



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2010-0090757
(43) 공개일자 2010년08월17일

(51) Int. Cl.

C08G 63/183 (2006.01) B29B 9/06 (2006.01)

B29B 9/16 (2006.01) C08G 63/90 (2006.01)

(21) 출원번호 10-2010-7005972

(22) 출원일자(국제출원일자) 2008년08월22일

심사청구일자 없음

(85) 번역문제출일자 2010년03월18일

(86) 국제출원번호 PCT/EP2008/006934

(87) 국제공개번호 WO 2009/027064

국제공개일자 2009년03월05일

(30) 우선권주장

10 2007 040 135.5 2007년08월24일 독일(DE)

(71) 출원인

우데 인벤타-피셔 게엠바하

독일 베를린 13509 홀츠하우저 스트라쎬 157-159

베카게 브루크만 운트 크라이엔보르크 그라놀리어 테히닉 게엠베하

독일 뮌스터 헤켄베크 3 (우: 48157)

(72) 발명자

슐츠-반 엔데르트, 에이크

독일 베를린 13467 올라프스트라쎬 85

하니만, 커트

스위스 씨에이치-7415 로델스/프라츠발 프라츠발-임 리이드

브루크만, 데오도르, 안톤

독일 그레벤-김트 48268 브루크캄페 5

(74) 대리인

특허법인무한

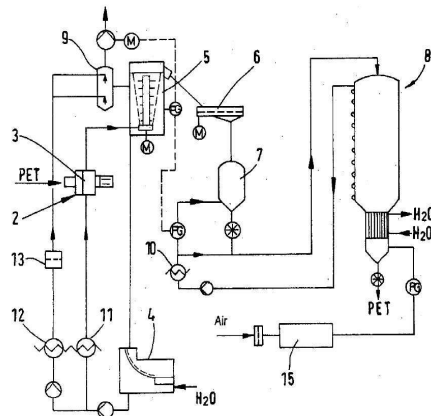
전체 청구항 수 : 총 45 항

(54) 고점도 폴리에스테르 용융물로부터 저 가수분해 폴리에스테르 과립의 제조 방법 및 폴리에스테르 과립의 제조 장치

(57) 요약

본 발명은 고점도 폴리에스테르 용융물로부터 저 가수분해 폴리에스테르 과립을 연속적으로 제조하는 방법에 관한 것으로, 상기 방법은 폴리에스테르 용융물로부터 폴리에스테르 과립에 이르고, 중축합도의 감소가 2% 미만인 것을 특징으로 한다. 또한, 본 발명은 상기 방법으로 제조된 폴리에스테르 과립과, 상기 과립을 제조하는 장치에 관한 것이다.

대표도 - 도1



특허청구의 범위

청구항 1

중합도(PG; a degree of polymerisation)가 132 내지 165인 고 점도의 폴리에스테르 용융물로부터 저 가수분해 폴리에스테르 과립의 직접 제조 방법으로, 상기 용융물은 핫-커팅법 후에 프리드라이잉(predrying) 및 건조/탈기되며, 상기 핫-커팅법에서 커팅 상(cutting phase)은 물 온도가 70 내지 95 °C에서 실시되고 액체-대-고체 비율(펠렛/과립에 대한 물의 비율)은 8 내지 12:1 으로 유지되며 리퀴(liquor)는 프리드라이잉(predrying)으로 완전히 도입될 때까지 유지되고 프리드라이어(predrier)에서 순환수(circulation water)는 10초 내에 분리되는 제조 방법.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 순환수의 99%가 프리드라이어(predrier)에서 분리되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3

제1항 또는 제2항에 있어서,

교반 원심분리기(agitating centrifuge)를 프리드라이어로 사용하고, 상기 원심분리기 프레임(centrifuge frame)은 바닥에서 위쪽으로 원뿔형이거나 계단식 원주형으로 형상화되는 것을 특징으로 하고, 상기 순환수는 프리드라이어의 로어 피프스(lower fifth)에서 제거되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4

제1항 내지 제3항 중 어느 한 항에 있어서,

프리드라이잉(predrying)에서 120 °C 내지 180 °C의 온도 범위에서 작동이 일어나는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서,

프리드라이어에서 프리드라이잉하는 동안 연속적으로 연결된 수집 용기(subsequently connected collecting container)로부터 세정 공기(rinsing air)의 양을 조절함으로써 이슬점(dew point)을 8 내지 12 °C로 조절하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

과립의 응집을 방지하기 위하여 적어도 5%의 결정화도(a degree of crystallisation)를 달성하여 상기 프리드라이잉을 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7

제1항 내지 제5항 중 어느 한 항에 있어서,

프리드라이잉으로부터 200 ppm 미만의 펠렛/과립의 아웃렛 수분(outlet moisture)을 달성하여 상기 프리드라이잉을 제어하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서,

프리드라이잉으로 도입까지 핫-커팅으로부터 물에서 드웰-타임(dwel time)을 1 초 미만으로 유지하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 있어서,

분류 시이브(classifying sieve)에 의한 분류가 프리드라이프와 드라이프/탈기 사이에 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 10

제9항에 있어서,

상기 분류 시이브에 있어서의 드웰 타임이 30초 이하인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 11

제9항 또는 제10항에 있어서,

분류 후 수집 용기(collecting container)에서 조절된, 건조된 공기(tempered, dry air)로 건조/탈기 전에, 과립을 세정하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12

제11항에 있어서,

최대 드웰 타임 8분이 수집 용기에서 유지되고, 프리드라이어의 수분 조절에 조절된/건조 공기(tempered/dried quantity of air)가 사용되는 방법.

