



添付公開書類:

— 国際調査報告 (条約第 21 条(3))

1, 4-ブタンジオールを原料に用いるポリエステルを効率良く製造するポリエステル製造装置及び方法を提供する。原料スラリー調製槽(4)、原料スラリー貯槽(6)、エステル化反応器(9)、初期縮重合反応器(11)、中間縮重合反応器(13)、最終縮重合反応器(15)を備えたポリエステル製造装置において、初期・中間・重合の各縮重合反応器の排気系に、1, 4-ブタンジオールを含む液を冷媒とする湿式コンデンサ(17, 23, 31)を設置し、さらに湿式コンデンサに接続されたホットウェル(22, 30, 38)を設置し、排気とともに飛散するプロセス飛散物を捕集し、さらにこれをホットウェルで加水分解させた後、エステル化反応工程に還流させることで、効率良くポリエステルを製造する。

明 細 書

発明の名称： ポリエステルの製造装置及び製造方法

技術分野

[0001] 本発明は、ポリエステルを製造するための装置及び方法に関する。

背景技術

[0002] 1, 4-ブタンジオールは、コハク酸又はその誘導体と縮重合させることでポリブチレンサクシネートを、テレフタル酸又はその誘導体と縮重合させることでポリブチレンテレフタレート、アジピン酸又はその誘導体並びにテレフタル酸又はその誘導体と縮重合させることでポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を製造することができるグリコールである。

[0003] ポリブチレンサクシネートを合成する方法としては、例えば、コハク酸又はその誘導体と1, 4-ブタンジオールをエステル化反応させた後、得られたエステルを高真空環境下において加熱及び攪拌を行うことでエステル交換反応（縮重合）させるという方法が知られている。エステル化反応工程では、コハク酸のカルボキシ基又はその誘導体の末端基を1, 4-ブタンジオールのヒドロキシ基と所定の温度及び圧力でエステル化反応させることで、末端にヒドロキシ基を有するオリゴマーを生成させる。縮重合反応工程では、触媒存在下において、エステル交換反応とその副生成物である1, 4-ブタンジオールの減圧脱揮により高分子化及び高粘度化を進行させる。そのために、系を高温に維持するとともに、後段に行くほど真空度が向上するような減圧条件を満足するプロセスが必要となる。その際、反応物の表層に存在する脱離成分を留去するために、機械的な攪拌を行い、副生成物の蒸発表面積、及び反応液内部から蒸発表面までの副生成物の移行速度（表面更新速度）を十分に大きくする。

[0004] ポリブチレンテレフタレート及びポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を合成する方法に関しても、同様にしてエステル化反応の後に縮重合が行われる。

[0005] 縮重合反応工程においては、エステルを減圧環境下で加熱攪拌を行うことで、エステル交換反応によりポリマー分子鎖が成長する。その際、減圧により、副生成物である 1, 4-ブタンジオールが脱揮除去され、これにより反応は進展していく。しかしながら、1, 4-ブタンジオールに同伴して低分子量オリゴマーが飛散し、排気系の配管及びコンデンサの内壁等に付着することで排気系を閉塞させ、縮重合反応器の真空度を悪化させ、エステル交換反応の進展を阻害するという問題があった。

[0006] このような問題に対し、（特許文献 1）として、縮重合反応工程の排気系に、1, 4-ブタンジオール蒸気で駆動するエゼクタ及びその下流側にコンデンサを設け、さらにコンデンサに接続されたホットウェルタンクを設けるという方法が知られている。

[0007] （特許文献 1）に記載の方法によれば、排気系のプロセス飛散物を洗い流すことが可能となる。しかしながら、1, 4-ブタンジオールの融点は 20℃であるため、例えば常温の減圧環境下では容易に凝固する。このため、適切な温度条件下でなければ、エゼクタで流入させた 1, 4-ブタンジオールが凝固し、かえって排気系の閉塞を促進する可能性がある。また、（特許文献 1）に記載の技術は、排気系に含まれる THF 等の溶媒を分離することを主目的としており、プロセス飛散物はホットウェルタンクに回収するものの再利用はされず、原料収率の改善がなされない。

先行技術文献

特許文献

[0008] 特許文献 1：特許第 3 8 1 2 5 6 4 号公報

発明の概要

発明が解決しようとする課題

[0009] 本発明は、上記問題に鑑みてなされたものであり、その目的とするところは、1, 4-ブタンジオールを原料に用いるポリブチレンサクシネート、ポリブチレンテレフタレート及びポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート

）等の脂肪族ポリエステル製造過程で発生する排気中のプロセス飛散物による排気系の閉塞を抑制し、プロセス飛散物を効率良く回収し原料として再利用することでプロセスの原料収率を向上させることである。

課題を解決するための手段

[0010] 本発明者らが鋭意検討を行った結果、排気系に、所定の温度に設定された湿式コンデンサ及びホットウェルを備えることによって上記課題を解決できることを見出し、発明を完成した。すなわち、本発明に係るポリエステルの製造装置は、1, 4-ブタンジオールのエステルを生成するためのエステル化反応器と、そのエステル化反応器に接続された縮重合反応器とを備え、縮重合反応器の排気系において、液温を20℃～100℃とした1, 4-ブタンジオールを含む冷媒を用いる湿式コンデンサと、その湿式コンデンサに接続された、液温を20℃～100℃としたホットウェルとを備えることを特徴とする。

発明の効果

[0011] 本発明のポリエステルの製造装置及び方法によれば、ポリエステルの製造過程で生成するプロセス飛散物による排気系の閉塞を抑制でき、さらに、プロセス飛散物を効率良く回収し原料として再利用することができるため、プロセスの原料収率を向上させることが可能となる。なお、上記した以外の課題、構成及び効果は、以下の実施形態の説明により明らかにされる。

図面の簡単な説明

[0012] [図1]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。
[図2]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。
[図3]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。
[図4]シャワー型湿式コンデンサを示す図である。
[図5]棚段型湿式コンデンサを示す図である。
[図6]棚段型及びシャワー型を組み合わせた湿式コンデンサを示す図である。
[図7]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。
[図8]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図9]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図10]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図11]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図12]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図13]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

[図14]本発明に係るポリエステルの製造装置の一実施形態を示す図である。

発明を実施するための形態

[0013] 以下、実施の形態に基づき本発明をより詳細に説明するが、本発明の範囲はこれに限定されるものではない。

[0014] 図1は、本発明に係るポリエステル製造装置の一例を表したものである。ここでは便宜上、この装置を用いてポリブチレンサクシネートを製造する場合について説明する。なお、ポリブチレンテレフタレートを製造する場合にも、原料としてコハク酸に代えてテレフタル酸を用いる以外は、以下の製造装置と同様の装置を用いて製造することができる。

[0015] ポリブチレンサクシネートは、図1に示すような装置を用いて製造することができる。しかし、これに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の装置によっても行うことが可能である。

[0016] 本発明に係る製造装置は主として、コハク酸供給装置1、1,4-ブタンジオール供給装置2、原料スラリー調製槽4、原料スラリー貯槽6、送液装置8、エステル化反応器9、初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13及び最終縮重合反応器15を備える。

[0017] 原料スラリー調製槽4では、コハク酸供給装置1及び1,4-ブタンジオール供給装置2からそれぞれ供給されたコハク酸及び1,4-ブタンジオールを混合することにより原料スラリーを調製する。本発明においては、コハク酸以外のジカルボン酸成分を原料スラリー調製槽4に少量供給しても良い。前記コハク酸以外のジカルボン酸成分としては、リンゴ酸等のオキシカルボン酸等が挙げられる。上記コハク酸以外のジカルボン酸成分の供給量は、コハク酸に対して0.075mol%~0.125mol%程度、好ましく

は0.1mol%程度である。供給される1,4-ブタンジオールの量は、所望するポリブチレンサクシネートの物性によっても異なるが、一般には、コハク酸1モルに対して、1.02モル～1.5モル程度、好ましくは1.03モル～1.2モル程度である。原料スラリー調製槽4では、原料スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は25℃～150℃、好ましくは50℃～100℃である。

[0018] 原料スラリー貯槽6では、原料スラリー調製槽4から供給された原料スラリーを貯留し、エステル化反応器9に供給する。原料スラリー貯槽6では、原料スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は25℃～150℃、好ましくは50℃～100℃である。原料スラリー貯槽6では、原料スラリーに含まれるコハク酸の沈降を抑制するために、エステル化反応器9に原料スラリーを送液するラインとは独立した循環ラインに設けられた送液装置8を用いて、原料スラリーをコハク酸の沈降速度以上の流速で循環させても良い。このような送液装置としては、当技術分野で通常使用する装置を用いることができる。例えば、ギアポンプ、プランジャーポンプ等が挙げられる。

[0019] エステル化反応器9では、原料スラリー貯槽6から供給された原料スラリーを所定の温度及び圧力でエステル化反応させ、コハク酸と1,4-ブタンジオールのエステルを生成させる。エステル化反応器9における反応温度は140℃～250℃、好ましくは145℃～245℃程度である。140℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、250℃を超える温度では生成したエステルが熱分解する恐れがある。圧力は、通常、常圧で行う。該エステル化反応は、エステルの酸価が30以下、好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下に達するまで実施される。また、エステル化反応は、触媒の存在下で行うことができる。触媒としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、周期律表ⅠA族、ⅡA族、ⅢA族、Ⅳ族、Ⅴ族及びⅥA族からなる群から選択される金属又は金属化合物からなる触媒を使用できる。その中でも、オクチル酸スズ等のスズ系化合物又は三酸

化アンチモン等のアンチモン系化合物を使用することが好ましい。触媒の使用量は、コハク酸に対して1000ppm～3000ppm、好ましくは1500ppm～2500ppmである。

