

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第4678897号
(P4678897)

(45) 発行日 平成23年4月27日 (2011.4.27)

(24) 登録日 平成23年2月10日 (2011.2.10)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 63/80 (2006.01)

C O 8 G 63/80

請求項の数 8 (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-139924	(73) 特許権者	508366695
(22) 出願日	平成9年5月29日 (1997.5.29)		ユーオービー・シンコ・ソシエタ・ア・レ
(65) 公開番号	特開平10-53644		スポンサビリタ・リミタータ
(43) 公開日	平成10年2月24日 (1998.2.24)		U O P S I N C O S . r . l .
審査請求日	平成16年5月25日 (2004.5.25)		イタリア20090ミラノ、アッサゴ、パ
審査番号	不服2007-18283 (P2007-18283/J1)		ラッツォ・エ1、ストラダ1番、ヴィア
審査請求日	平成19年7月2日 (2007.7.2)		レ・ミラノフィオーリ
(31) 優先権主張番号	M196A001098	(74) 代理人	100081422
(32) 優先日	平成8年5月30日 (1996.5.30)		弁理士 田中 光雄
(33) 優先権主張国	イタリア (IT)	(74) 代理人	100101454
			弁理士 山田 卓二
		(74) 代理人	100104592
			弁理士 森住 憲一
		(74) 代理人	100083356
			弁理士 柴田 康夫

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂の改良された製造方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

0 . 1 5 ~ 0 . 3 0 d l / g の間の固有粘度 (I V) を有する芳香族ポリエステル樹脂の固体状態における連続重縮合による製造方法であって、

顆粒状の樹脂を可動床反応器に上から供給し、下から放出し、樹脂の供給とともに上流方向へおよび下流方向へ不活性ガスを循環させ、かつ、不活性ガスは、メタン当量として 1 0 p p m 未満の不純物値に達するまで有機不純物を精製した後に、反応器で再利用し、反応器の温度を 1 8 0 ~ 2 5 0 に保ち、樹脂の平均滞留時間は 1 5 ~ 4 0 時間であって、ポリマーの固有粘度を少なくとも 0 . 3 d l / g 増大させるように十分長く、

反応器を出るガスの単位時間あたり質量流量の反応器を出るポリマーの単位時間あたり質量流量に対する比 R が、0 . 1 ~ 0 . 6 の間にある方法。

【請求項 2】

比 R が 0 . 2 ~ 0 . 5 の間である請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

反応器の温度が 2 1 0 ~ 2 3 5 の間である請求項 1 または 2 に記載の方法。

【請求項 4】

不活性ガスが窒素である請求項 1、2 または 3 に記載の方法。

【請求項 5】

窒素を、ポリマーとともに下流方向へ循環させる請求項 4 に記載の方法。

【請求項 6】

10

20

ポリエステル樹脂がポリエチレンテレフタレート、イソフタル酸から誘導された単位を 1 ~ 20 % 含むコポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートからなる群から選択される請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の方法。

【請求項 7】

固体状態で重縮合反応に付した樹脂に、0.01 ~ 1 重量 % の量でテトラカルボン酸二無水物を添加する請求項 1 ~ 6 のいずれかに記載の方法。

【請求項 8】

二無水物が、ピロメリト酸二無水物である請求項 7 に記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

10

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリエステル樹脂の固体状態での重縮合のための改良された方法に関する。

【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】

芳香族ポリエステル樹脂、特にポリエチレンテレフタレート (PET)、イソフタル酸を低い割合で含有するテレフタル酸のコポリマーおよびポリブチレンテレフタレートの 3 種は、繊維分野およびフィルム分野の両方において、ならびに成型のための材料として広い用途を有する。

繊維およびフィルムにとって樹脂の固有粘度は、一般に 0.6 ~ 0.75 dl / g であり、一方、成型用材料にとって、熔融状態では重縮合によって直接得ることが困難であるより高い値が必要である。

20

【0003】

樹脂の固体状態 (SSP) で、一般に 190 ~ 230 の温度で操作する重縮合によって、固有粘度は、望ましい値 (一般に 0.75 dl / g より高い値) に達する。

