 分と 1 4 4 0 分という滞留時間に比べて 7 2 0 分という合計滞留時間（第 1 段階の反応プラス第 2 段階の反応）しかなかった。

【 0 0 3 8 】

データを調べる他のやり方は、表 4 に示すように融解熱における変化当たりの IV の変化を用いることである。

【 0 0 3 9 】

【表 4】

表 4

パラメータ	試験 1	試験 2	試験 3
$\Delta IV / \Delta(\Delta H_f)$ (dl/g/J/g)	2.44×10^{-2}	4.52×10^{-2}	5.29×10^{-2}

【 0 0 4 0 】

表 4 のデータによれば、試験 2 および 3 のパラメータ $IV / (\Delta H_f)$ はそれぞれ 4.52×10^{-2} 、 5.29×10^{-2} であり、結晶化速度よりも反応速度の方が大きい。試験 1 のポリマーペレットは、結晶化が進みすぎ重合が阻止されたため、目標 IV に達しなかった。

【 0 0 4 1 】

図を参照すると、図 2 に、表 2 に記載した処理工程についての融解熱の関数として構築された IV を示す。グラフによれば、試験 1 からのポリマーは、他の 2 つの試験よりも結晶化度が高く、試験 2 は本発明の方法によってより高い反応速度が達成されたのが示されている。

【 0 0 4 2 】

図 1 を参照すると、グラフは数平均重合度 (DP_n) と温度が結晶化成長速度に与える

影響を示している。ポリマー鎖の長さが長くなるにつれて、結晶化速度が遅くなる。グラフによれば、温度が約 175 を超えて増大するにつれて、結晶化速度が大幅に減少することも明らかである。試験 2 の処理条件によって、固体温度が 225 ~ 230 の範囲に即時に移動する。これらの温度において結晶化速度は 175 の場合に比べると非常に低い。またこれらの温度において反応の固有運動速度は、非常に速い。従って、固体温度が約 230 まで即時に増大する結果となる処理条件だと、反応の進行が、結晶化の進行よりも優先される。

【0043】

試験 3 は、PET の結晶化速度を抑制するためにモノマーを用いた。高いモノマー含量ポリマーは結晶化速度が遅い。結晶化速度を抑えることにより、表 4 に示すように速い反応速度が可能である。

10

以下に、本発明の好ましい態様を示す。

1. (a) 粒子を熱伝達媒体と接触させて、前記粒子を約 205 ~ 240 の範囲の温度まで 10 分以下で加熱した結果、前記粒子が 100 ~ 205 の温度範囲になる時間を最短にする工程と、

(b) 前記粒子を、高温で、かつ少なくとも約 0.05 の固体の質量に対するガスの質量の比で、不活性ガスの連続移動ストリームにさらすことにより、工程 (a) の前記粒子のために到達した温度を少なくとも 1 時間維持して、前記粒子の重合の進行が、結晶化の進行より優先されるようにする工程と、

(c) 工程 (b) で維持された質量比より小さい固体の質量に対する不活性ガスの質量比で、前記粒子を不活性ガスの向流移動するストリームにさらす工程とを含み、工程 (a) と工程 (b) における固体の質量に対する不活性ガスの質量の合計比が 0.6 以上である

20

ことを特徴とする固体状態で低分子量ポリエステルプレポリマーを重合する方法。

2. 前記低分子量ポリエステルプレポリマー粒子の結晶化度の体積分率が少なくとも約 15 %、および固有粘度が少なくとも約 0.20 dl / gであることを特徴とする 1. に記載の方法。

3. 工程 (a) に従って前記粒子を高温で不活性ガスのストリームと接触させるのを流動床で行い、前記粒子を少なくとも 230 ~ 240 の範囲の温度まで 5 分未満で加熱し、前記粒子の温度が 5 分未満にわたって 100 ~ 220 の温度範囲にあることを特徴とする 2. に記載の方法。

