

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 特 許 公 報(B2)

(11) 特許番号

特許第4663115号
(P4663115)

(45) 発行日 平成23年3月30日(2011.3.30)

(24) 登録日 平成23年1月14日(2011.1.14)

(51) Int.Cl.

F I

C O 8 G 63/88

(2006.01)

C O 8 G 63/88

請求項の数 7 (全 11 頁)

(21) 出願番号	特願2000-558152 (P2000-558152)	(73) 特許権者	000003001
(86) (22) 出願日	平成11年6月29日 (1999.6.29)		帝人株式会社
(65) 公表番号	特表2002-519490 (P2002-519490A)		大阪府大阪市中央区南本町 1 丁目 6 番 7 号
(43) 公表日	平成14年7月2日 (2002.7.2)	(74) 代理人	100140109
(86) 国際出願番号	PCT/EP1999/004699		弁理士 小野 新次郎
(87) 国際公開番号	W02000/001754	(74) 代理人	100089705
(87) 国際公開日	平成12年1月13日 (2000.1.13)		弁理士 社本 一夫
審査請求日	平成18年3月23日 (2006.3.23)	(74) 代理人	100075270
(31) 優先権主張番号	60/091, 671		弁理士 小林 泰
(32) 優先日	平成10年7月2日 (1998.7.2)	(74) 代理人	100080137
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 千葉 昭男
		(74) 代理人	100096013
			弁理士 富田 博行
		(74) 代理人	100104374
			弁理士 野矢 宏彰

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】揮発分除去工程なしで、ポリエチレンナフタレートを結晶化する方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

揮発分除去工程なしで、ポリエチレンナフタレートコポリマーを結晶化する方法であって、

a) 少なくとも 60 モル%の 2, 6 - ナフタレンジカルボン酸を含むカルボン酸を、

ポリオールであって、ポリオールの全モル数を基準として、少なくとも 80 モル%のエチレングリコール及び 3 以上の炭素原子を有するポリオールであるジエチレングリコール 2 ~ 20 モル%を含むポリオールと共重合して、60 : 40 のフェノール : テトラクロロエタン溶媒系中で 30 の温度及び 0.4 g / d L の濃度で測定した極限粘度数が 0.4 ~ 0.7 d L / g の範囲である、複数個の非晶質 P E N コポリマーペレットを形成すること、及び

b) 続いて、少なくとも 10 / 分の平均速度で、該複数個のペレットを 160 ~ 220 の範囲内で加熱することによって該複数個のペレットを結晶化して凝塊を含まない複数個の結晶化ペレットを形成することから成る、前記の方法。

【請求項 2】

2, 6 - ナフタレンジカルボン酸の量が少なくとも 80 モル%である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 3】

3 以上の炭素原子を有するポリオールの量が 3 から 10 モル%である、請求項 2 に記載

10

20

の方法。

【請求項 4】

工程 b) の直前の該複数個のペレット中の揮発分含量が 0.1 ~ 0.7 % である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 5】

該複数個のペレットが少なくとも 15 / 分の平均速度で加熱される、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 6】

コポリマーの極限粘度数 I V が結晶化前に 60 : 40 のフェノール：テトラクロロエタン溶媒系中で 30 の温度及び 0.4 g / d L の濃度で測定した 0.4 ~ 0.5 d L / g の範囲である、請求項 1 に記載の方法。

【請求項 7】

結晶化しつつある該複数個のペレットが続いて固体状態重合される、請求項 1 から 6 のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

発明の分野

本発明は、揮発分除去工程なしで、ポリエチレンナフタレートコポリマーを結晶化する方法に関する。

【0002】

発明の背景

高分子量ポリエステルは通常、同じ組成の低分子量ポリエステルから固体状態重合によって製造される。そのような固体状態重合において使用される低分子量ポリエステルは一般に通常の熔融重合によって製造される。固体状態重合は一般に、重合相中の高分子量の超高粘度の熔融ポリマーの操作が除去される点で有利であると考えられる。熱分解も重合の固体重合部分中において本質的に避けられる。

【0003】

固体状態重合において利用される低分子量のポリエステルは一般に、ペレットまたはチップの形態である。そのようなペレットは大きさにおいて大きく変化するが、一般に、ポリエステルのペレットの大きさが小さい程、固体状態重合が進むのが速い。固体状態重合の非常に速い速度は、多孔質のビルの形態のポリエステルを利用することによって達成される。