[0020] エステル化反応器9における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器の外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で又は組み合わせて使用することができる。エステル化反応器9としては、エステル化によりポリエステルを製造する際に通常使用する反応装置を利用できる。このような反応装置として、例えば、垂直回転軸を有する攪拌翼（例えば、パドル翼、ヘリカルリボン翼等）を備えた縦型攪拌槽等が挙げられる。エステル化反応器9から排出される留出液は、エステル化反応器9上部に設置した蒸留塔16に流入させ、高沸点留分に含まれる1,4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽4等へ還流させて再使用しても良い。あるいは、図2に示すように、蒸留塔16を省略してコンデンサ41を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0021] 初期縮重合反応器11では、エステル化反応器9から供給されたエステルを所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、末端にヒドロキシ基を有するプレポリマーを生成させる。初期縮重合反応器11における反応温度は140℃～250℃、好ましくは145℃～245℃程度である。140℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、250℃を超える温度では生成したプレポリマーが熱分解する恐れがある。圧力は、通常、低圧（例えば、5Torr～200Torr程度）で行う。縮重合反応は、通常、触媒の存在下で行われる。触媒は、単独で又は2種以上の触媒を組み合わせ使用することができる。触媒としては、エステル交換反応に用いられる広範な触媒が使用可能である。例えば、該触媒として、Li、Mg、Ca、Ba、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Mn、Fe、Co、Ir、Ni、

Zn、Ge、Sn等の金属を含む金属化合物、例えば、有機酸塩、金属アルコキシド及び金属錯体（アセチルアセトナート等）等の有機金属化合物、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩及び塩化物等の無機金属化合物が例示される。これらの金属化合物の触媒の中でも、チタン化合物、特に、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタンアルコキシド等の有機チタン化合物が好ましい。これらの金属化合物触媒の使用量は、エステル100モルに対して、0.005モル～1モル程度、好ましくは0.01モル～0.3モル程度である。

[0022] 初期縮重合反応器11の加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。初期縮重合反応器11としては、縮重合によりポリエステルを製造する際に通常使用する反応装置を利用できる。このような反応装置として、例えば、垂直回転軸を有する攪拌翼（例えば、パドル翼、ヘリカルリボン翼等）を備えた縦型攪拌槽等が挙げられる。初期縮重合反応器11から排出される留出液は、湿式コンデンサ17により冷却・凝縮させた後、エステル化反応器9上部に設置した蒸留塔16に流入させ、高沸点留分に含まれる1,4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽4等へ還流させて再使用しても良い。また、留出液に含まれる水を縮重合工程で排出されるプロセス飛散物の加水分解に用いるため、蒸留塔16から排出される低沸点留分を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。あるいは、図2に示すように、蒸留塔16を省略してコンデンサ41を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0023] 中間縮重合反応器13では、初期縮重合反応器11から供給されたプレポリマーを所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、ポリブチレンサクシネー

トを生成させる。中間縮重合反応器 13 における反応温度は 235℃～245℃、好ましくは 240℃である。235℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、245℃を超える温度では生成したポリブチレンサクシネートが熱分解する恐れがある。反応時間は、0.75時間～1.25時間、好ましくは1時間で行う。圧力は、3 Torr～5 Torr、好ましくは4 Torrで行う。中間縮重合反応器 13 は、少なくとも反応器、プレポリマー供給口及びポリブチレンサクシネート排出口を有する。また、通常温度計も設置される。反応器としては特に制限されず、縦型反応器、横型反応器又はタンク型反応器を用いることができる。2つ以上の反応器を直列に配置しても構わないし、反応器を1つとしても構わない。攪拌翼としては格子翼、車輪翼、メガネ翼、ハイブリッド翼、パドル翼、タービン翼、アンカー翼、ダブルモーション翼、ヘリカルリボン翼等を使用することができる。

[0024] 反応器における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。中間縮重合反応器 13 から排出される留出液は、湿式コンデンサ 23 により冷却・凝縮させた後、エステル化反応器 9 上部に設置した蒸留塔 16 に流入させ、高沸点留分に含まれる 1, 4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽 4 等へ還流させて再使用しても良い。あるいは、蒸留塔 16 を省略してコンデンサ 41 を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0025] 最終縮重合反応器 15 では、中間縮重合反応器 13 から供給されたポリブチレンサクシネートについて所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、ポリブチレンサクシネートの分子量を増大させる。最終縮重合反応器 15 における反応温度は 245℃～255℃、好ましくは 250℃程度である。中間縮

重合反応工程における温度よりも低い、245℃以下の温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、255℃を超える温度ではポリブチレンサクシネートが熱分解する恐れがある。圧力は、0.5 Torr～1.5 Torr、好ましくは1 Torrで行う。最終縮重合反応器15は、少なくとも反応器、ポリブチレンサクシネート供給口及びポリブチレンサクシネート排出口を有する。また、通常温度計も設置される。反応器としては特に制限されず、縦型反応器、横型反応器又はタンク型反応器を用いることができる。2つ以上の反応器を直列に配置しても構わないし、反応器を1つとしても構わない。攪拌翼としては格子翼、車輪翼、メガネ翼、ハイブリッド翼、パドル翼、タービン翼、アンカー翼、ダブルモーション翼、ヘリカルリボン翼等を使用することができる。

[0026] 反応器における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。最終縮重合反応器15から排出される留出液は、湿式コンデンサ31により冷却・凝縮させた後、エステル化反応器9上部に設置した蒸留塔16に流入させ、高沸点留分に含まれる1,4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽4等へ還流させて再使用しても良い。あるいは、蒸留塔16を省略してコンデンサ41を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0027] 初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13及び最終縮重合反応器15から排出される排気には、1,4-ブタンジオール、低分子量オリゴマー、水、テトラヒドロフラン（THF）等からなるプロセス飛散物が含まれている。プロセス飛散物を含む排気は湿式コンデンサに導入される。

[0028] 初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13、及び最終縮重合反応器15の排気系には、湿式コンデンサ17、23、31がそれぞれ接続されてお

り、各反応器又は各間接熱交換器から排出される排気が導入される。本発明において湿式コンデンサとは、導通させる気体と冷媒とが直接接触するコンデンサ（凝縮器）を意味する。初期縮重合反応器 11、中間縮重合反応器 13、及び最終縮重合反応器 15 の排気には 1, 4-ブタンジオール、環状オリゴマーを含むオリゴマー、水、テトラヒドロフラン（THF）等のプロセス飛散物が含まれている。各湿式コンデンサは排気中に含まれるこれらのプロセス飛散物を捕捉し、後述するホットウェルに送って環状オリゴマーは直鎖状オリゴマーへ、高分子量のオリゴマーは低分子量のオリゴマーへと加水分解し、エステル化反応器 9 に送って原料として再利用する。図 1 の装置では、初期縮重合反応器 11、中間縮重合反応器 13、及び最終縮重合反応器 15 に湿式コンデンサが設けられているが、これに限定されるものではなく、図 3 に示すように、エステル化反応器 9 で減圧を行う場合には、エステル化反応器 9 の排気系にさらに湿式コンデンサ 42 を設けても良い。

[0029] 各湿式コンデンサにおいては、冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を用いる。冷媒としては、原料である 1, 4-ブタンジオールを用いても良いし、エステル化反応工程の排気系で回収された 1, 4-ブタンジオール及び水等を含む液を用いても良い。各湿式コンデンサは間接熱交換器 20、26、34 で温度調節された冷媒を循環させることにより、排気に含まれるプロセス飛散物を捕集・溶解する。温度調節された冷媒の温度は、1, 4-ブタンジオールの融点以上である 20℃～100℃、好ましくは 50℃～80℃程度である。

[0030] 本発明において、湿式コンデンサとしては、棚段を 1 段又は複数段設け、その上方から冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を循環・流下させて液膜を発生させ、この液膜に排気を接触させることでプロセス飛散物を溶解・捕集する棚段型、上方にシャワーノズルを設け、冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を噴霧して、この液滴に排気を接触させることでプロセス飛散物を溶解、捕集するシャワー型、棚段型とシャワー型を組み合わせ、棚段型を上部に、シャワー型を下部に配置したもの等があるが、いずれを

用いても良い。シャワー型湿式コンデンサの概略図を図4に、棚段型湿式コンデンサの概略図を図5に、棚段型とシャワー型を組み合わせた湿式コンデンサの概略図を図6に示す。図4～6における湿式コンデンサは、主に、湿式コンデンサ本体101、ガス入口配管102、非凝縮性ガス排出配管103、冷媒供給配管104、凝縮液排出配管105、冷媒供給ノズル107、冷媒シャワーノズル106、及び棚段108等を備える。

[0031] 各湿式コンデンサの下流側には湿式コンデンサから排出されたTHF、水等を捕集し液化させるコンデンサを設置しても良い。

[0032] 各湿式コンデンサには、それぞれホットウェル22、30、38が接続され、各湿式コンデンサから排出されるドレン液が導入される。ドレン液は、捕集・溶解したプロセス飛散物と冷媒である1,4-ブタンジオールを含む液とからなる。ホットウェルとしては、タンク式のものをを用いることができるが、これに限定されない。また、ホットウェル上部には、ホットウェルから蒸発した1,4-ブタンジオールを液化させホットウェルに還流させる還流冷却器を配置しても良く、ホットウェルから蒸発した水及びTHFを液化させ回収する冷却器を配置しても良い。ホットウェルは、攪拌もしくは加熱手段の少なくとも一つを備え、ドレン液中のプロセス飛散物の加水分解を促進させる。プロセス飛散物中の環状オリゴマーや高分子量オリゴマーはドレン液中に含まれる水分を消費しながら加水分解して直鎖状の低分子量オリゴマーとなり、また、水が消費されるためエステル化反応工程へ還流された場合、触媒の劣化を抑制することができる。また、ホットウェルもしくはその下流でドレン液から水を除去することができればさらに良い。ホットウェルは常圧でも良いし、水の蒸発を促進するため負圧にしても良い。ただし、真空度1 Torr以下の高真空では1,4-ブタンジオールやオリゴマーが揮発するため、好ましくは1 Torr～760 Torr、より好ましくは100 Torr～760 Torrである。ホットウェルの加熱温度は20℃～200℃、好ましくは50℃～150℃である。また、図7に示すように、各湿式コンデンサから排出されるドレン液を一つのホットウェル22に導入し