30

4. 工程 (b) に導入される前記加熱粒子の前記温度を 235 ~ 240 の範囲の値に上げて維持することを特徴とする 2. に記載の方法。

5. 工程 (b) に導入される前記加熱粒子の前記温度を 235 ~ 240 の範囲の値に上げて維持することを特徴とする 3. に記載の方法。

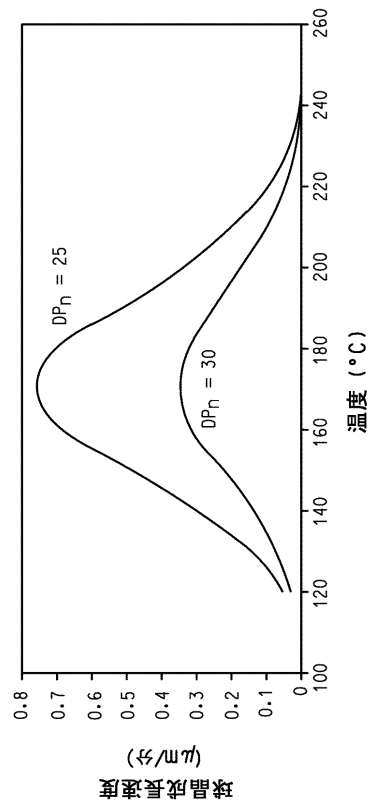
6. 前記熱伝達媒体が高温の不活性ガスストリームであり、前記粒子が、ガスの質量対固体の質量の比が 4 : 1 ~ 15 : 1 の範囲で接触することを特徴とする 1. に記載の方法。

7. 前記熱伝達媒体が高温の不活性ガスストリームであり、前記粒子が、ガスの質量対固体の質量の比が 4 : 1 ~ 15 : 1 の範囲で接触することを特徴とする 4. に記載の方法。

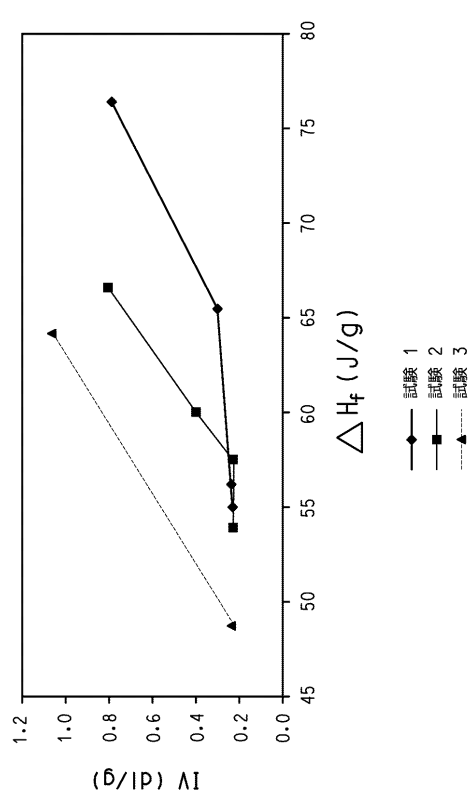
40

8. 前記熱伝達媒体が高温の不活性ガスストリームであり、前記粒子が、ガスの質量対固体の質量の比が 4 : 1 ~ 15 : 1 の範囲で接触することを特徴とする 5. に記載の方法。

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 アンドリュー ロバート ウィット

アメリカ合衆国 37122 テネシー州 マウント ジュリエット パートリッジ コート 1
803

(72)発明者 ケネス ウェーン レッヒュー

アメリカ合衆国 19348 ペンシルバニア州 ケネット スクウェア ヒッコリー ドライブ
295

審査官 藤本 保

(56)参考文献 特表2004-521982(JP,A)

特表2003-507507(JP,A)

特開平08-269175(JP,A)

特公昭47-007902(JP,B1)

特開平10-053644(JP,A)

特開昭55-131019(JP,A)

特開昭58-134118(JP,A)

(58)調査した分野(Int.Cl., DB名)

C08G63/80