【0004】

熔融相重合によって製造される、ポリエチレンテレフタレート (PET) 及びポリエチレンナフタレート (PEN) を含む、ほとんどの熱可塑性ポリエステルは、性質において殆ど完全に非晶質である。熔融重合によって製造されるそのような非晶質ポリエステルは通常、その粘着温度を上げるために、固体状態重合の前に非晶質状態から結晶状態に転化される。このことは、固体状態重合の間にペレットまたはチップが固体塊として互いに粘着するのを防止するために行なわれる。

【0005】

非晶質のポリエステルが周囲温度から、そのガラス転移温度 (Tg) より高い温度に、加熱されるとき、それは軟化し、そして結晶化し始める前に粘着性になる。非晶質ポリエステルの粘着温度は通常その Tg よりも約 20 高い。ポリエステルの結晶化速度は、その温度がさらにその粘着温度よりも約 30 上に上昇するまで、実用には十分には速くない。最大結晶化速度を達成するために、ポリエステルの温度はさらに高く上げなければならない。例えば、PET は 74 の Tg 及び約 95 の粘着温度を有する。PET の結晶化速度は、温度が 125 よりも上に上がるまではむしろ遅く、実際には PET は通常、150 ~ 190 の温度で結晶化する。

【0006】

PEN は繊維及び包装用途のために有望な性質を有する。PEN は約 118 の Tg 及び

10

20

30

40

50

268 の結晶融点 T_m を有する。これは 180 ~ 220 の間の結晶ピークを示す。その粘着温度は、非晶質状態にあるときに約 140 である。通常の知識によると、PEN について、最良の結晶温度は約 180 ~ 220 である。

【0007】

結晶化工程の間、PEN ポリエステルは粘着性段階を経験する。これは、ポリエステルの温度が粘着（軟化）温度を越える、そしてポリエステルが十分に結晶化されるまで起こる。PEN ポリエステルペレットがその粘着温度からその結晶温度へ上がるときに凝集及び塊になる効果を軽減するために、ポリエステルの連続結晶化のための商業規模の結晶化装置は、激しい攪拌を与える手段を装備している。バッチ法において、可変速度、可変温度回転容器が使用できる。PET ポリエステルポリマーに関して、2 種の連続結晶化装置、すなわち攪拌容器及び流動床が広く使用されている。

10

【0008】

現在まで、粒状ポリエステル、特に PET の連続結晶化法において、ポリエステルペレットは周囲温度で、いかなる前処理もなしに結晶化装置に直接装填される。連続法において使用される結晶化装置内の熱移動媒体は一般に熱空気、熱窒素、または熱油であり、ポリエステルペレットを迅速な温度上昇に暴露し、そして一定の結晶化温度を維持する。適切な操作条件下では、PET ポリエステルペレットは塊とならず、あるいは凝集せずに結晶化できる。

【0009】

しかし、PET ペレットと似ず、PEN ペレットが、結晶化温度に向かう温度上昇速度が迅速に上がる結晶化条件に暴露されたとき、ペレットはそれらが結晶化温度付近に加熱されるときに突然で速い膨張を受けることによって「ポップコーン」となる。ペレットの膨らんだ皮は非常に粘着性で、そして激しい攪拌にも関わらず数秒のうちにペレットは大きな塊へと固く凝集する。このポップコーン化現象は、これらの慣用の PET 結晶化法（ここでは結晶化装置内の温度上昇速度が高い）が大規模な商業生産において PEN ポリエステルを結晶化しようと望んでいる者にとって適切ではないことを示す。

20

【0010】

結晶化の際の加熱の間の PEN ペレットの突然の膨張は、ペレット内の揮発性物質（例えば水）の全内部蒸気圧が、温度が PEN ペレットの軟化点に到達したときに周囲圧を越えることによる。一旦、ペレットが軟化すると、ペレット内の加圧された揮発性物質は逃げることであり、そして PEN ペレットから拡散することができる。PEN の軟化点はペレット内に捕捉されている水分の沸点より高いので、ペレット内の揮発分の蒸気圧力の蓄積は周囲圧を越えるが、ペレットの形態、構造、及び / または遮断性は不変である。軟化ペレットを通過する拡散のような逃げ道が無いと、揮発した物質は、それがペレットが変形するのに十分に柔らかい点に達したときにペレットを膨らます。