ても良い。また、ホットウエルでのプロセス飛散物の加水分解が不十分である場合には、水を適量ホットウエルに添加しても良い。あるいは、図8に示すように、ホットウエル22、30、38のそれぞれにドレン液貯槽46、48、50を接続し、ドレン液に含まれる水分を除去しても良い。ホットウエルで分解されたドレン液はエステル化反応器9へ移送される。

[0033] 1, 4-ブタンジオールを含む液を冷媒として用いた湿式コンデンサ、及びホットウエルからなる構成は、従来の1, 4-ブタンジオールで駆動するエゼクタとコンデンサの組み合わせと比較して、加水分解でドレン液に含まれる水分が消費されること、及びプロセス飛散物に含まれる、縮重合反応に寄与しにくい環状オリゴマーや高分子量オリゴマーの加水分解によって新たに低分子量オリゴマーが生じることにより、これを再利用することで原料収率を向上させることができるという利点を有する。これはプロセス全体における合成効率向上、運転経費の抑制に繋がる。また、エステル化反応工程に還流させるドレン液中の水分を低減あるいは除去することで、エステル化反応工程での触媒劣化を抑制するという長所がある。これにより触媒使用量を低減でき、ポリマーの熱安定性等の向上に寄与する。さらに、プロセス飛散物は、1, 4-ブタンジオールを含む液により洗い流されるため、湿式コンデンサ下流に設置した真空ポンプ等の装置に侵入せずそれらの装置を劣化させることもない。

[0034] 図9は、本発明に係るポリエステル製造装置の別の一例を表したものである。ここでは便宜上、この装置を用いてポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を製造する場合について説明する。

[0035] 本発明に係るポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）の製造方法は、図9に示したような装置を用いて実施することができる。しかし、これに限定されるものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で他の装置によっても行うことが可能である。

[0036] 本発明に係る装置は主として、アジピン酸供給装置52、1, 4-ブタンジオール供給装置2、原料スラリー調製槽53、原料スラリー貯槽56、送

液装置 55、第一エステル化反応器 58、テレフタル酸供給装置 60、中間スラリー調製槽 61、中間スラリー貯槽 64、送液装置 63、第二エステル化反応器 66、初期縮重合反応器 11、中間縮重合反応器 13 及び最終縮重合反応器 15 を備える。

[0037] 原料スラリー調製槽 53 では、アジピン酸供給装置 52 及び 1, 4-ブタンジオール供給装置 2 から供給されたアジピン酸及び 1, 4-ブタンジオールを混合することにより原料スラリーを調製する。本発明においては、アジピン酸以外のジカルボン酸成分を原料スラリー調製槽 53 に少量供給しても良い。前記アジピン酸以外のジカルボン酸成分としては、リンゴ酸等のオキシカルボン酸等が挙げられる。上記アジピン酸以外のジカルボン酸成分の供給量は、アジピン酸に対して 0.075 mol % ~ 0.125 mol % 程度、好ましくは 0.1 mol % 程度である。供給される 1, 4-ブタンジオールの量は、所望するポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）の物性によっても異なるが、一般には、アジピン酸及びテレフタル酸の合計 1 モルに対して、第一及び第二エステル化反応工程の合計で 1.02 モル ~ 1.5 モル程度、好ましくは 1.03 モル ~ 1.2 モル程度である。原料スラリー調製槽 53 では、原料スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は 25℃ ~ 150℃、好ましくは 50℃ ~ 100℃ である。

[0038] 原料スラリー貯槽 56 では、原料スラリー調製槽 53 から供給された原料スラリーを貯留し、第一エステル化反応器 58 に供給する。原料スラリー貯槽 56 では、原料スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は 25℃ ~ 150℃、好ましくは 50℃ ~ 100℃ である。原料スラリー貯槽 56 では、原料スラリーに含まれるアジピン酸の沈降を抑制するために、第一エステル化反応槽 58 に原料スラリーを送液するラインとは独立した循環ラインに設けられた送液装置 55 を用いて、原料スラリーをアジピン酸の沈降速度以上の流速で循環させても良い。このような送液装置としては、当技術分野で通常使用する装置を用いることができる。例えば、ギアポンプ、プランジャーポンプ等が挙げられる。

[0039] 第一エステル化反応器 58 では、原料スラリー貯槽 56 から供給された原料スラリーを所定の温度及び圧力でエステル化反応を行い、アジピン酸と 1, 4-ブタンジオールのエステルを生成させる。第一エステル化反応器 58 における反応温度は 140℃～230℃、好ましくは 145℃～225℃程度である。140℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、230℃を超える温度では生成したエステルが熱分解する恐れがある。圧力は、通常、常圧で行うが、負圧にしても良い。負圧にする場合の真空度は 1 Torr～700 Torr、好ましくは 100 Torr～700 Torr 程度である。反応器における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。

[0040] 第一エステル化反応器 58 としては、エステル化によりポリエステルを製造する際に通常使用する反応装置を利用できる。このような反応装置として、例えば、垂直回転軸を有する攪拌翼（例えば、パドル翼、ヘリカルリボン翼等）を備えた縦型攪拌槽等が挙げられる。第一エステル化反応器 58 から排出される留出液は第一エステル化反応器 58 上部に設置した蒸留塔 68 に流入させ、高沸点留分に含まれる 1, 4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽 53 等へ還流させて再使用しても良い。また、留出液に含まれる水を縮重合反応工程で排出されるプロセス飛散物の加水分解に用いるため、蒸留塔 68 から排出される低沸点留分を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。あるいは、図 10 に示すように、蒸留塔 68 を省略してコンデンサ 70 を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0041] 中間スラリー調製槽 61 ではテレフタル酸供給装置 60 及び第一エステル化反応器 58 から供給されたテレフタル酸、及びアジピン酸と 1, 4-ブタンジオールのエステルを混合することにより中間スラリーを調製する。本発

明においては、テレフタル酸以外のジカルボン酸成分を中間スラリー調製槽 61 に少量供給しても良い。前記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分としては、リンゴ酸等のオキシカルボン酸等が挙げられる。上記テレフタル酸以外のジカルボン酸成分の供給量は、テレフタル酸に対して 0.075 mol % ~ 0.125 mol % 程度、好ましくは 0.1 mol % 程度である。1,4-ブタンジオールを供給しても良く、供給される 1,4-ブタンジオールの量は、所望するポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）の物性によっても異なるが、一般には、アジピン酸及びテレフタル酸の合計 1 モルに対して、第一及び第二エステル化反応工程の合計で 1.02 モル ~ 1.5 モル程度、好ましくは 1.03 モル ~ 1.2 モル程度である。中間スラリー調製槽 61 では、中間スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は 25℃ ~ 150℃、好ましくは 50℃ ~ 100℃ である。

[0042] 中間スラリー貯槽 64 では、中間スラリー調製槽 61 から供給された中間スラリーを貯留し、第二エステル化反応器 66 に供給する。中間スラリー貯槽 64 では、中間スラリーの流動性を確保するため、槽を加熱しても良い。加熱温度は 25℃ ~ 150℃、好ましくは 50℃ ~ 100℃ である。中間スラリー貯槽 64 では、中間スラリーに含まれるテレフタル酸の沈降を抑制するために、第二エステル化反応器 66 に中間スラリーを送液するラインとは独立した循環ラインに設けられた送液装置 63 を用いて、中間スラリーをテレフタル酸の沈降速度以上の流速で循環させても良い。このような送液装置としては、当技術分野で通常使用する装置を用いることができる。例えば、ギアポンプ、プランジャーポンプ等が挙げられる。

[0043] 第二エステル化反応器 66 では、中間スラリー貯槽 64 から供給された中間スラリーを所定の温度及び圧力でエステル化反応を行い、テレフタル酸、アジピン酸と 1,4-ブタンジオールのエステルを生成させる。第二エステル化反応器 66 における反応温度は 140℃ ~ 250℃、好ましくは 145℃ ~ 245℃ 程度である。140℃ よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、250℃ を超える温度では生成したエステルが熱分解す

る恐れがある。圧力は、通常、常圧で行うが、負圧にしても良い。負圧にする場合の真空度は1 Torr～700 Torr、好ましくは100 Torr～700 Torr程度である。該エステル化反応は、エステルの酸価が30以下、好ましくは15以下、さらに好ましくは10以下に達するまで実施される。また、エステル化反応は、触媒の存在下で行うことができる。触媒としては、従来公知のものを使用することができ、例えば、周期律表ⅠA族、ⅡA族、ⅢA族、Ⅳ族、ⅤB族及びⅥA族からなる群から選択される金属又は金属化合物からなる触媒を使用できる。その中でも、オクチル酸スズ等のスズ系化合物又は三酸化アンチモン等のアンチモン系化合物を使用するのが好ましい。触媒の使用量は、アジピン酸及びテレフタル酸の合計に対して1000 ppm～3000 ppm、好ましくは1500 ppm～2500 ppmである。