청구항 13

제1항 내지 제12항 중 어느 한 항에 있어서,

조절된/냉각 실로(tempering/cooling silo)에서 건조하기 위하여 핫 에어 운송(hot air conveyance)에 의해 수집 용기로부터 과립을 이동시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 14

제1항 내지 제13항 중 어느 한 항에 있어서,

건조와 냉각이 효과적으로 결합된, 활성 절연처리된 조절/냉각 실로(actively insulated tempering/cooling silo)에서 건조를 수행하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 15

제13항 또는 제14항에 있어서,

상기 건조가 6 내지 12 시간 동안 150 내지 180 °C, 바람직하게는 160 내지 175 °C에서 수행되고 0.5 내지 1.5 시간에 걸쳐 50 °C 감소되도록 냉각시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 16

제1항 내지 제15항 중 어느 한 항에 있어서,

프리드라이프로부터의 증기(vapours)가 혼합-컨덴서(mix-condenser)에서 축합되고, 냉각 매질(cooling medium)은 주 수 순환(main water circulation)의 부분적 플로우(partial flow)로부터 제거되고 혼합-축합물(mix-condensate)은 주 수 순환의 온도 제어에 사용되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 17

제16항에 있어서,

주 플로우(main flow)에 대한 부분적 플로우(partial flow)의 혼합 비율이 1:4 내지 1:6인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 18

제13항 내지 제17항 중 어느 한 항에 있어서,
건조 공기의 처리가 -10 °C 내지 -40 °C의 이슬점에서 유효한 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 19

제13항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,
최대 온도 40 °C에서 1:5 내지 1:10의 비율로 조절/냉각 실로(tempering/cooling silo)로 도입된 공기는 냉각기를 통하여 퀴지-라미나 분포(quasi-laminar distribution)를 갖는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 20

제1항 내지 제19항 중 어느 한 항에 있어서,
PET(폴리에틸렌테레프탈레이트; polyethyleneterephthalate)를 제조하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 21

제1항 내지 제20항 중 어느 한 항에 따른 방법으로 제조된 폴리에스테르 과립으로, 이의 중축합도(degree of polycondensation)는 고점도 용융물(highly viscous melt)보다 적은 2% 이하이고 이의 결정화도(degree of crystallisation)는 38% 미만(밀도 측정법)인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 22

제20항에 있어서,
중축합도가 고점도 용융물보다 적은 1.5% 이하인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 23

제21항 또는 제22항에 있어서,
끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling component)가 1 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 24

제23항에 있어서,
끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling component)가 0.5 내지 0.9 ppm 인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 25

제21항 내지 제24항 중 어느 한 항에 있어서,
상기 과립은 옐로우값(yellow value) b^* (CIELAB)가 -1 내지 -3인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 26

제21항 내지 제25항 중 어느 한 항에 있어서,
수함량(water content)이 100 ppm 미만, 바람직하게는 50 ppm 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 27

제21항 내지 제26항 중 어느 한 항에 있어서,
평균 과립 파티클 중량(average granulate particle weight)이 25 mg 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 28

제27항에 있어서,

과립 파티클 중량이 15 mg 미만인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 29

제21항 내지 제28항 중 어느 한 항에 있어서,

PET (폴리에틸렌테레프탈레이트; polyethyleneterephthalate)인 것을 특징으로 하는 폴리에스테르 과립.

청구항 30

핫-커팅(hot-cutting), 프리드라이어(predrier) 및 건조/탈기 장치(drying/degassing device)를 포함하는, 중합도(degree of polymerisation (PG)) 132 내지 165의 고점도 폴리에스테르 용융물(highly viscous polyester melt)로 부터 저 가수분해 폴리에스테르 과립(polyester granulate of low hydrolysis)을 직접 제조하는 장치로서, 상기 프리드라이어는 교반 원심분리기(agitating centrifuge) 형상이고, 원심분리기의 프레임(centrifuge frame)은 바닥으로부터 위쪽 방향으로 원뿔형이거나 계단식 원주형으로 넓어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 31

제30항에 있어서,

상기 원뿔형은 인렛 직경(input diameter) : 방출 직경(discharge diameter)이 0.75 내지 0.6인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 32

제30항 또는 제31항에 있어서,

상기 교반 원심분리기는 리퀴(liquor)의 접선 인플로우(tangential inflow)를 갖는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 33

제30항 또는 제32항에 있어서,

교반/운송 스파이럴(agitating/conveying spiral)이 오픈 스크류(open screw) 형상으로 형상화되도록 인렛 부분(inlet region)이 형상화된 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 34

제30항 내지 제33항 중 어느 한 항에 있어서,

추가적으로 수행 요소(conducting elements)가 블레이드(blade) 또는 터빈 교반기(turbine agitator) 형태로 존재하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 35

제30항 내지 제35항 중 어느 한 항에 있어서,

분류 장치(classifying device)가 프리드라이어 다음에 연결되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 36

제35항에 있어서,

카운터플로우(counterflow)에서 과립으로 공기 인렛(air inlet)을 갖는 수집 용기(collecting container)가 분류 장치와 건조/탈기 장치 사이에 위치하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 37

제30항 내지 제36항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 건조/탈기 장치는 조절 구역(tempering zone)과 냉각 구역(cooling zone)을 갖는 수직적 원주형 용기

