



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510075123.2

[45] 授权公告日 2007 年 3 月 14 日

[11] 授权公告号 CN 1304456C

[22] 申请日 2001.2.26

[21] 申请号 200510075123.2

分案原申请号 01822878.X

[73] 专利权人 布勒股份公司

地址 瑞士乌兹维尔

[72] 发明人 卡米勒 博雷尔 马丁 穆勒

布伦特 - 埃伦 库博特

[56] 参考文献

WO0001754A1 2000.1.13

US5510454A 1996.4.23

US4271287A 1981.6.2

JP59-25815A 1984.2.9

审查员 曹赞华

[74] 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司
代理人 钟 晶

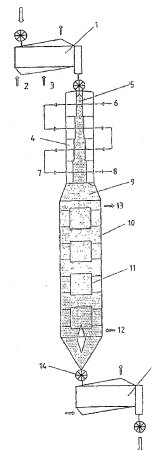
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 4 页

[54] 发明名称

聚酯材料在固相中连续缩聚反应的方法及装置

[57] 摘要

本发明涉及一种聚酯材料在固相中的连续缩聚反应的方法和装置，特别是在部分结晶的颗粒状态下。发明的目的是在低的 IV 值下，使聚酯材料的重结晶和重缩合的反应得到高产量，这一目的是通过在重结晶时，对产品层快速加热，然后进行 SSP 处理，达到 1 - 10 秒的低的停留时间来实现的。



1. 聚酯材料在固相中连续缩聚的方法，其是以非晶或部分结晶的颗粒通过在 140℃到 250℃时后结晶，并且其后在 200℃到 250℃时后缩合以及最后冷却到 60℃以下来进行的，其中使用了常用的流程气作为加热和冷却介质，且加热到后结晶温度时的时间为 1—10 分钟，其特征在于快速加热发生在加热速率 20℃/min-100℃/min，直到温度在 200℃和接近聚酯材料熔点的范围，其中在后结晶时经受流程气穿流的产品层厚度在管道中为 5-60cm。

2. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于加热及停留时间为 2-8 分钟。

3. 根据权利要求 1 或 2 任何一项所述的方法，其特征在于在后结晶时使用的大气量气体，其流速为 1.5 至 4 m/s。

4. 根据权利要求 1 所述的方法，其特征在于聚酯材料的初始 IV 值最高达 0.7。

5. 根据权利要求 1、2、4 任一项所述的方法，其特征在于聚酯材料的穿流是以交叉流或与产品流逆向流和/或同向流。

6. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于聚酯材料的穿流是以交叉流或与产品流逆向流和/或同向流。

7. 根据权利要求 1、2、4、6 任一项所述的方法，其特征在于后缩合的聚酯材料通过流程气在进气口区域被预冷却。

8. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于后缩合的聚酯材料通过流程气在进气口区域被预冷却。

9. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于后缩合的聚酯材料通过流程气在进气口区域被预冷却。

10. 根据权利要求 1、2、4、6、8、9 任一项所述的方法，其特征在于所用流程气为氮气。

11. 根据权利要求 3 所述的方法，其特征在于所用流程气为氮气。

12. 根据权利要求 5 所述的方法，其特征在于所用流程气为氮气。

13. 根据权利要求 7 所述的方法，其特征在于所用流程气为氮气。

聚酯材料在固相中连续缩聚反应的方法及装置

技术领域

本发明涉及一种聚酯材料在固相中的连续缩聚反应的方法，特别是指粒状的聚酯（PET）或所述的类似物质，以及一种用于实施该方法的设备。

背景技术

根据聚酯材料使用目的的不同，需要有各种特殊的性能。如果某种性能已经可以利用成分、协同成分或添加剂的配方有目的地进行改性，则其它的性能，如高的分子量和高纯度也就可以通过在固相中的后处理（SSP）来获得。由于聚酯产品和后处理通常在时间与位置上是分离的，所以就生产出颗粒作为中间产品。由于聚酯熔体低的结晶速度和快速冷却，这些颗粒以非晶形式析出。在粒化和堆置过程中颗粒会吸收水分，而这在后续的重熔过程中会导致水解。另外，非晶的聚酯颗粒在更高温度下（特别是高于 100℃）有强烈的粘合趋势。