30

【0011】

PET の T_g 及び軟化点は一般に水の沸点よりも低いので、ポップコーン化効果は PET ペレット内では観察されない。したがって、ペレット内の内部水分の蒸気圧は、蓄積されそして周囲圧を越えるための変化を有しない。PET ペレットはペレット内の水分の蒸気圧が周囲圧を越える前に軟化するので、水分は温度が水の沸点に達したときに軟化したペレットから逃げる（拡散する）ことができる。

40

【0012】

結晶化のための加熱時の PEN ペレットの突然の膨張は米国特許第 4963644 号に開示されている。この特許によると、PEN ペレットの結晶化中の突然の膨張の原因は、PEN ペレットを DTA スキャンにかけることによって調査された。その DTA サーモグラムは、結晶化の発熱の開始付近の吸熱を示した。この吸熱は、突然の蒸気化及び / または PEN がその結晶化温度付近で軟化したときのペレットの内部に捕捉された揮発分の放出から生じるものと考えられ、この全内部蒸気圧は周囲圧を越える。この現象は、PEN ペレットが 180 ~ 220 の標準結晶化温度に暴露されたときの PEN ペレットの突然の膨張を説明する。

50

【 0 0 1 3 】

P E Nペレットの内側に捕捉された揮発性物質は、多数の異なる源、例えば溶融重合中に過程に入った不純物または溶融重合中に生成した副生物の形成から生じる。P E Nポリマーのメルトが溶融重合中に保持される温度がP E Tが溶融重合中に保持される温度よりも高いので、P E Nメルトポリマー中につくられる副生物の数及び量はP E T溶融重合におけるよりも多い。P E Nの劣化は水、エチレングリコール、アセトアルデヒド等を生じ得る。P E Nの非常に高いメルト粘度によって、これらの副生物をペレット化中に除くことは困難である。さらに、P E Nはしばしば、窒素圧下でペレット化される。この場合、窒素はペレット内に捕捉され得る。一方、P E Tはより少ない副生物を生成し、そのメルト状態はより安定であり、そしてそのメルト粘度はP E Tのものよりも低い。P E T中でつくられる副生物の量は比較的少なく、そしてペレット化中により容易に除去される。したがって、結晶化中に膨張及び粘着の問題を起こす揮発性物質はP E Tペレット内にほとんど捕捉されない。

10

【 0 0 1 4 】

結晶化中のP E Nペレットの膨張及び粘着の問題に対する米国特許第4 9 6 3 6 4 4号に提案された解決法は、結晶化工程より前に、その粘着温度未満の温度でペレットの内側に捕捉された揮発分をゆっくりと除去するというものである。この方法は、結晶化工程の前の揮発物質除去工程を含む。この特許は、(1) 非晶質ポリエチレンナフタレートの揮発分を除去するために真空下、または不活性ガス流の存在下で8 0 ~ 1 4 0 の範囲内の温度に非晶質ポリエチレンナフタレートを加熱する工程、及び(2) 続いて、攪拌しながら、1 5 0 ~ 2 6 0 の範囲内の温度に、揮発分を除去したポリエチレンナフタレートを加熱して、結晶化ポリエチレンナフタレートを製造する工程を含む。

20

【 0 0 1 5 】

処理速度を改善することの観点において、ペレットが互いにかたまりあって大きな塊になる傾向を減じる利点を犠牲にすることなく、P E Nペレットをゆっくりとした揮発分除去工程に暴露する必要を避ける方法を発見することが望ましい。我々は、ポップコーン化効果を経験することなく、流動化または攪拌床の結晶化装置のような結晶化装置内のP E Nペレットへの迅速な加熱に匹敵する、結晶化工程における加熱段階中のP E Tペレットの迅速な加熱を望む。

【 0 0 1 6 】

発明の概要

本発明は、揮発分除去工程なしで、ポリエチレンナフタレートコポリマーを結晶化する方法であって、

a) 少なくとも6 0 モル%の2 , 6 - ナフタレンジカルボン酸を含むカルボン酸を、ポリオールであって、ポリオールの全モル数を基準として、少なくとも8 0 モル%のエチレングリコール及び3 以上の炭素原子を有するポリオール2 ~ 2 0 モル%を含むポリオールと共重合して、複数個のP E Nコポリマーペレットを形成する工程、及び

b) 続いて、少なくとも1 0 / 分の平均速度で、該複数個のペレットを少なくともその粘着温度へ加熱することを含む、該複数個のペレットを結晶化して凝塊を含まない複数個の結晶化ペレットを形成する工程

