

ポリエステル (PET) 固相重合設備

Polyester (PET) Solid-State Polymerization System

渡邊 慶幸

ホソカワミクロン株式会社 粉体システム事業本部 大阪技術部 課長

Yoshiyuki WATANABE

Section Manager, Osaka Engineering Group, Powder Processing System Division, Hosokawa Micron Corporation, JAPAN

抄 録

ペットボトルの原料として知られているポリエチレンテレフタレート (PET) は、近年他の用途でも使用されている。最終製品の品質を得るために固相重合が求められる場合が多い。日本における PET 固相重合設備の先駆者としてその概要を紹介する。

ABSTRACT

Polyethylene terephthalate (PET), known as a raw material for PET bottles, has recently been used for other applications. Solid-state polymerization (SSP) is often required to obtain final product quality. As a pioneer of PET SSP facilities in Japan, we present an overview of this process.

1 はじめに

ポリエステル (以下 PET) の固相重合製品において、最も市場規模が大きくかつ知名度の高いペットボトル用の設備は、現在需要と供給のバランスという観点で供給能力が勝っている。しかし近年用途開発が進むと同時に、PET をベースとした特殊原料を開発し他社との差別化を図る企業も出現している。よって、我々が顧客に貢献できる PET 固相重合設備に関して紹介する。

2 PET とは

正式名称はポリエチレンテレフタレート (Polyethylene Terephthalate) という。化学式は $(C_{10}H_8O_4)_n$

である。

製法は、テレフタル酸とエチレングリコールを縮合重合させる。縮合重合は溶融 (液) 状態で行われ、重合が終わると高粘度の液状のまま押出機より 2 mm 程度の細孔から連続的に押し出される。その先には水槽が有り、その中を浸かるように通して急激に冷却し固化する。その後連続回転カッターにて細断し、図 1 に示すような米粒状のペレットとして後工程である我々の固相重合設備に供給される。

3 固相重合とは^[1,2]

読んで字のごとく固体の状態で重合を行うことを指す。重合と聞いて、何が起きているのが容易に想像できる人、そうでない人が居るであろう。理解

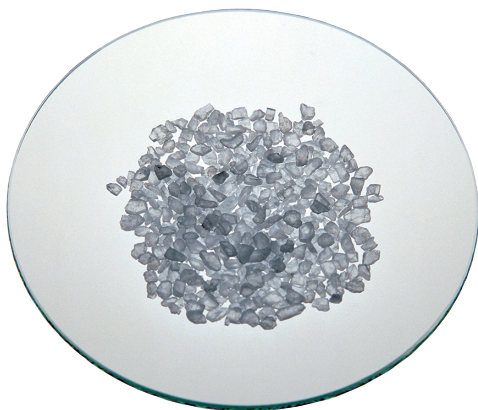


図1 PET原料外観
Fig. 1 Appearance of PET raw material.

を深める目的で少し思い切った表現を試みる。分子を人間に例えると、人間が両手にごみ袋を持っていると仮定する。この時のごみ袋が末端基となる。ごみ袋=末端基を捨てることによって人間同士が手をつなぐ=重合することが出来るのである。これを縮合重合と言う。ポリエステルの場合、特定の分子が一直線状に連なって多量につながっている状態（別称：高分子またはポリマー）である。分子同士の結合を、固体の状態のまま行うことを固相重合と呼ぶ。固相重合が進むと、分子同士のつながりが強固となり、PETそのものの強度が増すと理解していただきたい。

4 固相重合製品用途例

前述の通り強度が必要な用途にのみ必要な工程なので、服飾繊維に用いられるポリエステルには固相重合は不要である。よって固相重合が必要な用途は主に下記の通りである。

- ペットボトル
- タイヤコード（タイヤ内の強化繊維）
- 産業資材（トラック荷台の幌など）
- エアバッグ

5 固相重合装置の機器構成（図2）

工程は、下記5つのステップから構成されている。
ステップ1：第一次結晶化工程（Crystallizer）
ステップ2：乾燥工程（Hopper Dryer）

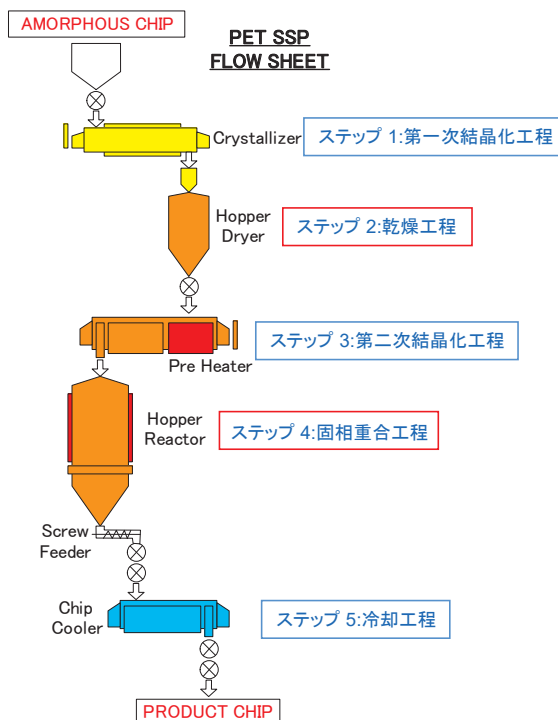


図2 固相重合フローシート
Fig. 2 Solid state polymerization flowsheet.