多种关于聚酯材料在固相中的传统结晶和后缩合的方法和装置已经是公知的了，比如 EP-A-379684 或 DE-AS-2559290 或 US-PS4238593 中所公开的内容。为避免产生粘合，根据 US-A-4064122 在结晶和缩聚时增强颗粒的运动。

还有一种方法也已公开，即为了更好的控制热分布并有效消除杂质，就要保持在后缩合时流入的流程气对流出的产品的比小于 0.6（EP-A-717061）。气体的流向可以与产品流同向或反向。

为避免对用于后处理的颗粒再次加热，现已推荐的方法是对聚酯材料的挤压、粒化和结晶，毋需对熔体冷却（EP-A-822214）。这种情况下保持温度在 160℃到 220℃之间，为了后续 SSP 过程只需要略微升高温度到约 170℃到 230℃。在 WO-A-97/23543 和 US-A-5510454 中公开了一种相似的方法，该方法中熔体液滴落到一块热金属板上并部分结晶。由于特殊的晶体结构，得到的 IV 值小于 0.3。在 US-A-4154920 中 IV 值为 0.4 到 0.6。

以下方法也已经公开，即设置一条带（ROLLDROP）来代替金属板，或

是让材料以条形通过带有空气流的流延槽干燥段，干燥后形成了粒化（WO-A-94/25239）。

US-A-4.271.287 中也公开了一种用于 PET 在固体状态下的连续聚合的方法。这里使用了流化床结晶过程和缩聚反应组合，其中在缩聚过程中使 PET 颗粒积极运动。

US-A-4.586.366 公开了一种缩聚物在反应器中的结晶和后缩合的方法，而该反应器设计成穿透炉井的形状，其中在炉井上部发生结晶过程而在下部进行后缩合。在上面的结晶段设置搅动元件以实现缩聚物颗粒的运动。

WO-A-00/01754 公开了一种 PEN 共聚物结晶，而毋需去除挥发成分步骤的方法。升温速率的范围在 10°C/min 到 18°C/min，并用于在结晶器中的加热。

JP-A-59025815 中公开了一种聚酯颗粒结晶的方法。结晶过程能很快的在 110°C 时的 1-2 分钟内到 130°C 时的 10 秒-1 分钟或 150°C 时在 5-20 秒内完成。不会发生加热到邻近聚酯熔点的情况。

发明内容

本发明的任务在于，提出一种聚酯材料在固相中连续缩聚的方法，该方法使聚酯材料产量增加成为可能。该任务可以由本申请所要求保护的技术特征来实现。

本发明的任务还在于提供一种用于实施该方法的设备。

优选的实施变化方式公开在从属权利要求中。

发明是基于以下考虑的，即当发生快速加热时，可以使大量聚酯材料历经 SSP 处理而不会破坏其晶体结构。这种对于重结晶的快速加热，能发生在热的和冷的颗粒。为了在很短时间内实现快速加热得到高产出（以热流程气穿流），就有必要保持低的颗粒床层高度。这种快速加热必须同步控制（加热速率），以避免聚酯材料的熔合或熔化。