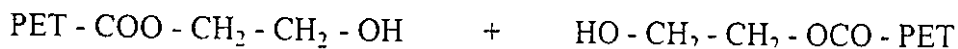
重縮合反応による生成物の除去は、同反応の開発にとって必須の要件である。

重縮合の間、種々の反応が生じる。PET の分子量を増大させる主な反応は、エチレングリコールの脱離である。

【0004】

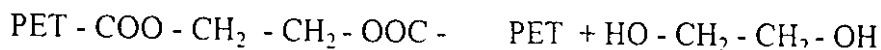
【化 1】

30



↓

↓



【0005】

40

他の反応は、末端のカルボキシル基をエステル化し、アセトアルデヒドを形成する。

上記のように、重縮合反応の副生物は、結晶化工程から出ていくポリマーの供給とともに、下流方向へまたは上流方向へガス流を通過させることによって除去される。

重縮合反応は、一般に長手方向流動床反応器で行い、ポリマーは、上から供給され、下から出てきて、不活性ガス流は、ポリマーを通過する。

【0006】

US - A - 4064112 に記載された方法では、220 ~ 260 の間の温度に加熱された強制可動結晶器中で操作して顆粒状ポリマーを少なくとも 1.390 g / cm³ に達するように十分に高い密度に結晶化し、結晶化工程で使った温度と等しい温度か、またはそれより低い温度で操作して固定床反応器中で次いで重縮合する。

50

結晶化工程において、 $1.403 \sim 1.415 \text{ g/cm}^3$ の密度に対応する結晶化度を得るために、 $230 \sim 245$ の温度で操作し、重縮合において、低いポリマー分解度と組み合わせさせた最適反応速度を得るために $230 \sim 245$ の温度で操作する。

【0007】

不活性ガス、好ましくは窒素が、重縮合工程の間に形成される副生物を除去するために利用される。ガスを、副生物の精製後、再利用する。

再利用ガス中の水含量があまりに高いと、ポリマーの加水分解反応がかなり増大する；グリコール含量が極限值を越えると、反応速度が非常に減少する。

酸素およびアセトアルデヒドの高い値は、成形物品において変色を決定づける；アセトアルデヒドの高い値は、食品分野に使用される物品に許容されない。

10

【0008】

再利用されるガスの精製のコストおよびガスの流れを維持するためのエネルギー的なコストを制限するために、反応器から出て行くガスの単位時間あたり質量流量とポリマーの単位時間あたりの質量流量の比 R は、 $0.7 : 1 \sim 3 : 1$ 、好ましくは $1 : 1 \sim 2 : 1$ の範囲である。

0.7 未満の値（例では 0.5 と 0.3 ）を使用して、US - A - 4064112 に記載の条件（ 235 の結晶化温度および 230 の重縮合温度）で操作すると、ポリマーの固有粘度は、十分に増大しない。

さらに、 0.7 未満の比を使用すると、反応器の部域における温度差が増大する。

【0009】

20

US - A - 4161578 は、固体状態での結晶化 / 重縮合方法を記載し、その方法では、 $180 \sim 235$ の温度で操作する強制循環器を有する装置内で、少なくとも 1.385 g/cm^3 の密度に対応する結晶化度を得るまで顆粒状のポリマーを結晶化し、その後、強制重縮合反応器に供給し、ポリマーを、結晶化工程に使用した温度より高い温度で加熱している。

【0010】

重縮合反応器中では、 $0.7 \sim 3.5 \text{ kg N}_2 / \text{kg PET}$ の重量による流量比で、ポリマーの供給とともに、窒素を上流方向へと循環させている。

本出願人による先の特許出願において、 0.6 未満の比 R で操作し、SSP 反応の副生物を効果的に除去することができ、その結果、このように高い反応速度が得られることが見

30

いだされた。

SSP に付されたポリエステル樹脂は、 0.6 dl/g 以上の IV 値を有する。

【0011】

同様の最終の IV 値に達するように、低い出発 IV で操作すると、有機反応副生物の生成は非常に高く、不活性ガス中のグリコールおよび他の有機生成物の濃度は、利用したガス / 固体の同様の比 R に対して、より高い。

【0012】

【課題を解決するための手段】

驚くべきことに、 $0.1 \sim 0.6$ の比 R を使用しても、固体状態で重縮合をしたポリエステル樹脂が $0.15 \sim 0.30 \text{ dl/g}$ の比較的低い固有粘度を有するときでさえ、重縮合反応副生物を効果的に除去し、したがって高反応速度を得ることが可能であることが見

40

【0013】

本発明は、 $0.15 \sim 0.30 \text{ dl/g}$ の間の固有粘度（IV）を有する芳香族ポリエステル樹脂の固体状態における連続重縮合による製造方法であって、