40

を含む、前記の方法を提供する。

【 0 0 1 7 】

本発明の他の態様において、結晶化しつつある複数個のペレットが続いて固体状態重合される方法が提供される。

本発明の方法は、不活性ガスの流れをペレットの粘着点未満の温度で揮発分を除去するのに有効な時間、ペレット上を通過させなければならないか、またはペレットが真空中に暴露される米国特許第4 9 6 3 6 4 4号に記述される揮発分除去工程を実施する必要を避ける。

【 0 0 1 8 】

発明の詳細な説明

50

2, 7 - ナフタレンジカルボン酸、ジエチレングリコール、1, 4 - シクロヘキサジメタノール、イソフタル酸またはテレフタル酸と共重合されたPENの組成物はWO 90 / 03993号に記述されている。この公開は、PENの融点を下げて射出ストレッチ吹き込み成型、再加熱ストレッチ吹き込み成型または膨張吹き込み成型によってさらに容易にそれが加工されることができるようにするための、PENの3種のモノマーのうちの1種による改質を記述する。この公開は、慣用のポリマー加工技術がこの記載されたポリエステルをつくるために使用できること以外には、PENポリマーを結晶化するために使用される加工技術に関して言及しない。この公開は、記述された全てのモノマーがその方法において良く働き、それはPENの融点を下げることに関係することを発見した。

【0019】

PENペレットの結晶化に関して、PENを結晶化するために使用される既知及び/または特許された技術は、ペレット内に捕捉された水分を、ペレットを十分に乾燥するためのその粘着温度にゆっくりと加熱して、または別々の揮発分除去工程においてその粘着点未満で一定時間、ペレットを真空または不活性ガスに暴露して、攪拌下での有意量の膨張を避けることを含む。これらの処理のそれぞれはこれらが処理速度を減じるので好ましくない。しかし、エチレングリコール以外のアルキレングリコール（例えばジエチレングリコール）と共重合されたPENを、膨張または凝集の欠点無しに迅速な加熱に暴露することによって、PENコポリエステルの粘着温度への迅速な加熱を含む方法が予期されず発見された。他のモノマー、例えばPENの融点を下げるためにジエチレングリコールと等しく有用であるとWO 90 / 3993号に記述されたテレフタル酸は、攪拌下においてさ

【0020】

本発明にしたがって利用されるポリエチレンナフタレートコポリマー（PENコポリマー）は典型的に、連続またはバッチ法のいずれかの標準的な溶融重合技術によって製造される。そのような溶融重合は、または本質的に本来非晶質のPENコポリマーを形成する。このことは、PENコポリマーが、それがたとえ結晶質が存在する小領域を含み得るとしても実質的に全体として非晶質であることを意味する。

【0021】

PENコポリマーは一般に、少なくとも60モル%、好ましくは少なくとも80モル%、そしてさらに好ましくは85~100モル%、最も好ましくは90~100モル%のナフタレンジカルボン酸を含むカルボン酸を、ポリオールであって、ポリオールの全モル数を基準として少なくとも少なくとも80モル%のエチレングリコール、好ましくは90から96モル%のエチレングリコール、及び3以上の炭素原子を有するポリオール2~20モル%を含むポリオールと溶融重合することによって製造される。ポリエステルモノマーに関して使用するときは、「酸」または「ジカルボン酸」は、遊離の酸、その低級アルキルエステル、及びグリコールと反応してナフタレン-グリコールエステル結合の繰り返し単位を生じるそれらの他の誘導体（例えばこれらの酸の無水物または酸ハライド）を意味する。しかし、多くの慣用の溶融重合法は遊離の酸を使用して、それによって反応混合物から低級アルコール副生物を除去する必要を避けている。

【0022】

好ましい態様において、ナフタレンジカルボン酸は2, 6 - ナフタレンジカルボン酸を含む。一般に、2, 6 - ナフタレンジカルボン酸の量は、酸のモル数を基準として、85~95モル%の範囲である。ナフタレート単位は、ポリエステルのガスバリア性を高めるために有益である。

【0023】

他のタイプのジまたはポリカルボン酸もナフタレンジカルボン酸と共重合できる。そのような追加の酸の一例はテレフタル酸であって、これは全ての重合可能なカルボン酸の重量を基準として約4~40モル%の量で加えることができる。ナフタレート単位の高く維持することが好ましいので、追加のジまたはポリカルボン酸（好ましくはジカルボン酸