然后必须保持并调节温度，以避免在 SSP 处理时产生粘合现象[不管在反应器内常规的停留时间（长至约 40 小时）]。

相对于较高的产品产量而言，需要的能量和气体消耗量仅是很小的。

附图说明

图 1: 基本原理图中的第一个实施方式

图 2: 基本原理图中的第二个实施方式

图 3: 基本原理图中的第三个实施方式

图 4: 基本原理图中的第四个实施方式

图中

- | | |
|-----------|----------|
| 1 流化床 | 2 进气口 |
| 3 进气口 | 4 后结晶器 |
| 5 通道 | 6 进气口 |
| 7 进气口 | 8 出气口 |
| 9 通道 | 10 反应器 |
| 11 嵌入件 | 12 进气口 |
| 13 出气口 | 14 阀门 |
| 15 流化床冷凝器 | 21 后结晶器 |
| 22 通道 | 23 进气口 |
| 24 进气口 | 25 出气口 |
| 26 通道 | 27 反应器 |
| 28 嵌入件 | 29 进气口 |
| 30 出气口 | 31 阀门 |
| 32 流化床冷凝器 | 41 流化床 |
| 42 进气口 | 43 进气口 |
| 44 调节器 | 45 嵌入件 |
| 46 进气口 | 47 出气口 |
| 48 过渡区 | 49 反应器 |
| 50 嵌入件 | 51 进气口 |
| 52 出气口 | 53 阀门 |
| 54 流化床冷凝器 | 61 流化床 |
| 62 进气口 | 63 进气口 |
| 64 分配器 | 65 调节器 |
| 66 内环 | 67 气体分配器 |

68 进气口	69 出气口
70 过渡区	71 气体分配器
72 气体输送口	73 反应器
74 嵌入件	75 进气口
76 阀门	77 流化床冷凝器

具体实施方式

以下将在实施例中结合附图更清楚的阐述本发明。

如图 1, 使具有 IV 可达 0.7 的非晶或部分结晶 (约 0—50%) 的聚酯颗粒以低温 (室温或更高) 或以热状态 (直至约 200°C) 进入流化床 1 (申请人的 OTWG 型)。用热流程气比如空气或氮气, 在 2 处穿流过颗粒。所引入的大量气体流速为 1.5—4m/s。在 2—8 分钟内将颗粒加热到 200°C 到 250°C, 因此床层高度只有 1—30cm, 优选 2—15cm, 更优选 3-8 cm。在已知的方法中加热及停留时间计为 2—25 分, 优选 15 分 (EP—A—379684) 或 5—30 分 (EP—A—822214)。也可以使用具有不同进气温度的两个进气口 2 和 3 代替一个进气口 2。

后结晶装置 4——在该装置中颗粒从上落入管 5 中——的结构与申请人的 DE—A—19743461 中所公开内容相符。管径大小可以从约 5—10cm 宽 (上部) 增大到后结晶装置 4 中间区域的约 20—30cm, 直至其下部的约 40—60cm。但管 5 也可以具有从 10cm 到如 60cm 的恒定宽度。在进气口 6 和出气口 8, 大量气体成交叉流穿流经颗粒。进气口也可以在位置 7 进入, 而相应出气口在位置 6 上。作为另一种方案, 也可以使气体以同向或逆向流通过产品。所公开的后结晶器 4 的装置, 在很短的加热及停留时间内, 在温度 200 到 250°C 时继续热处理 (约 0.2 到 3 小时, 优选 0.5 到 1 小时), 生产出匀质的颗粒料。

颗粒直接经由管 9 落入反应器 10, 出于 SSP 处理的目的, 在那里保持相同温度达到约 40 小时。为了使产出更均匀及避免粘结, 反应器 10 具有嵌入件 11, 就如在申请人的 CH—A—689284 中所公开的。可以用相应少量的气体以逆向流动。用作流程气的是惰性气体, 如氮气。在进气口 12 通入温度小于或等于 60°C 的气体对产品预冷。反应器气体的出气口设在位置 13 上, 但也可在位置 8 上。

在所推荐的操作方式中（在流化床 1 和后结晶器 4 中），当将产品快速加热到熔点附近，结晶生成受到了限制，并显示出这样会使 SSP 活性就大大增强（IV 聚集/h 明显高于常规加热方式）。参见表 1。