(vertical cylindrical container)의 형태인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 38

제37항에 있어서,

상기 냉각 구역은 열 교환기(heat exchanger)를 갖고, 이의 튜브 번들(tube bundle)이 데드 에리어(dead areas)가 전혀 없는 위쪽 면(upper side)에서 완전한 자유 표면적 프로세싱(totally free surface processing)으로 설정되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 39

제38항에 있어서,

상기 열 교환기는 카운터플로우(counterflow)에서 과립으로 조건화된 공기(conditioned air)에 의해 세정되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 40

제38항 또는 제39항에 있어서,

상기 용기 표면적(container surface area)에 대한 열 교환기 튜브(heat exchanger tubes)의 자유 표면적(free surface area)이 1:4 내지 1:6인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 41

제38항 내지 제40항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 열 교환기의 L/D 비율이 적어도 1.2:1인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 42

제38항 내지 제41항 중 어느 한 항에 있어서,

열 교환기의 튜브 번들 아래의 건조 공기의 도입이 더블 콘(double cone)에 의해 만들어진 고리모양의 틈(annular gap)을 통하여 이루어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 43

제37항 내지 제42항 중 어느 한 항에 있어서,

뜨거운 가스 아웃렛(hot gas outlet)이 건조/탈기 장치의 원주형 용기(cylindrical container)의 위쪽 면(upper side)에 위치하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 44

제37항 내지 제43항 중 어느 한 항에 있어서,

온도 프로파일(temperature profile)을 모니터하기 위하여 전체 실린더형 높이(entire cylinder height)에 걸쳐 적어도 3 개의 측정점(measuring points)을 위치시키는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 45

제37항 내지 제44항 중 어느 한 항에 있어서,

상기 용기의 적어도 실린더형 부분에 활성화된 절연부(active insulation), 예컨대 전기적 가열(electrical heating), 하프-파이프 코일(half-pipe coils)이 구비되어 있는 것을 특징으로 하는 장치.

명세서

기술분야

본 발명은 고점도의 폴리에스테르 용융물로부터 저 가수분해 폴리에스테르 과립의 연속 제조 방법에 관한 것으로

[0001]

로, 폴리에스테르 용융물로부터 폴리에스테르 과립에 이르기까지, 중축합 정도의 감소가 2% 미만인 방법에 관한 것이다. 또한, 본 발명은 상기 방법에 의해 제조된 폴리에스테르 과립 및 상기 과립의 제조를 위한 장치에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 폴리에스테르 과립, 특히 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트; polyethyleneterephthalate)의 제조에 있어서, 일련의 방법이 개발되었는데, 용융 중합체(molten polymer)를 노즐에서 압출하여 얻어진 "스트랜드(Strands)"를 수조(water bath)에서 냉각시켜, 이들을 고형화하고 커팅 장치를 사용하여 원주형 칩(cylindrical chips)의 형태로 자른 후, 50 °C 내지 60 °C에서 추가로 냉각하고, 이어서 원심성 드라이어(centrifugal drier) 또는 다른 건조 장치(drying device)로 표면이 건조될 때까지 수송 수량(transport water quantity)을 제거한 후에 처리한다. 이러한 칩은 점도(viscosity)를 증가시키기 위하여 연속적인 처리 장치에 사용될 수 있는데, 이러한 장치에는 일반적으로 복수의 단계, 예컨대 결정화기(crystallisers) 및 하나 이상의 반응기를 포함하며, 비활성 기체 하에서 220 °C이하의 온도에서 작동된다.

[0003] PET 제조에 있어서 더욱 성공적인 방법으로는, "다이-페이스(die-face)" 커팅 또는 핫 커팅(hot cutting)이라고 불리는 방법이다. 중합체가 압출되어 나오는 노즐이 커팅 및 수조에 직접 연결되고, 순환 수 흐름(circulation water flow)은 연속적으로 둥근 형태의 "펠렛"을 이동시켜, 노즐 구멍을 통하여 심플 나이프 링(simple knife ring)에 의해 난형(oval form)으로 만들며, 용융열(melt heat)을 중단하고 "펠렛"을 과냉각(supercooling)시킨다. 칩/물의 혼합물을 분리하고, 표면의 물을 교반 원심분리(agitating centrifuge)에서 제거하여, 이동이 가능한 미리 건조된(pre-dried) 과립을 수득한다.

[0004] 상기 방법은, 100 °C 내지 190 °C의 온도에서 용융점 아래로 용융의 냉각이 방해되는, 중합체의 결정화를 위한 중합체의 내부 열(inner heat)을 사용한다는 점에서 향상이 된 것이다. 상기 범위에서 결정화가 시작되고, 수평적인 결정화 저점(horizontal crystallisation trough)의 후속적인 연결에 의해, 38% 초과와 결정화도(crystallisation degrees)가 달성되는데, 이는 높은 프로세싱 온도, 예컨대 건조 또는 후축합 유닛(postcondensation unit)에 있어서 칩의 부착(응집)을 피하는 데 충분하다. 다른 한편으로, 여전히 뜨거운 "펠렛"은 수송 가스(carrier gas), 예컨대 공기 또는 비활성 가스의 라이트 트루플로우(light throughflow) 조건 하에서 수 시간에 걸쳐 저장 용기(storage container) 안에서 폴리에스테르의 문제되는 반응 부산물(disruptive reaction by-products)을 추가로 탈기(degassing) 및 건조(drying)하기 위하여 일정한 온도에서 추가로 조절할 수 있다. 결과적으로, 이미 시판 중인 수지 제품을 제조할 수 있다. 이와 같은 장치의 사용으로 PET의 더욱 통상적인 제조가 이루어지게 된다.