）の好ましい量は、重合酸の全モル数を基準として4～15モル%の範囲、さらに好ましくは5～10モル%のテレフタル酸の範囲である。カルボン酸の他の例は、イソフタル酸、コハク酸、アジピン酸、1,4-及び1,3-シクロヘキサン酸、スベリン酸、グルタル酸、セバシン酸、1,12-ドデカン二酸を含む。

【0024】

PEN共重合中の、3以上の炭素原子を有するポリオールとの組み合わせは、揮発分除去工程を避けるために必要であり、そして凝塊を含まない結晶質固体を生成する。3以上の炭素原子を有するポリオールの量は、ポリオールの全モル数を基準として、2～、さらに好ましくは3～20モル%、さらに好ましくは～10モル%、最も好ましくは～7モル%の範囲である。

10

【0025】

3以上の炭素原子を有する適切なタイプのポリオールは脂肪族ジオール、脂環式ジオール及び芳香族ジオール、及びより高級なヒドロキシル官能性ポリオール（グリコールエーテルを含む）である。3以上の炭素原子を含むポリオールは酸素または窒素のようなヘテロ原子を分子の骨格中に含んでいても含まなくても良い。3以上の炭素原子を有するポリオールの例は、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、1,4-ジヒドロキシエトキシベンゼン、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、プロピレングリコール、1,3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-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、1,2-シクロヘキサジメタノール、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、1,4-キシレンジオール、トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、-メチルグルコシド、グリセリン、蔗糖、トリメチロールプロパン、ソルビトール、ペンタエリトリール、及びこれらのポリオールとアルキレンオキサイドを反応させることによってつくられる、より高分子量のポリオキシアルキレンポリエーテル付加物である。

20

【0026】

好ましくは、3以上の炭素原子を有するポリオールは3～12の炭素原子を有し、そしてさらに好ましくは3～8の炭素原子を有し、そしてそれはジオールまたはトリオールである。3～8の炭素原子を有するさらに好ましいジオール及びトリオールは、トリメチレングリコール、またはテトラメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-プロパンジオール、トリエチレングリコール、2,4-ジメチル-2-エチルヘキサン-1,3-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、1,2-トリメチロールエタン、1,2,6-ヘキサントリオール、グリセリン、及びトリメト-ルプロパンである。PENコポリマーの極限粘度数（IV）は限定されない。このPENコポリマーは一般に、60：40のフェノール：テトラクロロエタン溶媒系中で30の温度及び0.4g/dLの濃度で測定して少なくとも約0.2dL/gの初期出発IVを有する。非晶質PENコポリマーは好ましくは、0.3～0.7dL/gの初期すなわち出発IVを有する。非晶質PENコポリマーは、さらに好ましくは0.4～0.5dL/gの初期IVを有する。

30

40

【0027】

PENコポリマーのガラス転移温度（T_g）も限定されない。一般に、コポリマーのT_gは100よりも高く、そしてしばしば105～130の範囲である。好ましくは、コポリマーのT_gは115～125の範囲である。

【0028】

米国特許第4963644号に記述される方法において、揮発分除去工程は、不活性ガス流れの存在または真空中にPENブレポリマーの粘着温度（80～140）未満の温度

50

にPENブレポリマーを、PENコポリマーから揮発性物質（水、エチレングリコール、アセトアルデヒド等）のほとんどを除去するために十分な期間（典型的には1～4時間）加熱して非晶質PENコポリマーの揮発分を除去することを含む。この工程は、本発明において除去される。PENコポリマーは結晶化装置に直接加えられ得、150～260の範囲全体のいずれの温度へでも加熱し得、ここでPENコポリマーの温度は少なくとも10 /分の速い平均速度でPENコポリマーの粘着点まで上昇する。

【0029】

少なくとも10 /分の平均ペレット温度上昇が、ペレットが結晶化装置内に導入される温度からPENコポリマーの粘着温度への熱サイクル全体において測定された。処理速度の利点を十分に得るために、少なくとも10 /分の平均温度上昇は、150 /分まで、そしてさらに好ましくはPENコポリマーの結晶化温度までの全体において起こる。他の態様において、PENコポリマーの粘着点までの温度上昇は、少なくとも15 /分であり、さらに好ましくは少なくとも18 /分である。