[0044] 反応器における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。第二エステル化反応器66としては、エステル化によりポリエステルを製造する際に通常使用する反応装置を利用できる。このような反応装置として、例えば、垂直回転軸を有する攪拌翼（例えば、パドル翼、ヘリカルリボン翼等）を備えた縦型攪拌槽等が挙げられる。第二エステル化反応器66から排出される留出液は第二エステル化反応器66上部に設置した蒸留塔69に流入させ、高沸点留分に含まれる1,4-ブタンジオールを回収し、原料スラリー調製槽53、中間スラリー調製槽61等へ還流させて再使用しても良い。もしくは、留出液を第一エステル化反応器58上部に設置した蒸留塔68に流入させても良い。また、留出液に含まれる水を縮重合反応工程で排出されるプロセス飛散物の加水分解に用いるため、蒸留塔69から排出される低沸点留分を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。あるいは、図

10に示すように、蒸留塔69を省略してコンデンサ71を設置し、留出液を湿式コンデンサもしくはホットウェルあるいはその双方へ流入させても良い。

[0045] 初期縮重合反応器11では、第二エステル化反応器66から供給されたエステルを所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、末端にヒドロキシ基を有するプレポリマーを生成させる。初期縮重合反応器11における反応温度は140℃～250℃、好ましくは145℃～245℃程度である。140℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、250℃を超える温度では生成したプレポリマーが熱分解する恐れがある。圧力は、通常、低圧（例えば、5 Torr～200 Torr程度）で行う。縮重合反応は、通常、触媒の存在下で行われる。触媒は、単独で又は2種以上の触媒を組み合わせ使用できる。触媒としては、エステル交換反応に用いられる広範な触媒を使用できる。例えば、該触媒として、Li、Mg、Ca、Ba、La、Ce、Ti、Zr、Hf、V、Mn、Fe、Co、Ir、Ni、Zn、Ge、Sn等の金属を含む金属化合物、例えば、有機酸塩、金属アルコキシド及び金属錯体（アセチルアセトナート等）等の有機金属化合物、金属酸化物、金属水酸化物、炭酸塩、リン酸塩、硫酸塩、硝酸塩及び塩化物等の無機金属化合物が例示される。これらの金属化合物触媒の中でも、チタン化合物、特に、チタンテトラエトキシド、チタンテトライソプロポキシド、チタンテトラブトキシド等のチタンアルコキシド等の有機チタン化合物が好ましい。これらの金属化合物触媒の使用量は、エステル100モルに対して、0.005モル～1モル程度、好ましくは0.01モル～0.3モル程度である。

[0046] 初期縮重合反応器11における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。初期縮重合反応器11としては、エステル化によりポリエステルを製造する際に通常使

用する反応装置を利用できる。このような反応装置として、例えば、垂直回転軸を有する攪拌翼（例えば、パドル翼、ヘリカルリボン翼等）を備えた縦型攪拌槽等が挙げられる。

[0047] 中間縮重合反応器 13 では、初期縮重合反応器 11 から供給されたプレポリマーを所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を生成させる。中間縮重合反応器 13 における反応温度は 235℃～245℃、好ましくは 240℃である。235℃よりも低い温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、245℃を超える温度では生成したポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）が熱分解する恐れがある。反応時間は、0.75時間～1.25時間、好ましくは1時間で行う。圧力は、3 Torr～5 Torr、好ましくは4 Torrで行う。中間縮重合反応器 13 は、少なくとも反応器、プレポリマー供給口及びポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）排出口を有する。また、通常温度計も設置される。中間縮重合反応器 13 としては特に制限されず、縦型反応器、横型反応器又はタンク型反応器を用いることができる。2つ以上の反応器を直列に配置しても構わないし、反応器を1つとしても構わない。攪拌翼としては格子翼、車輪翼、メガネ翼、ハイブリッド翼、パドル翼、タービン翼、アンカー翼、ダブルモーション翼、ヘリカルリボン翼等を使用することができる。

[0048] 中間縮重合反応器 13 における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。

[0049] 最終縮重合反応器 15 では、中間縮重合反応器 13 から供給されたポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を所定の温度及び圧力で縮重合反応を行い、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）の分子量を増大させる。最終縮重合反応器 15 における反応温度は 235℃～255℃、好まし

くは240℃程度である。中間縮重合反応工程における温度よりも低い、235℃以下の温度では反応速度が遅く実用性に乏しい。また、255℃を超える温度ではポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）が熱分解する恐れがある。圧力は、0.5 Torr～1.5 Torr、好ましくは1 Torrで行う。最終縮重合反応器15は、少なくとも反応器、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）供給口及びポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）排出口を有する。また、通常温度計も設置される。反応器としては特に制限されず、縦型反応器、横型反応器又はタンク型反応器を用いることができる。2つ以上の反応器を直列に配置しても構わないし、反応器を1つとしても構わない。攪拌翼としては格子翼、車輪翼、メガネ翼、ハイブリッド翼、パドル翼、タービン翼、アンカー翼、ダブルモーション翼、ヘリカルリボン翼等を使用することができる。

[0050] 最終縮重合反応器15における加熱方法としては、当技術分野において通常用いられる方法を使用することができ、例えば、反応器外周部に熱媒のジャケットを設置し、反応器の壁面を通して伝熱により反応液を加熱する方法、又は反応器内部の伝熱管（コイル）を通して伝熱により加熱する方法等があり、これらを単独で使用しても組み合わせて使用しても良い。

[0051] 初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13及び最終縮重合反応器15から排出される排気には、1,4-ブタンジオール、低分子量オリゴマー、水、テトラヒドロフラン（THF）等からなるプロセス飛散物が含まれている。プロセス飛散物を含む排気は湿式コンデンサに導入される。

[0052] 初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13、及び最終縮重合反応器15の排気系には、湿式コンデンサ17、23、31がそれぞれ接続されており、各縮重合反応器又は各間接熱交換器から排出される排気が導入される。本発明で湿式コンデンサとは、導通させる気体と冷媒とが直接接触するコンデンサ（凝縮器）を意味する。初期縮重合反応器11、中間縮重合反応器13、及び最終縮重合反応器15の排気には1,4-ブタンジオール、環状オリゴマーを含むオリゴマー、水、テトラヒドロフラン（THF）等のプロセ

ス飛散物が含まれている。各湿式コンデンサは排気中に含まれるこれらのプロセス飛散物を捕捉し、後述するホットウェルに送って環状オリゴマーは直鎖状オリゴマーへ、高分子量のオリゴマーは低分子量のオリゴマーへと加水分解し、第二エステル化反応器 66 に送って原料として再利用する。図 10 の装置では、初期縮重合反応器 11、中間縮重合反応器 13、及び最終縮重合反応器 15 のそれぞれに湿式コンデンサが設けられているが、これに限定されるものではなく、第一エステル化反応器 58 で減圧を行う場合には、図 11 に示すように第一エステル化反応器 58 に、第二エステル化反応器 66 で減圧を行う場合には、図 12 に示すように第二エステル化反応器 66 に、その両方で減圧を行う場合には、図 13 に示すようにその両方の排気系に湿式コンデンサ 72、76 を設けても良い。

[0053] 各湿式コンデンサにおいては、冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を用いる。冷媒としては、原料である 1, 4-ブタンジオールを用いても良いし、エステル化反応工程の排気系で回収された 1, 4-ブタンジオール及び水等を含む液を用いても良い。各湿式コンデンサは間接熱交換器 20、26、34 で温度調節された冷媒を循環させることにより、排気に含まれるプロセス飛散物を捕集・溶解する。温度調節された冷媒の温度は 1, 4-ブタンジオールの融点以上である 20℃～100℃、好ましくは 50℃～90℃程度である。

[0054] 本発明において、湿式コンデンサとしては、棚段を 1 段又は複数段設け、その上方から冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を循環・流下させて液膜を発生させ、この液膜に排気を接触させることでプロセス飛散物を溶解・捕集する棚段型、上方にシャワーノズルを設け、冷媒として 1, 4-ブタンジオールを含む液を噴霧して、この液滴に排気を接触させることでプロセス飛散物を溶解、捕集するシャワー型、棚段型とシャワー型を組み合わせ、棚段型を上部に、シャワー型を下部に配置したもの等があるが、いずれを用いても良い。シャワー型湿式コンデンサの概略図を図 4 に、棚段型湿式コンデンサの概略図を図 5 に、棚段型とシャワー型を組み合わせた湿式コンデ

ンサの概略図を図6に示す。図4～6における湿式コンデンサは、主に、湿式コンデンサ本体101、ガス入口配管102、非凝縮性ガス排出配管103、冷媒供給配管104、凝縮液排出配管105、冷媒シャワーノズル106、冷媒供給ノズル107、棚段108等を備える。

[0055] 各湿式コンデンサの下流側には湿式コンデンサから排出されたTHF、水等を捕集し液化させるコンデンサを設置しても良い。

[0056] 各湿式コンデンサ17、23、31にはそれぞれホットウェル22、30、38が接続され、各湿式コンデンサから排出されるドレン液が導入される。ドレン液は、捕集・溶解したプロセス飛散物と冷媒である1,4-ブタンジオールを含む液とからなる。ホットウェルとしては、タンク式のものを用いることができるが、これに限定されない。また、ホットウェル上部には、ホットウェルから蒸発した1,4-ブタンジオールを液化させホットウェルに還流させる還流冷却器を配置しても良く、ホットウェルから蒸発した水及びTHFを液化させ回収する冷却器を配置しても良い。ホットウェルは攪拌もしくは加熱手段の少なくとも一つを備え、ドレン液中のプロセス飛散物の加水分解を促進させる。プロセス飛散物中の環状オリゴマーや高分子量オリゴマーはドレン液中に含まれる水分を消費しながら加水分解して直鎖状の低分子量オリゴマーとなり、また、水が消費されるため、エステル化反応工程へ還流された場合、触媒の劣化を抑制することができる。また、ホットウェルもしくはその下流でドレン液から水を除去することができればさらに良い。ホットウェルは常圧でも良いし、水の蒸発を促進するため負圧にしても良い。ただし、真空度1 Torr以下の高真空では1,4-ブタンジオールやオリゴマーが揮発するため、好ましくは1 Torr～760 Torr、より好ましくは100 Torr～760 Torrである。ホットウェルの加熱温度は20℃～200℃、好ましくは50℃～150℃である。ホットウェルでの滞留時間は1分～10時間、好ましくは3分～1時間である。また、図14に示すように、各湿式コンデンサ17、23、31から排出されるドレン液を一つのホットウェル38に導入しても良い。また、ホットウェルでの