[0005] 또한, 상응하는 고분자 폴리에스테르의 제조 방법이 WO 03/042278 A1에 개시되어 있다. 이와 같은 PET 제품들은, 사슬 길이가 길기 때문에, 예컨대 물 또는 수증기가 동시적으로 존재하는 높은 온도 또는 수분의 영향을 받는 긴 저장 시간과 같은 특정한 경계적 조건 하에서 가수분해적 분해(hydrolytic decomposition) 염려가 있다. 뜨거운 물 및 수증기의 형성으로 용융물이 강하게 접촉하게 됨으로써, 수 분 동안 중축합 정도가 20%미만으로 감소되는 강한 가수분해가 일어나게 된다.

[0006] 에너지 및 매우 복잡한 후축합(intensively complex postcondensation) 없이도 높은 점도의 용융물(highly viscous melt)로부터 출발하여, 통상적으로 제조된 폴리에스테르 과립/펠렛과 비교하였을 때 비교적 그리고 상당히 우수한 최종 제품을 바로 생성할 수 있는 새로운 기술에 있어서, 산업적 용도로 어려운 단점들이 분명히 있다. 특히 다음과 같은 결함이 목격된다:

- [0007] 1. 프리드라이어(predrier)에서 이미 수증기 대기(water vapour atmosphere)에서 빠르게 가수분해됨.
- [0008] 2. 결정화(crystallisation)의 제어가 어려움.
- [0009] 3. 증발에 의해 물의 손실이 커짐.
- [0010] 4. 후속적인 등온(isothermic) 건조의 제어성.

발명의 내용

해결하려는 과제

[0011] 상기와 같은 단점으로부터, 본 발명의 목적은, 가능한 한 직접적으로 제조된 폴리에스테르 과립의 중축합 정도

(degree of polycondensation)의 가수분해적 분해(hydrolytic decomposition)를 방지하는 향상된 방법을 제공하는 것이다. 또한, 상기 과립은 아세트알데히드의 함량(AA content)이 낮다.

[0012] 본 발명의 또 다른 목적은, 상응하는 과립 및 상기 방법에 의한 장치를 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0013] 방법적 관점에서의 목적은 청구항 제1항의 특성으로 특징지을 수 있고, 과립에 있어서는 청구항 제21항, 장치에 있어서는 청구항 제30항에 그 특징이 있다. 종속항들은 바람직한 특징들을 기재하고 있다.

[0014] 본 발명에 따르면, 청구항 1에서 수온이 70 °C 내지 95 °C 및 액체-대-고체의 비율이 8 내지 12:1에서 핫 커팅(hot cutting)을 시행함으로써 최적화하는 방법이 개시되어 있다. 따라서 리퀴(liquor)가 프리드라이어(predrier)로 도입되도록 유지되고, 프리드라이어에서의 순환 수(circulation water)가 10초 이내에서 분리되는 것이 중요하다. 상기 방법 조건을 유지하는 동안, 폴리에스테르 과립 또는 펠렛이 수득될 수 있으며, 고 점도의 용융물의 중축합 정도가 2% 미만인 중축합 정도를 확인할 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서, 상기 언급한 바와 같이 중축합 정도가 큰 폴리에스테르 과립 또는 펠렛이 수득될 수 있으므로, 점도를 증가시키기 위하여 중간적으로 결합되는 장치 없이, 과립/펠렛의 냉각, 중간적 저장(intermediate storage), 재가열 및 고온 및 복합 비활성 가스에서의 장기간 조절(tempering) 및 반복적인 냉각 과정을 통하여, 이들을 병 및 필름 적용에 보다 직접적으로 사용할 수 있다.

[0015] 본 발명에 따른 방법은, 폴리에스테르 용융물, 특히 PET 용융물로부터 시작되는데, 이는 중축합 정도가 132 내지 165, 바람직하게는 162 이하인 연속적인 중축합 플랜트(continuous polycondensation plant)로 제조된다. 고 점도 폴리에스테르의 제조에 있어서 이러한 방법은 당업계에 알려져 있다. 이러한 점에서, 이미 언급했던 WO 03/042278 A1를 참조한다.

[0016] 놀랍게도, 본 발명에 따른 방법에 있어서, 고 점도의 용융물의 중축합 정도에 대하여 중축합 정도의 감소가 오직 2% 미만, 바람직하게는 1.5% 미만으로 유효한 것으로 나타난다. 본 발명에 따른 방법에 있어서, 프리드라이어를 경감(relieve)하기 위하여, 커팅 장치로부터 프리드라이어까지 공급 파이프로부터의 수송 수의 통상의 물 선분리(normal water pre-separation)로 예상되는 가수분해에 있어서의 감소되지 않으며, 즉 형성된 수증기는 냉각수층(cooling water layer)에 비하여 펠렛/과립의 뜨거운 표면에 현저하게 큰 영향을 미친다. 효과를 달성하기 위하여는, 액체-대-고체의 비율, 즉 과립/펠렛에 대한 물의 비율을 8 내지 12:1의 액체-대-고체의 비율로 맞추며, 핫 커팅이 이루어지는 동안 물의 온도를 80 °C 내지 90 °C 의 범위로 하는 것이 중요하다. 오직 작은 정도의 가수분해 효과의 차이만이 발생하며, 분석의 범위를 분산시킬 수 있다. 본 발명에 따른 방법에서는, 프리드라이(pre-drying)이 이러한 점에서 결정적으로 중요하다. 청구항 1의 조건을 유지하면, 폴리에스테르 중간체 과립(polyester intermediate granulate)을 프리드라이(pre-drying) 후에 수득할 수 있으며, 잔여 수분(residual moisture)은 100 ppm 초과 200 ppm 미만이다.