【0030】

PENコポリマーは米国特許第4963644号に記述される方法によっては揮発分除去できないので、結晶化工程に導入したときのその揮発物質含量は有利には、溶融重合工程の終わりと実質的に同じかまたは大きくてよい。すなわち、PENコポリマー固体は、溶融重合工程及び結晶化工程でのその固化の間にその揮発分含量を減じるために、乾燥または揮発分除去によるような処理を必要としない。揮発物質は、大気圧下で、PENコポリマーの粘着温度未満の温度で蒸発する、PENコポリマー内の全ての物質として定義される。典型的な揮発物質は、水、エチレングリコール、アセトアルデヒド、及び窒素を含む。一般に、PENコポリマー中の揮発分含量は、0.1%～0.7%の範囲内である。正確な揮発分含量はモノマーの純度及び溶融重合条件の安定性、並びにペレットが暴露される周囲のペレット化条件（これは季節によっては変わる）に依存して変化する。本発明の方法は、高い揮発分含量、例えば0.2重量%以上、を有する結晶化ペレットについて特に有用である。

【0031】

意味ある期間の間揮発分除去または乾燥されていないPENホモポリマーペレットは、結晶化の終わりに可視的なものとしての有意の膨張を受け、多くの場合には攪拌にかけても個々のペレットへは破壊分離されない凝塊を生じる。しかし、結晶化工程中及びその終わりに、ここに説明したPENコポリマーペレットは、凝集せず、そしてほとんどの場合、目に見える膨張はない。

【0032】

160～220 /分の範囲内である温度で結晶化を実施することが通常好ましい。結晶化温度が170～200 /分の範囲内であることがさらに好ましい。PENペレットが分離不能の塊へ凝集するのを防ぐために攪拌は必要ではないが、塊になる可能性を減じるために、結晶化工程中にPEN固体を攪拌することが好ましい。好ましい形態の攪拌は、流動床を有する結晶化装置を利用することによって与えることができる。そのような攪拌床結晶化装置において、チップまたはペレットを流動化状態に維持するために十分な速度で空気または不活性ガスが典型的に結晶化装置中に流されてよい。もちろん、攪拌容器内で結晶化工程を実施することも可能である。結晶化工程はバッチまたは連続操作として実施できる。

【0033】

結晶化のために必要な最適の時間は、利用する装置、PENコポリマーのタイプ、及びペレットまたはチップのサイズ及び形に依存する。結晶化に必要な時間は典型的には1分～4時間である。連続法において、結晶化工程は通常、2分～30分、好ましくは2分～10分行われる。PENコポリマーは通常、15%以上、さらに好ましくは20%以上の固体の結晶度が達成されるまで結晶化条件に暴露される。結晶化装置内での滞留時間に関係なく、連続法であるかバッチ法であるかを問わず、平均温度上昇速度は、PENコポリマーペレットの少なくとも粘着温度に温度が達するまで、本明細書中に記載されるものであ

るべきであり、その後望まれる温度上昇分布が採用できる。

【 0 0 3 4 】

P E N コポリマーが結晶化した後、それをバッチまたは連続法において固体状態重合することができる。適切な固体状態重合は、重合反応の限界温度のすぐ上の温度から P E N コポリマーの粘着温度の 2 ~ 3 内の温度（これは熔融温度よりも十分に下であることができる）の範囲であることができる。

【 0 0 3 5 】

利用される固体状態重合温度は典型的には結晶化 P E N コポリマーの融点の 1 ~ 5 0 下である。最適な固体状態反応温度は、異なる組成または重合度のポリマ - についていくぶん異なる。一般に、P E N コポリマーについての最適固体状態重合温度はその熔融温度の 5 ~ 2 0 下である。例えば、結晶質 P E N コポリマーの固体状態重合において、使用される温度は通常、2 1 0 ~ 2 6 5 の範囲である。一般に、結晶質 P E N コポリマーは、2 3 0 ~ 2 6 5 の温度で固体状態重合される。ほとんどの場合、P E N コポリマーは 2 4 0 ~ 2 6 0 の温度で固体状態重合される。

【 0 0 3 6 】

P E N コポリマーの固体状態重合が進むにつれ、その粘着温度は上昇し得る。従って、固体状態重合温度は、重合の過程において漸増的に増すことができる。例えば、米国特許第 3 7 1 8 6 2 1 号は、P E T の固体状態重合におけるそのような技術を記述している。