プロセス飛散物の加水分解が不十分である場合には、水を適量ホットウェルに添加しても良い。ホットウェルで分解されたドレン液は第二エステル化反応器66へ移送される。

- [0057] 1, 4-ブタンジオールを含む液を冷媒として用いた湿式コンデンサ、及びホットウェルからなる構成は、従来の1, 4-ブタンジオールで駆動するエゼクタとコンデンサの組み合わせと比較して、加水分解でドレン液に含まれる水分が消費されること、及びプロセス飛散物に含まれる、縮重合反応に寄与しにくい環状オリゴマーや高分子量オリゴマーの加水分解によって新たに低分子量オリゴマーが生じることにより、これを再利用することで原料収率を向上させることができるという利点を有する。これはプロセス全体における合成効率向上、運転経費の抑制に繋がる。また、エステル化反応工程に還流させるドレン液中の水分を低減あるいは除去することで、エステル化反応工程での触媒劣化を抑制するという長所がある。これにより触媒使用量を低減でき、ポリマーの熱安定性等の向上に寄与する。さらに、プロセス飛散物は、1, 4-ブタンジオールを含む液により洗い流されるため、湿式コンデンサ下流に設置した真空ポンプ等の装置に侵入せずそれらの装置を劣化させることもない。

実施例

- [0058] (実施例1)

図1に記載の装置を用いてポリブチレンサクシネートの製造を行った。

- [0059] 原料スラリー調製槽4では、コハク酸供給装置1及び1, 4-ブタンジオール供給装置2から供給されたコハク酸及び1, 4-ブタンジオールを混合することにより原料スラリーを調製した。1, 4-ブタンジオールは、コハク酸1モルに対して1.3モル投入した。加熱温度は80℃とした。また、添加物としてリンゴ酸をコハク酸に対して0.1mol%投入した。

- [0060] 原料スラリー貯槽6では、送液装置8を用いて、原料スラリーをコハク酸の沈降速度以上の流速で循環させた。コハク酸の沈降速度0.00015 m/sに対し、原料スラリーの循環速度は、0.004 m/sとした。加熱温

度は80℃とした。

[0061] エステル化反応器9では、原料スラリー貯槽6から供給された原料スラリーを230℃でエステル化反応を行い、コハク酸と1,4-ブタンジオールのエステルを生成させた。

[0062] 初期縮重合反応器11では、エステル化反応器9から供給されたエステルに触媒としてチタンテトラブトキシドを2000ppm添加し、230℃、20Torrで縮重合させ、プレポリマーを合成した。

[0063] 中間縮重合反応器13では、初期縮重合反応器11から供給されたプレポリマーを、攪拌速度3rpm、240℃、4Torrで、1.5時間、最終縮重合反応器15では中間縮重合反応器13から供給されたポリブチレンサクシネートを攪拌速度1rpm、250℃、1Torrで縮重合させ、ポリブチレンサクシネートを合成した。

[0064] 各縮重合反応器の排気系では、湿式コンデンサの冷媒温度を80℃、ホットウエルの加熱温度を100℃、5分の滞留時間でプロセス飛散物を回収・分解してエステル化反応工程へ還流させた。

[0065] 12時間の合計縮重合反応時間で合成したポリブチレンサクシネートの重量平均分子量は140000、原料収率は75%であった。

[0066] (実施例2)

図9に記載の装置を用いてポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)の製造を行った。

原料スラリー調製槽53では、アジピン酸供給装置52及び1,4-ブタンジオール供給装置2から供給されたアジピン酸及び1,4-ブタンジオールを混合することにより原料スラリーを調製した。1,4-ブタンジオールは、アジピン酸1モルに対して1.3モル投入した。加熱温度は80℃とした。

[0067] 第一エステル化反応器58では、原料スラリー貯槽56から供給された原料スラリーを210℃でエステル化反応を行い、アジピン酸と1,4-ブタンジオールのエステルを生成させた。

[0068] 中間スラリー調製槽 61 では、テレフタル酸供給装置 60 及び第一エステル化反応器 58 から供給されたテレフタル酸及びアジピン酸と 1, 4-ブタンジオールのエステルを混合することにより中間スラリーを調製した。1, 4-ブタンジオールは、アジピン酸 1 モルに対して 1.3 モル投入した。加熱温度は 80℃とした。

[0069] 第二エステル化反応器 66 では、中間スラリー貯槽 64 から供給された中間スラリーを 240℃でエステル化反応を行い、アジピン酸及びテレフタル酸と 1, 4-ブタンジオールのエステルを生成させた。

[0070] 初期縮重合反応器 11 では、第二エステル化反応器 66 から供給されたエステルに触媒としてチタンテトラブトキシドを 2000 ppm 添加し、240℃、20 Torr で縮重合させ、プレポリマーを合成した。

[0071] 中間縮重合反応器 13 では、初期縮重合反応器 11 から供給されたプレポリマーを、攪拌速度 3 rpm、240℃、4 Torr で、1 時間、最終縮重合反応器 15 では中間縮重合反応器 13 から供給されたポリブチレンサクシネートを攪拌速度 1 rpm、240℃、1 Torr で縮重合させ、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）を合成した。

[0072] 各縮重合反応器の排気系では、湿式コンデンサの冷媒温度を 80℃、ホットウエルの加熱温度を 100℃、5 分の滞留時間でプロセス飛散物を回収・分解してエステル化反応工程へ還流させた。

2 時間の合計縮重合反応時間で合成したポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）の重量平均分子量は 130000、原料収率は 75%であった。

[0073] （比較例 1）

（特許文献 1）に記載の、1, 4-ブタンジオールで駆動するエゼクタとその下流側にコンデンサを設置した装置を用いて、実施例 1 と同様のプロセスでポリブチレンサクシネートの製造を行った。得られたポリブチレンサクシネートについて、縮重合反応時間 16.5 時間後の重量平均分子量を測定したところ 140000、原料収率は 65%であった。

[0074] (比較例 2)

(特許文献 1) に記載の、1, 4-ブタンジオールで駆動するエゼクタとその下流側にコンデンサを設置した装置を用いて、実施例 2 と同様のプロセスでポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)の製造を行った。得られたポリ(ブチレンアジペート/テレフタレート)の重量平均分子量は 130000、原料収率は 65%であった。

[0075] なお、本発明は上記した実施形態に限定されるものではなく、様々な変形例が含まれる。例えば、実施形態の構成の一部について、他の構成の追加・削除・置換をすることが可能である。

符号の説明

- [0076] 1 コハク酸供給装置
2 1, 4-ブタンジオール供給装置
3 送液装置
4 原料スラリー調製槽
5 送液装置
6 原料スラリー貯槽
7 送液装置
8 送液装置
9 エステル化反応器
10 送液装置
11 初期縮重合反応器
12 送液装置
13 中間縮重合反応器
14 送液装置
15 最終縮重合反応器
16 蒸留塔
17 湿式コンデンサ
18 コンデンサ

- 1 9 減圧装置
- 2 0 熱交換器
- 2 1 キャッチポット
- 2 2 ホットウェル
- 2 3 湿式コンデンサ
- 2 4 コンデンサ
- 2 5 減圧装置
- 2 6 熱交換器
- 2 7 熱交換器
- 2 8 送液装置
- 2 9 キャッチポット
- 3 0 ホットウェル
- 3 1 湿式コンデンサ
- 3 2 コンデンサ
- 3 3 減圧装置
- 3 4 熱交換器
- 3 5 熱交換器
- 3 6 送液装置
- 3 7 キャッチポット
- 3 8 ホットウェル
- 3 9 圧力制御装置
- 4 1 コンデンサ
- 4 6 ドレン液貯槽
- 4 7 コンデンサ
- 4 8 ドレン液貯槽
- 4 9 コンデンサ
- 5 0 ドレン液貯槽
- 5 1 コンデンサ

- 5 2 アジピン酸供給装置
- 5 3 原料スラリー調製槽
- 5 4 送液装置
- 5 5 送液装置
- 5 6 原料スラリー貯槽
- 5 7 送液装置
- 5 8 第一エステル化反応器
- 5 9 送液装置
- 6 0 テレフタル酸供給装置
- 6 1 中間スラリー調製槽
- 6 2 送液装置
- 6 3 送液装置
- 6 4 中間スラリー貯槽
- 6 5 送液装置
- 6 6 第二エステル化反応器
- 6 7 送液装置
- 6 8 蒸留塔
- 6 9 蒸留塔
- 7 0 コンデンサ
- 7 1 コンデンサ
- 7 2 湿式コンデンサ
- 7 3 減圧装置
- 7 4 熱交換器
- 7 5 キャッチポット
- 7 6 湿式コンデンサ
- 7 7 減圧装置
- 7 8 熱交換器
- 7 9 キャッチポット