[0017] 바람직하게는 PET(폴리에틸렌테레프탈레이트:polyethyleneterephthalate)를 본 발명에 따른 방법으로 제조한다.

[0018] 다음의 기술적 특징은 최소한의 가수분해를 위한 중요한 범주이다:

[0019] 1. 건조기 전에 프리-워터링(pre-watering)이 없을 것.

[0020] 2. 10초 내에 건조기 내에서 수송수(transport water)의 빠른 방류(discharge).

[0021] 3. 30초 내지 2 분 이내에 표면수(surface water)의 빠른 제거.

[0022] 4. 연속적으로 연결된 수집 실로(collecting silo)로 부터 카운터플로우(counterflow)에서 건조하고 미리 가열된 공기(dry preheated air)에 의해 지속적으로 건조하고 효율적으로 방출하면서 중합체 구조로 분산되는 잔류된 물을 약간 증발.

[0023] 5. 연속적으로 연결된 스프레이 컨덴서에서 수증기/공기 혼합물의 축합, 상기 물은 수송수 순환으로부터 제거되고, 냉각 및 필터링 후 주 순환으로 회수됨.

[0024] 6. 폴리에스테르의 다른 휘발성 부산물 및 물의 추가적인 제거를 위한 주 건조(main drying)에 있어서 양(quantity) 및 -10 °C 내지 -40 °C의 범위 이내이어야 하는 이슬점(dew point)의 관점에서 세정 공기(rinsing air)의 조절.

[0025] 본 발명은 또한, 상기 기재된 방법에 따른 과립, 바람직하게는 PET의 제조에 관한 것이다. 상기 방법에 의해 제

조된 본 발명에 따른 과립은, 고 점도의 폴리에스테르 수지의 중축합 정도에 비하여, 그 중축합 정도가 2% 미만, 바람직하게는 1.5% 미만으로 구별된다. 본 발명에 따른 과립으로 특징지어지는 추가적인 특징은, 결정화도(the degree of crystallisation)가 38% 미만(밀도 측정 방법; density measuring method), 끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling component)(예컨대 AA, MDO 등)가 1 ppm미만, 바람직하게는 0.5 내지 0.9 ppm이며, 상세한 설명에 따르면 옐로우 밸류(yellow value) b^* (CIELAB)가 -1 내지 -3인 우수한 색감을 갖는다. 본 발명에 따른 과립은 수 컴포넌트(water component)가 100 ppm 미만, 과립 과립 중량(granulate particle weight)이 25 g미만, 바람직하게는 15 g미만이라는 점에서 구별된다. 또한, 제조된 과립은 아세트알데히드 함량(AA content)가 0.8 ppm 미만으로 매우 낮다는 점이 특징이다. 본 발명에 따른 과립의 추가적인 장점은, 특정 면적(specific surface)이 $1.4 \text{ m}^2/\text{kg}$, 바람직하게는 1.6 내지 $1.8 \text{ m}^2/\text{kg}$ 라는 점이다. 본 발명에 따른 과립은, 포장 산업에 있어서 모든 물품에 적용 가능하고, 이의 낮은 결정성(low crystallinity)으로 인해, 특히 낮은 재가열 온도가 가능하고 결과적으로 폴리에스테르의 끓는점이 낮은 분해 제품(low-boiling decomposition products)의 재형성을 감소시킬 수 있으며 프리폼(preforms)의 생성 속도가 증가되는 병 제품에 부가적으로 장점이 있다. 또한, 기재된 낮은 온도 처리로 인해 새로운 방법에서는 점도의 증가가 없거나 매우 작은 정도의 증가만이 영향을 받기 때문에 고체상 축합(solid phase condensation)이 이루어지는 동안 통상적인 방법으로 제조될 수 있는 프리폼에서 "고 용융물(high melts)"이 생성되지 않는다.

[0026] 본 발명은 또한, 중축합도(degree of polycondensation)가 132 내지 165인 고 점도의 폴리에스테르 용융물로부터 폴리에스테르 과립, 바람직하게는 PET 과립을 제조하는 장치에 관한 것이다. 상기 장치는 프리드라이어(predrier)가 교반 원심분리기(agitating centrifuge)라는 점에서 특징이 있다. 콘(cone) 형상의 교반 원심분리기의 형상(configuration)이 매우 중요한데, 원심분리기 프레임은 바닥으로부터 위쪽으로 원뿔 형상이거나 계단 형상이다. 교반 원심분리기로서의 프리드라이어의 형상 외에, 상기 장치에 있어서는, 추가적인 공정 과정에서 특별하게 형성화된 건조/탈기 장치가 사용된다는 점이 중요하다. 본 발명의 건조/탈기 장치는, 특히 수직 실린더형의 용기 형상이고 상기 용기는 동일 온도 구역 및 냉각 구역으로 양분되는 것이 특징이다.