【 0 0 3 7 】

固体状態重合は、真空下または不活性ガス流の存在下に実施される。通常そのような固体状態重合は、不活性ガス流れの存在下に実施される。不活性ガスが、重合されるポリエステルが充填された固体状態重合帯全体を均一に流れることが高度に好ましい。不活性ガスが均質または均一に固体状態重合帯全体を、その中のある特定の領域をバイパスすることなく流れることを確実にするのを助けるために、不活性ガスを分散させるための装置が一般に使用される。従って、良好な重合反応器は、不活性ガスがその中のポリエステル全体を均質に流れるような方法に設計される。不活性ガスは実際に、固体状態重合帯全体の流れるときに、ペレットまたはチップの回りを流れる。

【 0 0 3 8 】

本発明の固体状態重合法において使用するためのいくつかの適切な不活性ガスは窒素、二酸化炭素、ヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン及びある種の産業廃棄ガスを含む。異なる不活性ガスの種々の組合せまたは混合物も使用できる。ほとんどの場合、窒素が不活性ガスとして使用される。連続法において、P E N コポリマーの窒素ガスに対する比率は 1 : 0 . 2 5 ~ 1 : 1 の範囲内である。

【 0 0 3 9 】

使用される固体状態重合反応器は、固定床、静止床、流動床、または移動床を有することができる。ほとんどの場合、P E N コポリマーが望まれる滞留時間で反応器を流れる円筒型重合反応器を利用することが好ましい。そのような円筒型反応器は、実質的に均一な断面、及び望まれる滞留時間で頂上部から底部へと重力によって P E N コポリマーが流れるのを許容するのに十分な高さを有する。すなわち、P E N コポリマーは部分的にせき止められた状態で、円筒状重合反応器の頂上から底部へ移動する。そのような反応器を通るフロー速度は、反応器の底部での規則的な排出によって制御できる。不活性ガスが、向流で（上へ）、乱流点よりも十分に下のガス速度で反応器を通して流れるようにして、その結果 P E N コポリマーのペレットまたはチップが流動されない（常にそれぞれが接触したままである）ことが一般に好ましい。P E N コポリマーのペレットまたはチップは、固体状態重合工程全体において、実質的に同じ物理的形態のままである。

【 0 0 4 0 】

P E N コポリマーはその分子量または I V を、望まれる高分子量 P E N コポリマー樹脂のものに増すために十分な時間固体状態重合される。製造される高分子量 P E N コポリマー樹脂が、少なくとも 0 . 5 d L / g の I V を有することが望ましい。ほとんどの場合、この高分子量樹脂は少なくとも 0 . 6 5 d L / g の I V を有し、そしていくつかの用途の

10

20

30

40

50

ためには少なくとも 0.8 dL/g の IV を好ましくは有する。必要な重合時間は通常、 $1 \sim 36$ 時間、そしてほとんどの場合には $6 \sim 24$ 時間の範囲である。

【0041】

本発明は、以下の実施例によって例示されるが、これらは単に例示の目的であって、本発明の範囲を限定するとか、本発明が実施できる様式であると認識されるべきではない。特記しない限り、全ての部及び百分率は重量によって与えられる。

【0042】

比較実施例 1

各実施例において、使用した結晶化装置は、直径 3.18 cm (1.25 インチ)、及び長さ 50.8 cm (20 インチ) のガラス管からつくられた攪拌流動床であった。結晶化装置は、円錐型の底部を有し、これは散布ガス (乾燥空気または窒素) 供給管が装備されている。結晶化試験の間、結晶化装置の $\frac{3}{2}$ の長さを透明熱油浴 (温度は 180 に制御されている) に浸し、そして 180 に予熱された窒素流を $0.45 \text{ m}^3/\text{時}$ (16 標準立法フィート/時) のフロー速度で結晶化装置を通した。結晶化させる複数のペレットを攪拌するために金属棒を使用した。各場合の結晶化滞留時間は、 15 分間であった。結晶化装置へ導入されるペレット温度 (周囲) から、これらのペレットがその粘着温度に達するときまでの温度上昇平均速度は少なくとも 10 / 分であった。使用される結晶化装置は単純なバッチ式流動床であったが、それを用いてポリエステルペレットが商業的な連続結晶化装置において結晶化する困難性または容易性を予測することが可能である。

【0043】

5 g の熔融重合した複数の PEN ホモポリマーペレット (0.47 dL/g の IV 、 120 の T_g 、 270 の融点、及び 0.54% の水分含量) を温度を 180 に維持してある結晶化装置に装填した。短時間のうちに、 PEN ペレットの温度は軟化温度に達したときに、それらは可視的に膨張し、そして1つの 固い塊に凝集して、攪拌下でも分離できなかった。