1 0 1 湿式コンデンサ本体

1 0 2 ガス入口配管

1 0 3 非凝縮性ガス排出配管

1 0 4 冷媒供給配管

1 0 5 凝縮液排出配管

1 0 6 冷媒シャワーノズル

1 0 7 冷媒供給ノズル

1 0 8 棚段

A A アジピン酸

B D 1, 4-ブタンジオール

C A T 触媒

D S T 留出液

E S T エステル

H B F 高沸点留分

L B F 低沸点留分

M モータ

P B A T ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）

P P プレポリマー

P S ポリブチレンサクシネート

R S 原料スラリー

S A コハク酸

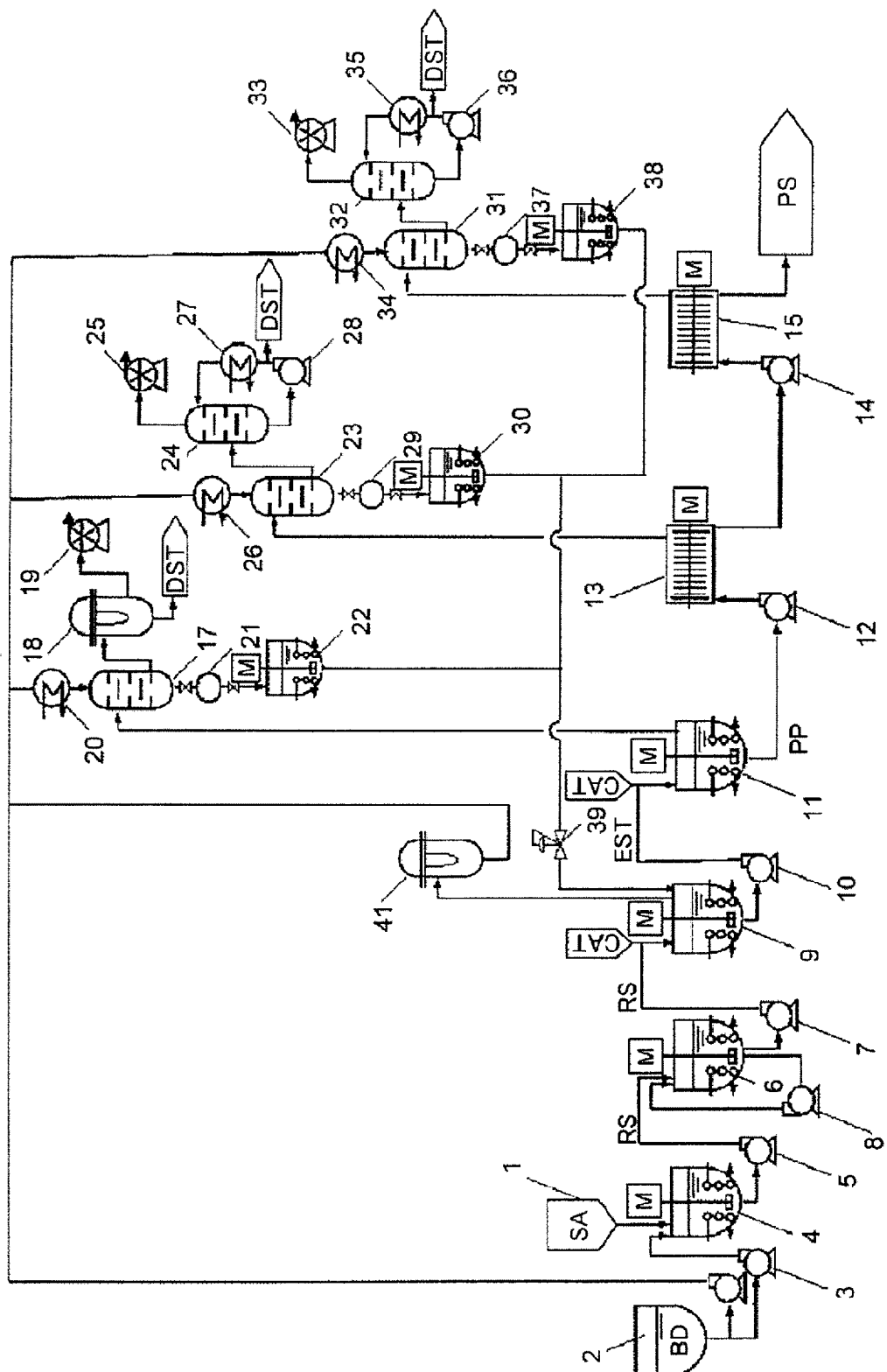
T A テレフタル酸

請求の範囲

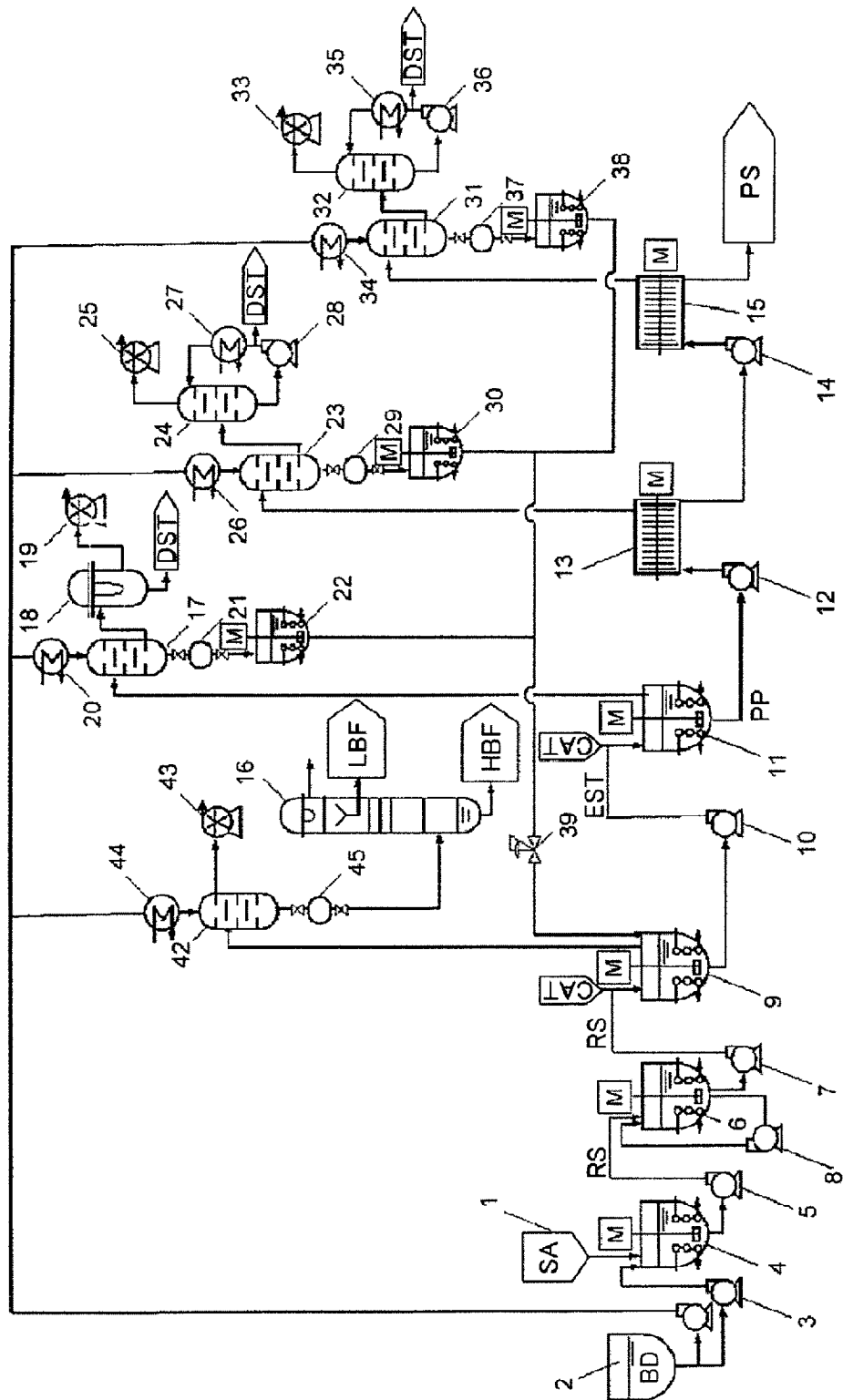
- [請求項1] 1, 4-ブタンジオールを原料とするポリエステル製造装置であって、1, 4-ブタンジオールのエステルを生成するためのエステル化反応器と、前記エステル化反応器に接続された縮重合反応器とを備え、前記縮重合反応器の排気系において、液温を20℃～100℃とした1, 4-ブタンジオールを含む冷媒を用いる湿式コンデンサと、前記湿式コンデンサに接続された、液温を20℃～100℃としたホットウェルとを備える前記ポリエステルの製造装置。
- [請求項2] 前記ホットウェルが前記エステル化反応器に接続されている、請求項1に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項3] 前記ホットウェルと前記エステル化反応器とを接続するための、保温された配管を備える、請求項2に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項4] 前記湿式コンデンサに導入する冷媒が加熱される、請求項1に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項5] ポリエステルが、ポリブチレンサクシネートである、請求項1に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項6] ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレートである、請求項1に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項7] ポリエステルが、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）である、請求項1に記載のポリエステルの製造装置。
- [請求項8] 1, 4-ブタンジオールを原料としてポリエステルの製造する方法であって、1, 4-ブタンジオールのエステルを生成するエステル化反応工程と、生成したエステルの縮重合を行う縮重合反応工程とを含み、前記縮重合反応工程を経て得られる排気を、液温を20℃～100℃とした1, 4-ブタンジオールを含む冷媒を用いる湿式コンデンサ、及び前記湿式コンデンサに接続された、液温を20℃～100℃としたホットウェルに導入し、排気中のプロセス飛散物の加水分解を行う前記ポリエステルの製造方法。