도면의 간단한 설명

[0027] 본 발명의 도 1 및 2를 통하여 더욱 상세하게 설명된다.

도 1은 전체 프로세스를 나타내는 플로우 차트이다.

도 2는 건조/탈기 장치의 도면이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0028] 본 발명은 도 1 및 도 2에 의해 더욱 상세하게 설명된다.

[0029] 도 1은 전체 프로세스에 있어서의 플로우 차트를 나타내고, 도 2는 건조/탈기 장치를 도시한다.

[0030] 전체 공정은 도 1에 나타난다. 일련의 단계는 PET 제조에 관한 것이다.

[0031] 높은 점도의 용융물을 미터링 펌프(2)에 의해 압출하는데, 이는 가열 노즐 플레이트(3)를 통하여 압력을 80 바(bar) 초과 200 바(bar) 까지 올린다(적어도 1 바 아래에서의 언더워터 과립화(Underwater granulation)는 적어도 70 °C, 바람직하게는 80 내지 95 °C의 물 주입 온도에서 압력을 초과한다). 후자에 의해 가깝게 작동되는 커팅 나이프 링(cutting knife ring)은 노즐 플레이트(nozzle plate)의 각 구멍으로부터 용융물을 벗기며, 둥글거나 난형의 과립(펠렛)이 형성되기 때문에, 이들 주위에 흐르는 강한 물로 인해 표면에 무정형으로 고형화된다. 물 챔버는 약간 과량의 압력 하에 있으며, 액체-대-고체 비율은 8 내지 12:1이다. 펠렛/물 혼합물은 짧은 파이프라인의 접선을 따라 프리드라이어(5)로 이동하며, 이는 교반 원심분리기로 형성화된 것으로, 수 분리(water separation)는 낮은 구역에서 일어나고, 펠렛은 높은 구역에서 나타난다.

[0032] 통상적인 방법과는 반대로, 프리드라이어(5)에서 수초 간의 드웰 타임(dwell time) 동안에 액체-대-고체의 비율이 "0"에 가깝도록 이동하는 것이 중요하며, 즉 한편으로는 물에 의해 펠렛으로부터 추가적인 열 중단(heat withdrawal)을 최소화하고, 다른 한편으로는 물의 증발의 결과로 120 °C 내지 180 °C의 작동 범위에서 펠렛의 가수분해도 과냉각(supercooling)도 일어나지 않는 펠렛 상에서 표면 물 필름을 최소화하도록 하기 위하여, 가능한 한 완벽하게 로어 피프스(lower fifth)에서 물을 제거하는 것이 중요하다. 동시에, kg/kg으로 증발된 물에 대한 펠렛의 비율은 상기 기재된 단점이 되는 결과를 피하기 위하여 100:1 내지 20:1의 좁은 범위에서만 존재할

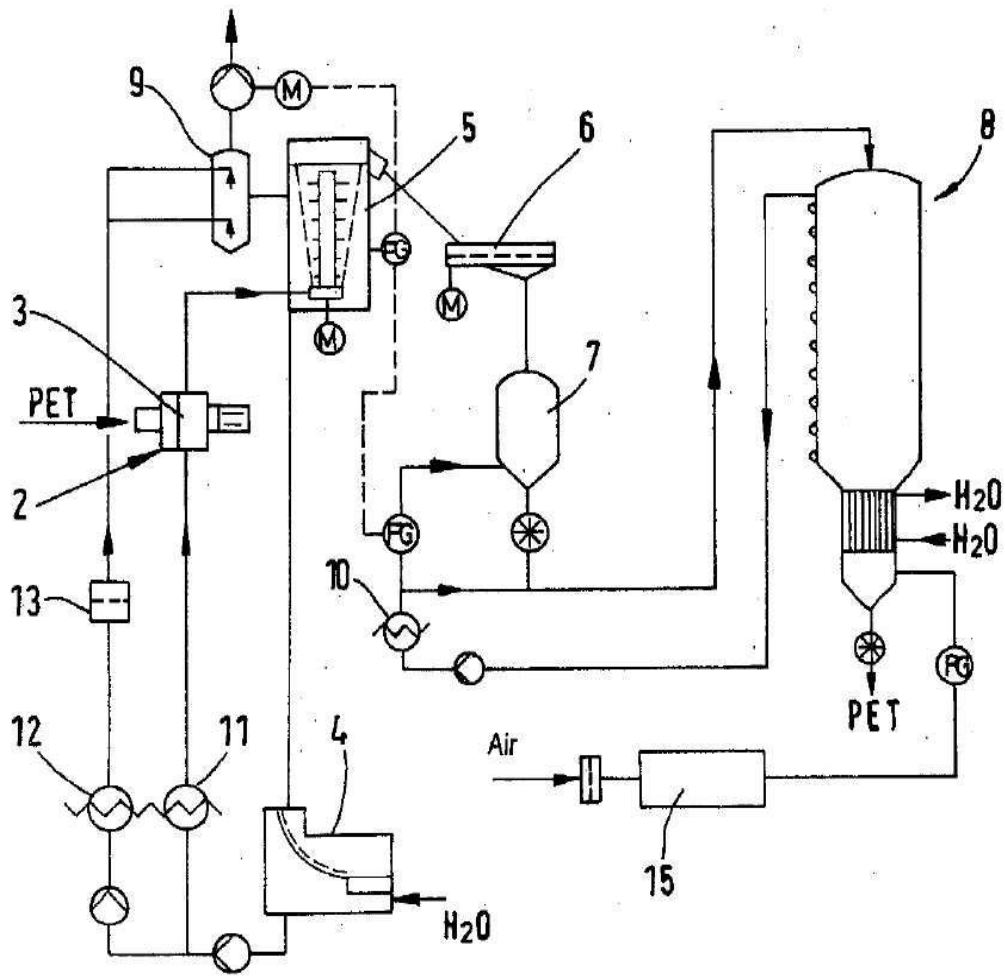
수 있다.