【0044】

比較実施例 2

熔融重合した複数の $95/5$ の PEN/T コポリマーペレット (全ての重合可能な酸のモル数に基づき、 95 モル% の反応ナフタレンジカルボン酸及び 5 モル% の反応テレフタル酸) 5 g を実施例 1 と同じ様式で重合した。これらの PEN/T コポリマーペレットは、 0.45 dL/g の IV 、 119 の T_g 、 262 の融点、及び 0.47% の水分含量を有した。再度、可視的にペレットは膨張し、そして1つの 固い塊に凝集して、結晶化後に分離できなかった。

【0045】

比較実施例 3

熔融重合した複数の $90/10$ の PEN/T コポリマーペレット (0.46 dL/g の IV 、 118 の T_g 、 255 の融点、及び 0.28% の水分含量) 5 g を実施例 1 と同じ様式で結晶化した、結晶化中、これらのペレットは実質的に膨張し、そして塊になる傾向があったが、攪拌によって困難ではあったが凝集は防止された。結晶化の 15 分後、複数の 真珠形のペレットが得られた。

【0046】

実施例 4

5 モル% のジエチレングリコール (全ての重合されたヒドロキシル官能性化合物のモル数を基準として) をエチレングリコール前駆体に加えることによって製造した、約 5 g の熔融重合した複数の PEN コポリマーペレットを円筒型ペレットへ切断した。この PEN/DEG コポリマーは 0.446 dL/g の IV 、 120 の T_g 、 260 の DSC 融点を有した。製造したこれらのペレットは 0.13% の水分含量を有した。約 5 g のこれらのペレットを、揮発分除去のためのいかなる前処理なく、実施例 1 と同じ様式で結晶化した。結晶化中及び後、ペレットの可視的な膨張はなんら観察されず、ペレットの凝集

は攪拌によって防止された。普通の外観の結晶化ペレットが15分の結晶化サイクル内に得られた。

【0047】

実施例 5

実施例 4 において製造した同じPEN/DEGコポリマーを、周囲大気水分に暴露してペレット内にさらに水分を吸収させた。1週間後、これらのペレット中の水分含量は0.20%に増加していた。より高い水分含量を有するこれらのペレットを、実施例 1 と同じ様式で結晶化させた。再度、結晶化中及びその終わりに、ペレットの可視的な膨張はなんら観察されなかった。普通の外観の十分に結晶化された複数個のペレットが得られた。

【0048】

10

実施例 6

実施例 4 において製造した同じPEN/DEGコポリマーを室温で水に浸け、水分含量を最大化した。1週間後、ペレット中の水分含量は0.52%に増加していた。これらのペレットを、実施例 1 と同じ様式で結晶化させた。結晶化中、ペレットのうちのいくつかにわずかな膨張があり、これらのペレットはいくぶんさらに粘着性となったが、塊化や凝集は攪拌で防止された。再度、結晶化ペレットのいくつかはわずかに変形したが、十分に結晶化された複数個のペレットが得られた。

【0049】

本発明の方法に関して多くの利点がある。前述したように、もし慣用のPENペレットが使用されると、それらは膨張または塊化し、方法の混乱を生じる。もしPENペレットが最初に揮発分除去されると、このことにより工程が増え、これはサイクル時間を増し、そしていくつかの場合には装置を追加させる。本発明はそれらの問題を除去する。

20

フロントページの続き

- (72)発明者 カランダー，ダグラス・デイヴィッド
アメリカ合衆国オハイオ州４４３３３，アクロン，サン・モリツ・ドライブ ５９０
- (72)発明者 ドゥー，ベン
アメリカ合衆国オハイオ州４４２７８，トールマッジ，ジェニファー・トレイル ７６８
- (72)発明者 シッソン，エドウィン・アンドリュー
アメリカ合衆国オハイオ州４４３３３，アクロン，ヴェスパー・ドライブ ２９３８

審査官 大久保 智之

- (56)参考文献 国際公開第９７／２５３６４（ＷＯ，Ａ１）
特開平９－４８８６０（ＪＰ，Ａ）
国際公開第９６／２２３２０（ＷＯ，Ａ１）

- (58)調査した分野(Int.Cl.，ＤＢ名)
C08G 63/00-91