经 SSP 处理的颗粒通过阀门 14 离开反应器 10，继续在流化床冷凝器 15 中冷却到 60℃ 以下的产品温度。

也可以使用常规的顶板式干燥器作为后结晶器。同样也可以使用二级结晶装置。

在如图 2 的第二个实施例中，再冷却或加热的颗粒进入到连接后结晶器 21 和反应器 27 系统的管 22 中。后结晶器 21 具有和图 1 第一个实施例中的同一装置（后结晶器 4）相似的结构。在后结晶器 21 的最上部很快加热到 200℃ 至 250℃。气体经由进气口 23 很快到达管 22 中的颗粒上。在后结晶器 21 中的停留时间为 0.5 到 8 小时。在重结晶装置 21 的最下部，可利用进气口 24 对产品很容易的进行冷却。出气在位置 25 处。

经由管 26，颗粒直接到达反应器 27 中，为进行 SSP 处理的目的，在那里保持相同的温度直至约 36 小时。对反应器 27 的描述以及实施例 1 中反应过程的阐述也同样对应用于反应器 27。靠近反应器 27 底部但在锥体上方设置进气口 29。另一个进气口 30 则位于管 26 的下方。参见表 1 中的数据。

经 SSP 处理的颗粒通过阀门 31 离开反应器 27，继续在流化床冷凝器 32 中冷却至 60℃ 以下的产品温度。

图 3 描述了第三个实施方式。其中使具有小于 0.7IV，并且具有较低温度（室温或更高）或处于热状态下（直至约 200℃）的非晶或部分结晶（约 0—50%）的聚酯颗粒进入流化床 41（申请人的 OTWG 型）。在那里用经由进气口 42 和/或 43 而引入的热流程气，如空气或氮气，穿流颗粒。所引入的大量气体流速为 1.5—4m/s。在 2—8 分钟内颗粒被加热到 200℃ 到 250℃，这就是床层高度只有 1—30cm、优选 2—15cm 的原因。

然后颗粒到达调节器 44 中，该调节器中设置有由金属片制成的环形内部构件 45。该构件 45 的设置要可以实现一定的方向转换，并且在小的产品压力下可以有高的颗粒沉降速度。调节器 44 上部区域的沉降速率要比后面反应器 49 中的高，至少也要大致相等。构件 45 也可以笔直（垂直）设置。

调节器 44 用于对颗粒进一步加热直至约 220°C—250°C, 调节并维持温度, 以及产品过热时进行必要的冷却。

颗粒借助流程气以与产品流同向或逆向的形式被加热 (进气口 46 和出气口 47 必要时可以转换), 并且保持在调节器 44 中 1—8 小时。这一过程中 IV 值得到升高。

接着, 颗粒经由过渡区 48 直接落入位于调节器 44 下面的反应器 49 中, 在保持相同温度下, 为 SSP 处理而于其中停留直至约 36 小时。为了均匀出料并避免粘合, 反应器 49 具有嵌入件 50, 就如在申请人的 CH-A-689284 中所公开的一样。可以用相应少量的气体以逆向流动, 用作流程气的是惰性气体, 如氮气。在进气口 51 区域用小于 60°C 的进气温度对产品预冷。出气口 52 如在图 2 中所示。

在所推荐的操作方式中 (在流化床 41 和调节器 44 中进行) 是将产品快速加热到熔点附近, 而这样就限制了结晶生成, 并显示出由此 SSP 活性大大增强的结果。(IV 聚集/h 显著高于常用加热方式)。参见表 1。

经 SSP 处理的颗粒通过阀门 53 离开反应器 49, 以继续在流化床冷凝器 54 中冷却至 60°C 以下的产品温度。

在如图 4 的再一个实施方式中, 其中使具有小于 0.7IV, 并且具有较低温度 (室温或更高) 或处于热状态下 (直至约 200°C) 的非晶或部分结晶 (约 0—50%) 的聚酯颗粒进入流化床 61 (申请人的 OTWG 型)。在那里用热流程气 62, 如空气或氮气, 对颗粒进行穿流。所引入大量的气体流速为 1.5—4m/s。在 2—8 分钟内颗粒被加热到 200°C 到 250°C, 因此床层高度只有 1—30cm, 优选 2—15cm。也可使用具有不同进气温度的两个进气口 62 和 63 来代替一个进气口 62。