- [0033] 이러한 전계들은 새로운 건조기 형상(drier configuration)에 근거한 것이다. 특히, 리퀴(liquor)의 인풋 구역(input region)은, 오픈 스크류(open screw)의 형상으로 형상화된 교반/운반 스파이럴(agitating/conveying spirals)이 블레이드(blade) 또는 터빈 교반기(turbine agitator)의 형상으로 부가적인 수행 요소(additional conducting elements)를 수득하도록 형상화된다.
- [0034] 결과적으로, 리퀴(liquor)의 유체 덩어리(fluid mass)는 교반기(agitator)의 주변부(periphery)로 이동되고, 따라서 특별한 노력 없이 방출(discharged)될 수 있으며, 원주형의 관통된 원심분리기 프레임에 의해 극단적으로 빠르게 요구되는 구멍 사이즈 및 수가 고려될 수 있다. 또한, 층 두께(layer thickness)의 감소는 표면수(surface water)의 분리를 위해 일어나며, 원주형 원심분리기 프레임은 위쪽 방향으로 원뿔형 또는 계단식 원주형 형상이며, 원심분리 힘이 연속적으로 증가하고 이에 상응하게 펠렛에서의 물의 층 두께는 감소한다. 원심분리의/운반의(centrifugal/conveying) 교반기(agitator)는, 직경이 일정하게 증가되도록 되어 층 두께(케이크)가 직경 증가에 따라 감소된다. 시이브 프레임(sieve frame)에 비하여 교반/운반(agitating/conveying) 블레이드의 공간은 최대 물 분리(maximum water separation)에 상당한 역할을 한다. 물 뿐만 아니라 포밍 스팀(forming steam) 역시 시이브 콘(sieve cone)으로부터 밖으로 쉽게 방출될 수 있다. 콘의 또다른 장점은, 물 및 스팀의 통과를 용이하게 하는 증가된 가능한 시이브 표면(sieve surface)이다. 테스트에서, 인풋 직경(바닥에서) : 방출 직경(꼭대기에서)의 비율이 0.75 내지 0.6으로, 스팀 형성의 동시적인 최소화를 달성하면서 물 분리에 가장 효과적이었다.
- [0035] 놀랍게도, 10% 미만의 제1 결정화는 유리 전이점(glass transition point)(70 내지 80 °C) 초과의 온도에서 프리드라이어(5)에서 이미 일어남이 확인되었다. 테스트 반복을 통하여, PET에 있어서 정상인 응집(agglomeration)은 생성되지 않음을 확인할 수 있었다. 추가적인 결정화에 대한 필요성, 즉 진동(oscillating)에 있어서 결과적으로 더이상 존재하지 않았다. PET의 끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling components)의 확산 및 건조 추가 과정에 영향을 미치기 위하여, 단순하고, 절연처리된(insulated) 분류 시이브(6)가 과량의 길이의 분류에 충분하다.
- [0036] 주입 컨덴서(injection condenser)(9)는 추가적인 필수 요소로 언급할 수 있는데, 이는 수 순환 과정(the process water circulation)의 수 활용을 최적화시켜, 슬러지 손실(sludge losses)을 줄이고 역삼투압 결과(reverse osmosis result)에 의하여 고가로 준비된 물의 수 손실(water losses)을 줄인다.
- [0037] 주입 컨덴서(injection condenser)(9)는 드라이어에서 불가피하게 증가된 수증기를 1/10로 줄이기 위하여 프리드라이어(5) 후에 직접적으로 연결된다. 물질-에너지 균형(material-energy balance)으로부터, 예컨대 펠렛 트루풋(pellet throughput)은 12,000 kg/h이고, 스팀 양(steam quantity)은 600 kg/h으로 생성되었다. 이의 530 kg/h은 리사이클될 수 있다. 주입 컨덴서는 주요한 수 순환 과정(main process water circulation)의 사이드 플로우에 놓여지므로, 후자의 온도 제어는 동시에 이루어질 수 있고, "다이-페이스 커팅(die-face cutting)"이 일어나는 동안 중요하게 부착될 수 있다.
- [0038] 증가된 가수분해를 피하기 위하여, 140 °C 내지 180 °C(히터(10))에서 예열되고 연결된 수집기(collecting vessel)(7) 및 펠렛 플로우(pellet flow)로부터 분류 시이브(classifying sieve)(6) 및 프리드라이어(5)를 통하여 반대 방향에서 에어 플로우(airflow) 수행됨으로써, 건조된 공기로 세정할 수 있으며, 이슬점 약 +10 °C에서 맞추어진 수분은 균일한 결정화 및 정량적 요구에 상응하는 미리 건조된 제품에 필요하다. 이러한 목적을 위하여, 수집기(7)로 유입되는 공기의 양(air quantity)을 공기의 인렛(inlet)에서 드라이어(5)로 펠렛의 잔류 수분이 200 ppm 미만, 바람직하게는 100 ppm 미만으로 아웃렛(outlet)에서 도달되도록 이슬점의 함수로 제어한다. 핫 칩(hot chips)의 드웰 실로(dwelling silo)(8)로의 이송은 동일한 예열된 건조 공기에 의해 영향을 받으며, 구형의 과립(spherical granulate)을 실로(silo)로 조심스럽게 이동시키는 "고밀도" 수송이 바람직하다.
- [0039] 이러한 점에서 제 시간에 추가로 건조시키는 것이 끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling components)의 펠렛의 탈기에 대응하는 것으로 보인다. 폴리에스테르 구조에서 소량의 물이 존재하는 것으로 끓는점이 낮은 컴포넌트(low-boiling components) 알데히드, 메틸디옥솔란(methyldioxolane) 및 하나의 파워가 낮은(lower by one power) 다른 PE 분해 제품들에 대해 비말 효과(entraining effect)를 가지며 따라서 이러한 물질들의 증가된 방출(expulsion)을 잔류 물 컴포넌트(residual water component)의 도움으로 조절될 수 있다. 통상적인 방법에 비해서 대략 30% 내지 40% 정도로 가스 에블루션 과정(gas evolution procedure)에서 시간적 감소(temporal reduction)가 관찰된다.