- [請求項9] 前記ホットウェルにおいて加水分解された排気中のプロセス飛散物が、前記エステル化反応工程に送られて原料として再利用される、請求項8に記載のポリエステル製造方法。
- [請求項10] 前記加水分解された排気中のプロセス飛散物が、保温された配管を通じて前記エステル化反応工程に送られる、請求項9に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項11] 保温される温度が20℃～100℃である、請求項10に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項12] 前記湿式コンデンサに導入される冷媒が加熱される、請求項8に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項13] ポリエステルが、ポリブチレンサクシネートである、請求項8に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項14] ポリエステルが、ポリブチレンテレフタレートである、請求項8に記載のポリエステルの製造方法。
- [請求項15] ポリエステルが、ポリ（ブチレンアジペート／テレフタレート）である、請求項8に記載のポリエステルの製造方法。

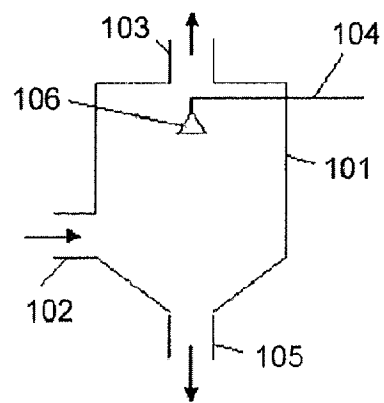
[図2]



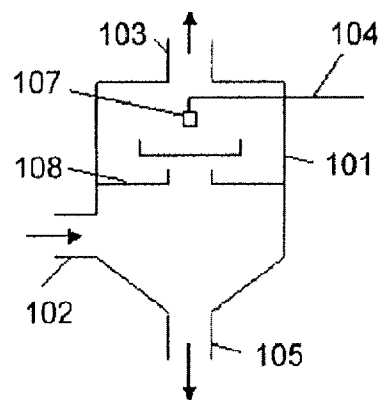
[図3]



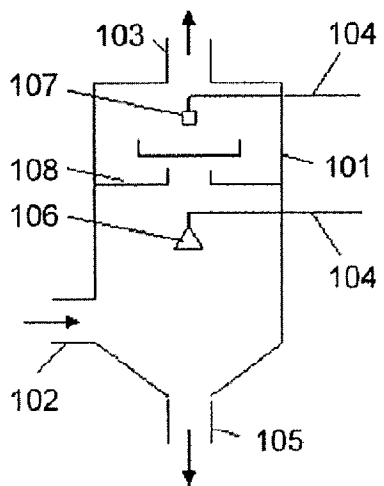
[図4]



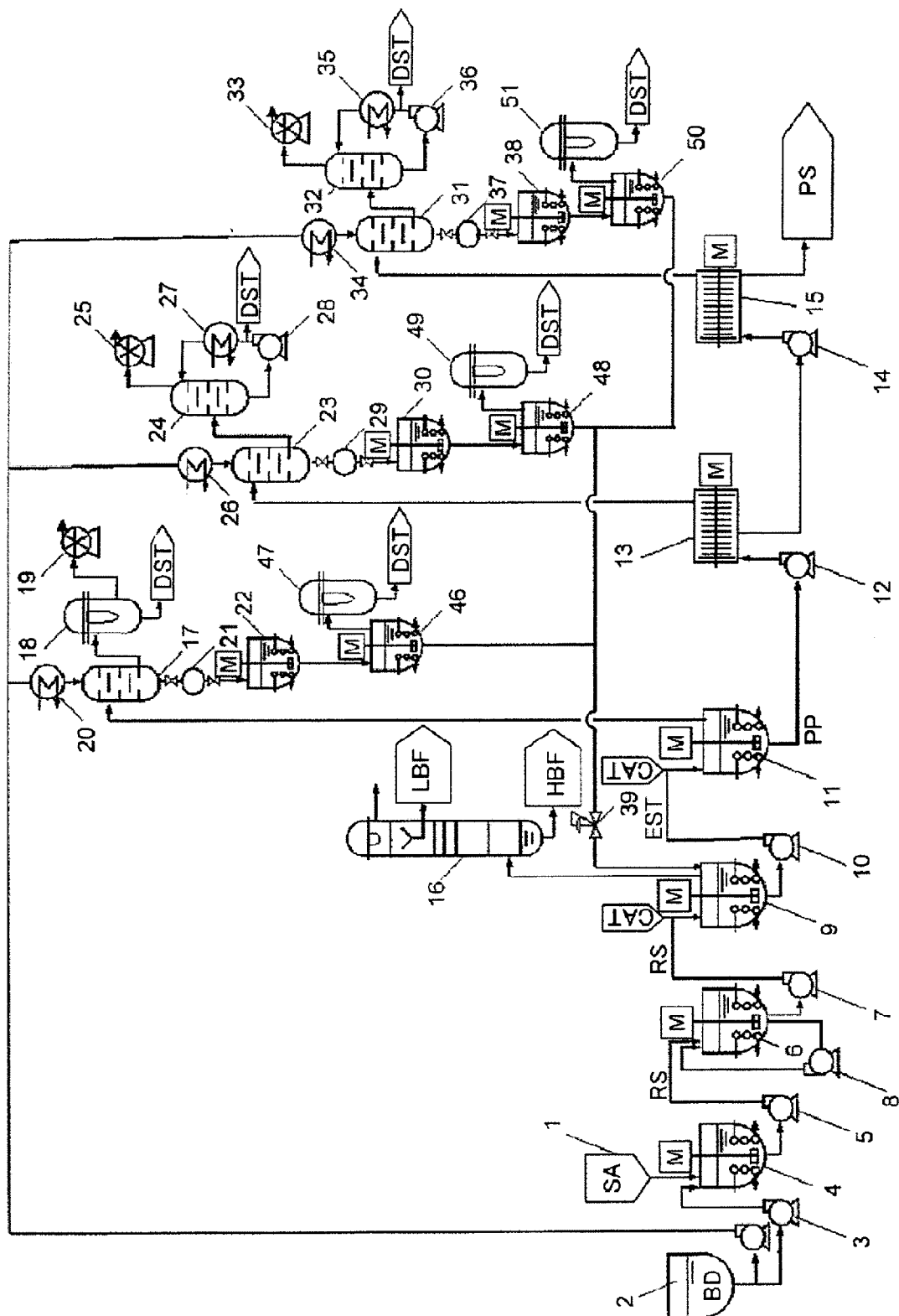
[図5]



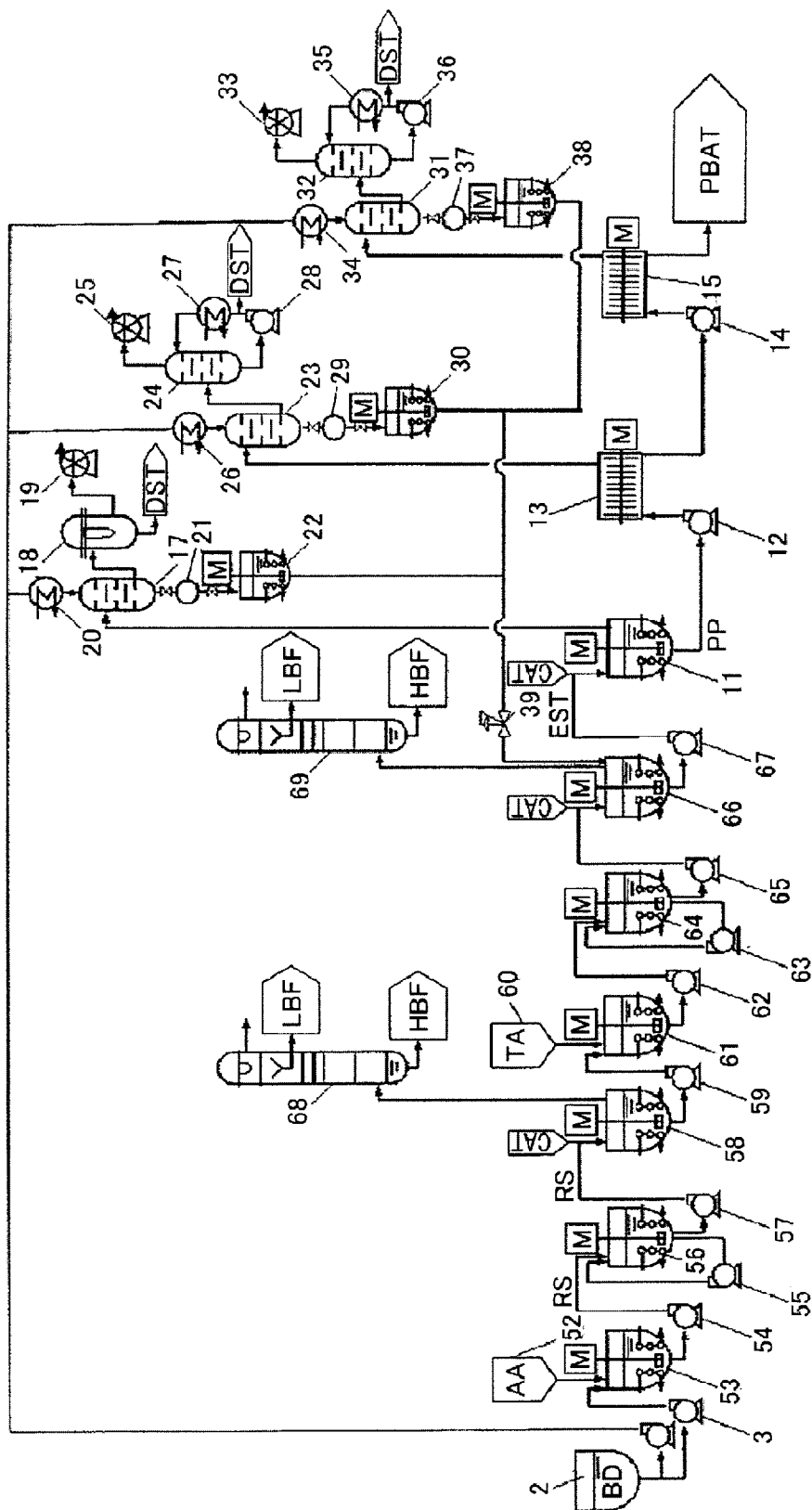
[図6]