接着, 颗粒经由分配器 64 进入调节器 65 中。分配器借助 6 到 16 根环形分布于调节器 65 上的管子使产品分流进入调节器。调节器 65 本身被设计成中空的圆柱体。产品在外环由上向下运动。内环 66 无产品和气体。中空圆柱体的外径减内径值恒定为 80 到 200cm, 优选 120—160cm (因而在外壁到内壁之间的产品间距为 40 到 100cm, 优选 60—80cm)。由此, 在调节器 65 中形成小的产品压力并产生高的颗粒沉降速度。调节器 65 的几何形状也可以如

第一个实施方式设计成类似于后结晶器 4，即调节器被产品填充的那一部分截面直径从上到下逐渐增大，也即是外壁和内壁之间的产品间距从上到下逐渐或连续增大，比如沿着产品流方向从最上面的 40cm 到最下面的 100cm。由此，调节器最上区的产品压力是最小的而沉降速度是最大的，并且随着颗粒处理时间的增加而变化。此外，设置一个进气口 68。

调节器 65 用于对颗粒进一步加热直至约 200°C — 250°C ，优选 220 — 235°C ，调节并维持温度，如果需要在过热时还要冷却。颗粒被流程气以与产品流同向（进气口 68 和出气口 69）或逆向（进气口 69 和出气口 68）的形式加热，并且保持在调节器 65 中 1—8 小时。这一过程中 IV 值得到升高。

产品从调节器 65 出来，进入到过渡区 70。在这里要调节温度以适于后面的反应器 73。而这通过气体输送口 72 借助惰性气体（逆流热交换）来完成，其中的温度按照产品不同可以在 200°C 到 250°C 之间。另一个可选方法是取消过渡区 70。

颗粒从过渡区 70 出来进入反应器 73，在保持相同温度下，为 SSP 处理而于其中停留直至 40 小时。为了使颗粒料产出更匀质并避免粘结，反应器 73 具有嵌入件 74，如申请人 CH-A-689284 中所公开的一样。可以用相应少量的气体逆向流动。用作流程气的是惰性气体，如氮气。在进气口 75 区域用小于或等于 60°C 的进气温度对产品预冷。反应器气体的排出口位置在 69。

在所推荐的操作方式中（在流化床 61 和调节器 65 中进行）是将产品快速加热到熔点附近，这就限制了结晶生成，并显示出由此 SSP 活性大大增强了（IV 聚集/h 显著高于常用加热方式）。参见表 1。

经 SSP 处理的颗粒通过阀门 76 离开反应器 10，继续在流化床冷凝器 77 中进一步冷却至 60°C 以下的产品温度。

也可考虑从反应器 73 和/或调节器 65 设置一个中间的出气口 69。这将是与常规的、顶板形的气体分配器 67 及 71 的相反情况。气体的排出经由中心管和四个相邻成 90° 设置的气体排出管排出，以保证相应的压力条件。为了有效加大引入的气量，可以在单向穿流流动时预设一个或两个这样的排气口。

为了达到低压，优选低于 1bar，可以在所有实施方式中使气体与产品流逆向和同向进行穿流流动。

为使流程气在从反应器、后结晶器和/或预热器流出后能重新利用，优选经历气体净化系统、过滤器、净气/涤气器或催化器和分子筛干燥器处理。

表 1a: 直到 200°C 加热速率的影响

温度范围	加热速率	总时间	熔化热	结晶度 (基准 100% =115J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-200	100	1.75	57.6	50.0
25-200	50	3.5	57.7	50.2
25-200	10	17.5	57.4	49.9
25-200	5	35	57.4	49.9

表 1b: 直到 230°C 加热速率的影响

温度范围	加热速率	总时间	熔化热	结晶度 (基准 100% =115J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-230	100	2.05	51.1	44.4
25-230	50	4.1	52.6	45.7
25-230	20	10.25	55.8	48.5
25-230	5	41	57.0	49.6