- [0040] 실로(8)의 탈기 부분은 찬 공기의 흐름이 닿게 되고, 이슬점이 -10 °C 내지 -40 °C 범위로 조절된다. 따라서 공기의 양은 제어부(controller)(15)를 통하여 조절되는데, 펠렛 밖으로 확산되고 상기 언급된 조건에서 가스상인 부산물이 방출된다. 공기의 양에 대한 펠렛의 양의 비율은 5 내지 25에서 최적으로 맞추어진다. 공기의 공급은, 예컨대 실온에서 그러나 허용되는 펠렛 과정 온도(permissible pellet process temperature) 50 °C 미만에서 효과적이며, 패키징 온도(packaging temperature)로 칩을 냉각하기 위하여 실로 안으로 포함되는 칩/물 튜브 가열 교환기(chip/water tube heat exchanger) 아래에 공기의 분포가 위치하게 된다. 공기 인렛(air inlet) 그 자체는 더블 콘(double cone)에 의해 형성화된다. 칩 냉각기(chip cooler)는 펠렛 컬럼(pellet column)을 통하여 카운터플로우(counterflow)에서 버블되는 소량의 공기의 분포에 있어서 향상이 가능하도록 한다. 펠렛의 중량(mass)에 비하여 적은 엔탈피(enthalpy)를 갖는 소량의 공기(small air quantity)로 인해, 조절 과정(tempering process)을 방해하지 않는 실로(8) 안에서 온도 평형이 맞추어진다. 칩 냉각기(chip cooler) 상에 단지 소량의 데시미터(decimetres)일지라고, 칩 컬럼(chip column)의 온도는 탈기의 제공된 온도 프로파일(provided temperature profile)에서 평형을 이룬다.
- [0041] 바람직하게는, 세정/운송(rinsing/conveying)된 공기는 콘티 에어 드라이어 시스템(Konti air drier system)에 의해 제조된다. 에너지-절약 변수(energy-saving variant)로서, 실로(silo)의 폐기 공기(waste air)는 수집 용기(collecting container) 및 프리드라이어(predrier)를 세정하는데 또한 사용될 수 있고, 또한 공기의 운송 및 공기 건조 시스템(air drier system)의 재생에 사용될 수 있다.
- [0042] 도 2를 참조하면, 확장되어 표시된 부분에서, 드웰/탈기 실로(dwell/degassing silo)(8)의 형상을 나타내고 있다. 드웰/탈기 실로(dwell/degassing silo)(8)는 수직으로 원주형인 하우징(vertical cylindrical housing)의 형상이다. 실로(8)는 두 개의 구역으로 나누어지고, 실제로는 동일 온도 구역(a zone of equal temperature)(9)과 냉각 구역(cooling zone)(10)으로 나누어진다. 냉각 구역의 열 교환기(heat exchanger)는 데드 에리어(dead areas) 없이, 이의 위쪽 부분에서 진행되는 튜브 번들(tube bundle)(15)로 형성화된다. 드웰/탈기 실로(dwell/degassing silo)(8)에서는, 용기 표면 면적(container surface area)에 대한 열 교환기 튜브(heat exchanger tubes)의 자유 표면적(free surface area)이 1:4 내지 1:6의 규모이고, 열 교환기의 L/D 비율은 적어도 1.2:1이다. 열 교환기의 튜브 번들의 아래에 건조 공기의 도입은 더블 콘(double cone)으로 제조된 고리모양의 틈(annular gap)을 통하여 수행된다. 용기의 위쪽 부분에서는, 뜨거운 가스 아웃렛(16)이 제공된다. 온도 프로파일을 모니터하기 위하여, 드웰/탈기 실로(dwell/degassing silo)(8)는 용기의 중앙선에 가깝게(도면에 도시되지는 않았음) 바람직하게 중앙부에 놓여지는 전체 실린더 높이에 대해서 적어도 3개의 측정점(measuring points)을 가진다. 드웰/탈기 실로(dwell/degassing silo)(8)의 추가적인 특징은 용기의 실린더 부분은 활성 절연부(active insulation), 예컨대 전기적 가열(electrical heating), 하프-파이프 코일(half-pipe coils) 등이 구비되어 있다.

도면

도면1



도면2