顆粒状の樹脂を可動床反応器に上から供給し、下から放出し、樹脂の供給とともに上流方向へおよび下流方向へ不活性ガスを循環させ、かつ、不活性ガスは、メタン当量として 10 ppm 未満の不純物値に達するまで有機不純物を精製した後に、反応器で再利用し、反応器の温度を $180 \sim 250$ に保ち、樹脂の平均滞留時間は $15 \sim 40$ 時間であって、ポリマーの固有粘度を少なくとも 0.3 dl/g 増大させるように十分長く、

50

反応器を出るガスの単位時間あたり質量流量の反応器を出るポリマーの単位時間あたり質量流量に対する比 R が、 $0.1 \sim 0.6$ の間にある方法を提供する。

これらの低い比を使用すると、ガス吹込操作においてエネルギーを多量に節約できる。使用される比 R は、好ましくは $0.2 \sim 0.5$ の間である。

【0014】

本発明の方法において、重縮合反応を、 $180 \sim 250$ 、好ましくは $210 \sim 235$ の温度で行う。SSP 反応を受けるポリマーの結晶化度は、一般に $40 \sim 50$ 重量% である。

プレポリマーは、一般に、例えば、ポリマーを孔付ヘッドに通して、水浴中に得られたポリマー滴を集めることによって得られる回転楕円状またはレンズ状の粒子の形態である。

【0015】

SSP 反応器から出てくる不活性ガス流は、不活性ガス中に存在する有機生成物の不純物を除去する精製工程を受ける。操作は、WO-A-9502446 に記載の方法に従って行う。

SSP 反応器中の平均滞留時間は、ポリマーの固有粘度を少なくとも 0.3 dl/g 増大させるように、十分に長い；一般に $15 \sim 40$ 時間である。結晶化より前の工程で溶融状態で、付加反応によってポリエステルの末端基 OH および COOH と反応できる 2 つまたはそれ以上の基を含む多官能性化合物とポリマーを混合すると、固有粘度の増加が非常に大きくなる。これらの化合物の例としては、ピロメリト酸無水物、一般に、芳香族または脂肪族テトラカルボン酸の二無水物が挙げられる。これらの化合物は、ポリマーに対して $0.01 \sim 2$ 重量% の量で使用される。

【0016】

ピロメリト酸無水物は、好ましい化合物である。これらの化合物の使用は、EP-B-422282 および US-A-5243020、US-A-5334669 および US-A-5338808 に記載されている。

本発明の方法で利用されるポリエステル樹脂は、 $\text{C}_2 \sim \text{C}_{12}$ ジオール、例えばエチレングリコール、ブチレングリコール、1,4-シクロヘキサジメチロールと、芳香族ジカルボン酸、例えばテレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸またはそれらの低級アルキルエステルのような反応性誘導体、例えばジメチルテレフタレートの重縮合生成物を含む。

【0017】

ポリエチレンテレフタレートおよびポリブチレンテレフタレートが、好ましい樹脂である。

テレフタル単位の一部を、 $0.5 \sim 20$ 重量% の量で他のジカルボン酸、例えばイソフタル酸およびナフタレンジカルボン酸から誘導された単位によって置換してよい。

【0018】

図 1 は、2 つの場合：

a) 目標 $IV = 0.8 \text{ dl/g}$ として $IV = 0.2 \text{ dl/g}$ から始める固体状態の重縮合；

b) 目標 $IV = 0.8 \text{ dl/g}$ として $IV = 0.6 \text{ dl/g}$ から始める固体状態の重縮合；

における濃度 (kg エチレングリコール / kg 窒素) とガス / 固体 (kg 窒素 / kg PET) の比 R との関係を示すグラフである。

【0019】

【実施例】

次の実施例を挙げて説明するが、本発明を限定するものではない。

本文中および実施例中に記載の固有粘度は、ASTM-4603-86 にしたがって、フェノールとテトラクロロエタンの重量比 $60/40$ の混合物 100 ml 中にポリマー 0.5 g を溶解して 25 で求めた。

10

20

30

40

50

【 0 0 2 0 】

実施例 1

結晶度 4 0 % に予め結晶化した $IV = 0.20 \text{ dl/g}$ を有する顆粒状の PET を 2 1 5 に加熱した後、固体状態で重縮合するために、 5 kg/h の質量流で可動床反応器に供給した。ガスと供給ポリマーの重量比 (R) が 0.4 を有するような単位時間あたりの質量流量で反応器に上流方向へ窒素を供給した。