表 1c: 温度的影响

温度范围	加热速率	总时间	熔化热	结晶度 (基准 100% =115J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-200	50	3.5	57.6	50.0
25-225	50	4.0	52.7	45.8
25-230	50	4.1	52.6	45.7
25-235	50	4.2	53.6	46.6

表 1d: 停留时间的影响

温度范围	加热速率	总时间	熔化热	结晶度 (基准 100% =115J/g)
[°C]	[°C/min]	[min]	[J/g]	[%]
25-225	50	3	68.2	59.3
25-230	50	3	67.7	58.7
25-235	50	3	66.9	58.2

图1

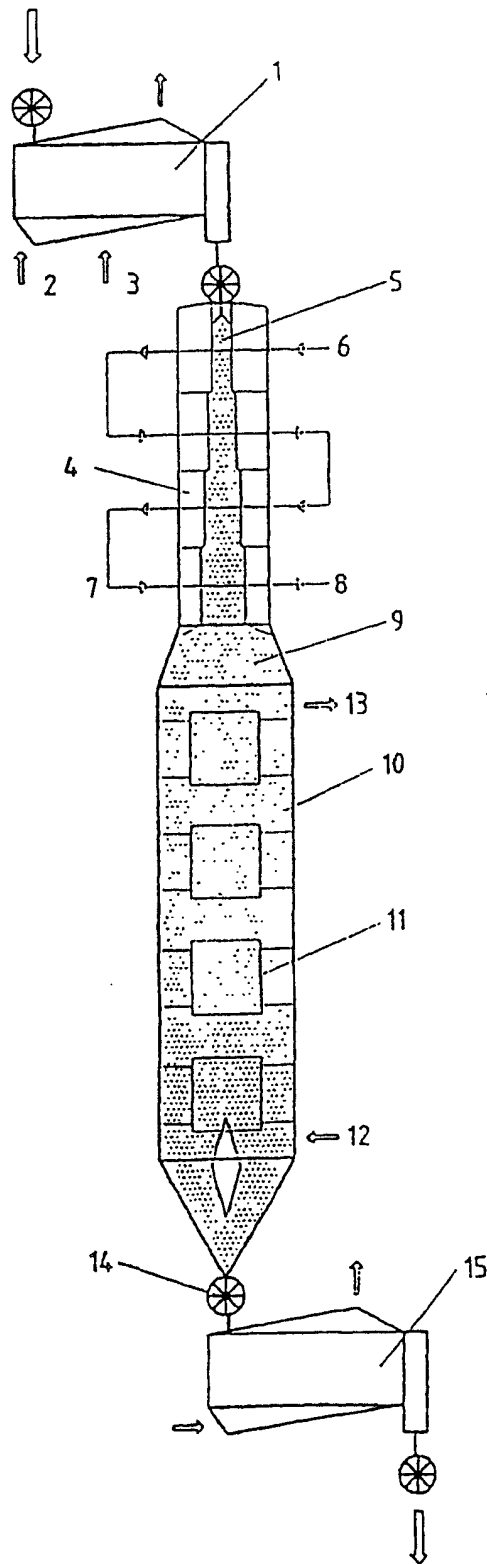


图2

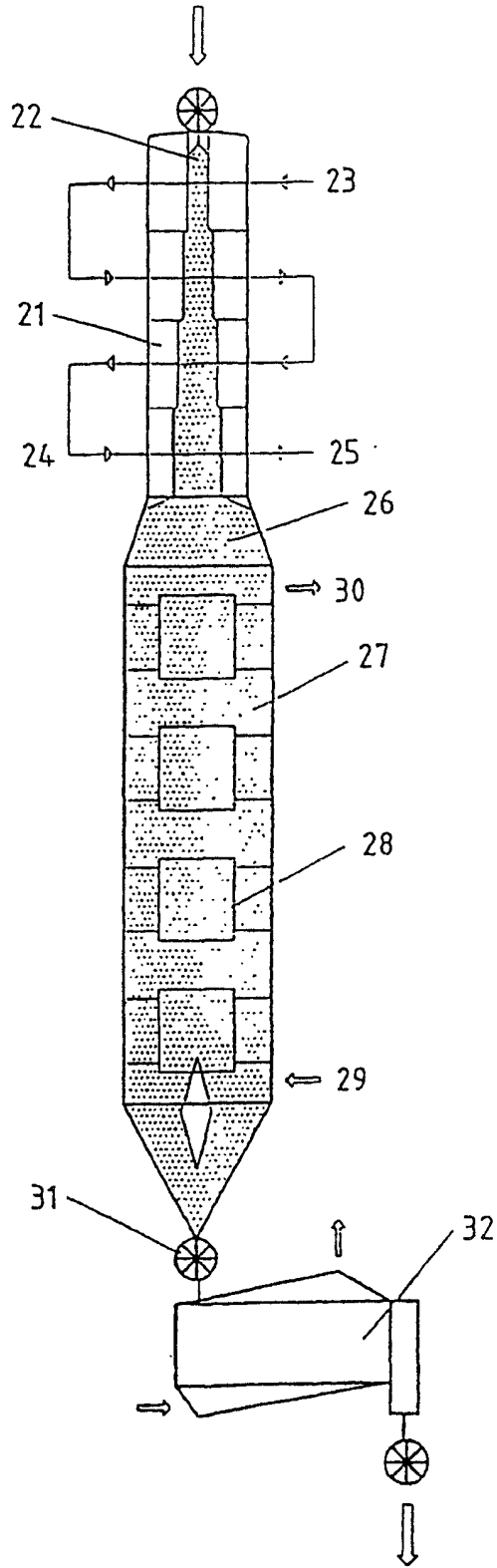


图3

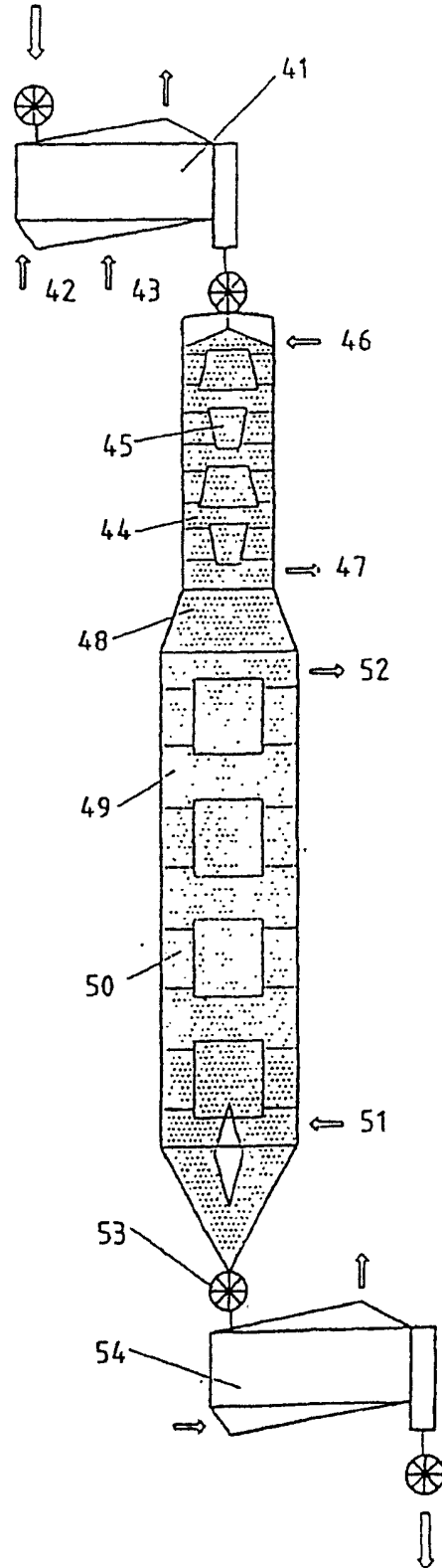


图4