[図8]



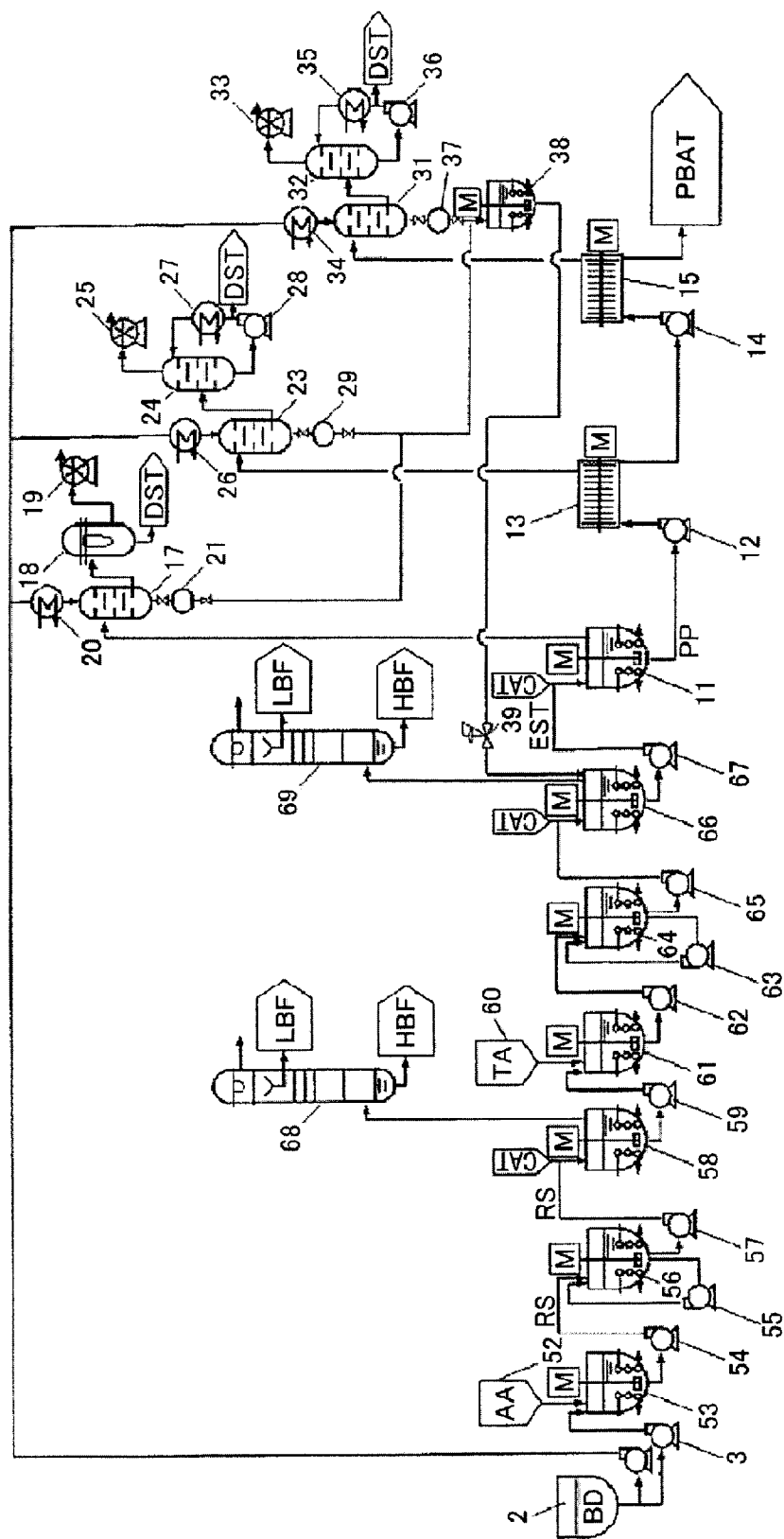
[図9]



The diagram illustrates a complex water supply system for a building, organized into three main vertical sections. The leftmost section contains two large vertical tanks, labeled 70 and 71, which serve as primary water storage. The middle section features a series of pumps and control valves, numbered 3 through 30, arranged in a vertical column. These pumps are connected to a network of pipes and smaller storage tanks. The rightmost section shows a series of smaller tanks and pumps, numbered 31 through 71, which are connected to the main system. The system is designed to provide water to various parts of the building, including a bathroom (BD) at the bottom left, a kitchen (K) at the bottom center, and a living area (LA) at the bottom right. The diagram also includes a legend at the bottom right, identifying symbols for pumps (P), tanks (T), and pipes (P).

The diagram illustrates a complex chemical process for producing PBAT. The process begins with a feed stream (2) entering a reactor (BD). The output of the reactor is pumped (3) through a series of heat exchangers (3, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67) and pumps (11, 12, 13, 14, 15) to a reactor (PBAT). The process also includes several distillation columns (17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39) and pumps (1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39). The process is controlled by a central control system (CC) which manages the flow of materials between the various units. The final product is PBAT, which is then pumped (14) to a storage tank (15).

[図14]



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080072

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08G63/78(2006.01) i, C08G63/12(2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C08G63/00-63/91

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2014
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2014	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2014

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2010-254812 A (Hitachi Plant Technologies, Ltd.),	1, 2, 5-9, 13-15
Y	11 November 2010 (11.11.2010), claims; paragraphs [0010], [0028], [0040] to [0042]; examples; fig. 4 & WO 2010/123095 A1 & KR 10-2012-0014243 A & CN 102414247 A	3, 4, 10-12
X	JP 2010-132828 A (Hitachi Plant Technologies, Ltd.),	1, 2, 5-9, 13-15
Y	17 June 2010 (17.06.2010), claims; paragraphs [0024] to [0029], [0038] to [0040], [0055], [0059] to [0060]; examples; fig. 1, 3 (Family: none)	3, 4, 10-12

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 January, 2014 (15.01.14)

Date of mailing of the international search report
28 January, 2014 (28.01.14)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2013/080072

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 51-61596 A (Toyobo Co., Ltd.), 28 May 1976 (28.05.1976), claims; page 4, upper right column, lines 10 to 16 (Family: none)	3, 4, 10-12
A	JP 2010-70710 A (Hitachi Plant Technologies, Ltd.), 02 April 2010 (02.04.2010), paragraph [0052] & EP 2172506 A2 & US 2010/076165 A1	1-15
A	JP 2004-131721 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 30 April 2004 (30.04.2004), claims; paragraph [0020] (Family: none)	1-15
A	JP 51-28197 A (Mitsubishi Chemical Industries Ltd.), 09 March 1976 (09.03.1976), claims; page 3, upper left column, lines 1 to 9 & US 4239882 A & GB 1464485 A & DE 2539249 A1	1-15
A	JP 2004-169013 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 17 June 2004 (17.06.2004), claims; paragraphs [0045] to [0054] (Family: none)	1-15

A. 発明の属する分野の分類（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/78(2006.01)i, C08G63/12(2006.01)i

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料（国際特許分類（I P C））

Int.Cl. C08G63/00-63/91

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1 9 2 2 - 1 9 9 6 年
日本国公開実用新案公報	1 9 7 1 - 2 0 1 4 年
日本国実用新案登録公報	1 9 9 6 - 2 0 1 4 年
日本国登録実用新案公報	1 9 9 4 - 2 0 1 4 年

国際調査で使用した電子データベース（データベースの名称、調査に使用した用語）

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
X	JP 2010-254812 A（株式会社日立プラントテクノロジー） 2010.11.11, 特許請求の範囲, [0010], [0028], [0040]-[0042], 実施	1, 2, 5-9, 13-15
Y	例, 図 4 & WO 2010/123095 A1 & KR 10-2012-0014243 A & CN 102414247 A	3, 4, 10-12
X	JP 2010-132828 A（株式会社日立プラントテクノロジー） 2010.06.17, 特許請求の範囲, [0024]-[0029], [0038]-[0040],	1, 2, 5-9, 13-15
Y	[0055], [0059]-[0060], 実施例, 図 1, 図 3 (ファミリーなし)	3, 4, 10-12

☒ C 欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献（理由を付す）
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の 1 以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

1 5 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査報告の発送日

2 8 . 0 1 . 2 0 1 4

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁（I S A / J P）
郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5
東京都千代田区霞が関三丁目 4 番 3 号

特許庁審査官（権限のある職員）

藤本 保

4 J

9 5 5 2

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 7

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求項の番号
Y	JP 51-61596 A (東洋紡績株式会社) 1976. 05. 28, 特許請求の範囲, 第 4 頁右上欄 10-16 行 (ファミリーなし)	3, 4, 10-12
A	JP 2010-70710 A (株式会社日立プラントテクノロジー) 2010. 04. 02, [0052] & EP 2172506 A2 & US 2010/076165 A1	1-15
A	JP 2004-131721 A (三菱化学株式会社) 2004. 04. 30, 特許請求の範 囲, [0020] (ファミリーなし)	1-15
A	JP 51-28197 A (三菱化成工業株式会社) 1976. 03. 09, 特許請求の範 囲, 第 3 頁左上欄 1-9 行 & US 4239882 A & GB 1464485 A & DE 2539249 A1	1-15
A	JP 2004-169013 A (三菱化学株式会社) 2004. 06. 17, 特許請求の範 囲, [0045]-[0054] (ファミリーなし)	1-15