ポリマーを 2 1 5 の温度で保ち、滞留時間を十分の長さに保ち、固有粘度を 0.55 dl/g で増大させた。

ポリマーの最終の IV は、 0.75 dl/g であった。

滞留時間は、3 0 時間であった。

10

【 0 0 2 1 】

実施例 2

供給して反応器内に保ったポリマーの温度を 2 2 5 にしたこと以外は、実施例 1 にしたがつて試験した。

滞留時間 3 0 時間後のポリマーの IV は、 0.88 dl/g であった。

【 0 0 2 2 】

実施例 3

イソフタル酸 2 % を含む CO PET (共 PET) を供給したこと以外は、実施例 1 にしたがつて試験した。

滞留時間 3 0 時間で得られた IV は、 0.78 dl/g であった。

20

【 0 0 2 3 】

実施例 4

2 0 3 で加熱した $IV = 0.18 \text{ dl/g}$ を有するポリブチレンテレフタレートを提供し、2 0 3 に重縮合反応器を保ったこと以外は、実施例 1 にしたがつて試験し、滞留時間 3 0 時間で $IV = 0.96 \text{ dl/g}$ が得られた。

【 0 0 2 4 】

比較例

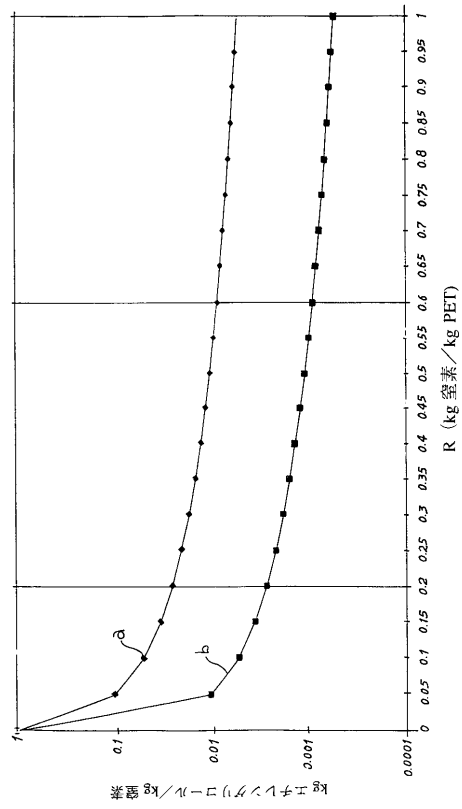
比 R を 0.05 にした以外は、実施例 1 を繰り返した。滞留時間 3 0 時間後、最終の IV は、 0.40 dl/g であった。

【図面の簡単な説明】

30

【図 1】 a) 目標 $IV = 0.8 \text{ dl/g}$ として $IV = 0.2 \text{ dl/g}$ から始める固体状態の重縮合； b) 目標 $IV = 0.8 \text{ dl/g}$ として $IV = 0.6 \text{ dl/g}$ から始める固体状態の重縮合における濃度 ($\text{kg エチレングリコール} / \text{kg 窒素}$) とガス / 固体 ($\text{kg 窒素} / \text{kg PET}$) の比 R との関係を示すグラフ。

【図 1】



フロントページの続き

(74)代理人 100156144

弁理士 落合 康

(72)発明者 フセイン・アル・ガッタ

イタリア、イ - 0 3 0 1 4 フィウヅジ (フロシノネ)、ヴィア・デッレ・ピアッジェ 1 2 番

(72)発明者 ダリオ・ジョルダーノ

イタリア、イ - 1 5 0 5 7 トルトーナ (アレッサンドリア)、コルソ・ドン・オリオーネ 8 7 番

合議体

審判長 小林 均

審判官 吉 澤 英一

審判官 大島 祥吾

(56)参考文献 特開昭 5 4 - 1 4 9 7 9 2 (J P , A)

米国特許第 4 0 6 4 1 1 2 (U S , A)

特表平 0 4 - 5 0 5 0 3 1 (J P , A)

特開昭 5 5 - 1 3 3 4 2 1 (J P , A)

特開昭 5 8 - 1 3 4 1 1 8 (J P , A)

特許第 3 1 5 0 0 5 7 (J P , B 2)

(58)調査した分野(Int.Cl. , D B 名)

C08G63/00-63/91