- ステップ3：第二次結晶化工程（Pre Heater）
 - ステップ4：固相重合工程（Hopper Reactor）
 - ステップ5：冷却工程（Chip Cooler）
- これらに用いる機器とその特徴を示す。

5.1 ステップ1

ソリッドエアー（図3）は間接加熱機で横型円筒状の本体の中心線に沿って多数の羽根（パドル）が付いた軸が回転し、対象物を攪拌、外周のジャケットに触れさせながら熱交換する機器である。このパドルが回転しながら熱交換する機構がPETの結晶化時に発生する軟化温度域を速やかに通過すると共にペレット同士の融着を防ぐ効果を発揮する。このような原理の機器は他社に全く無い特徴である。

ソリッドエアー内では、原料PETが常温で投入され徐々に品温の上昇、結晶化が進むので、PETの状態も徐々に変化する。特に原料入口付近では、常温でソリッドエアー内に供給されるため、急激に高温にさらされると機内融着するリスクが高くなる。一方原料出口側は、結晶化の促進をしなければならず、熱源の温度を高く設定したいところである。このような場合、一台で複数に分かれているジャケット

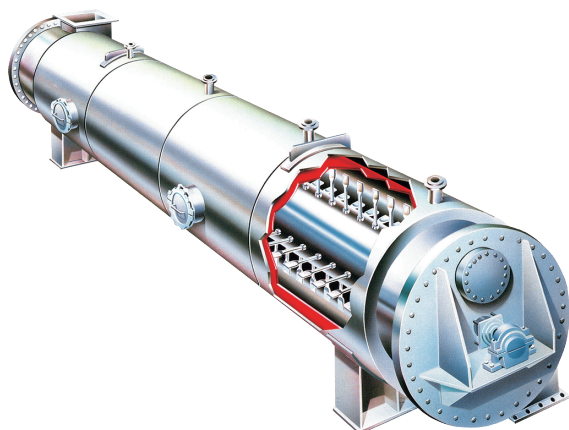


図3 ソリッドエアー® 外観と内部^[3-4]
Fig. 3 SOLIDAIR exterior and interior^[3-4].

トの温度を個別に設定できる構造となっている。これはPETの結晶化のみならず、湿粉の乾燥用途でも柔軟な条件設定ができることにより抜群な効果を発揮する。

5.2 ステップ2

軟化を伴う結晶化工程をクリアすれば、PETの表面は硬化するので、あとはホッパに溜めることにより時間を掛けて乾燥させれば最も安価な乾燥設備となる。乾燥に必要なキャリアガスはPETが結晶化工程で昇温済みであるため極小に抑えて設計することができる。数時間の滞留により数十ppmオーダーまで乾燥が可能である。このレベルまで乾燥できれば、後の固相重合工程において加水分解などの品質劣化を防ぐことができる。

5.3 ステップ3

第二次結晶化は非常に重要な工程である。使用機器はトーラスディスクである(図4)。PETの特徴として、結晶化速度が遅いことと、結晶化時に発熱する性質がある。それゆえ、ステップ1で速やかに乾燥工程が問題なく行えるレベルまでの結晶化と昇温を行う。固相重合が必要な場合、重合速度を早めるには、なるべく融点に近い温度で反応させなければならない。但し、静止槽で融点近くまで昇温することは、槽内での融解を引き起こすリスクが高くなる。また、見た目のPET自体の温度が融点よりある程度低くても、結晶化反応が続くと自己発熱を起こし融点に近づいてしまう。これを避けるために本

工程で十分結晶化を進めておかなければならない。PET結晶化の特徴として、結晶化が進めば進むほど、さらに結晶化速度が遅くなる性質がある。また、温度を上げなければ結晶化が進まないという特徴も持っている。温度を上げることは、融点に近づくことを意味する。よって静止槽では無く、常時動きが必要である。これらの時間、温度、動きという必須条件を解決する機器がトーラスディスクである。では、融点に近い温度で時間をかけて結晶化させたPETを次工程の固相重合槽に投入してよいのか?と云えばそうではない。トーラスディスク内のPETは、動きがあるからこそペレット形状を維持し反応を進めることができている。このまま静止槽に投入すれば即融着を起こし運転不能に陥る。よって本工程では、①結晶化の促進、②固相重合に適した温度へ調整(冷却)、の二工程が必要である。その二工程をトーラスディスク一台で可能となる構造に設計することが出来る。

5.4 ステップ4

使用機器はホッパリアクタである。ここでは時間をかけて重合を進めなければならないのでホッパは大型機器となる。例えば、処理能力が4000 kg/h、滞留時間20時間のホッパリアクタの必要容積は、嵩比重を800 kg/m³として4000×20/800=100 m³の内容積が必要となる。サイズは径が約3 m、高さが約20 mである。重合度は、ホッパリアクタでの滞留時間にほぼ比例する。一般的に製品重合度はペッ

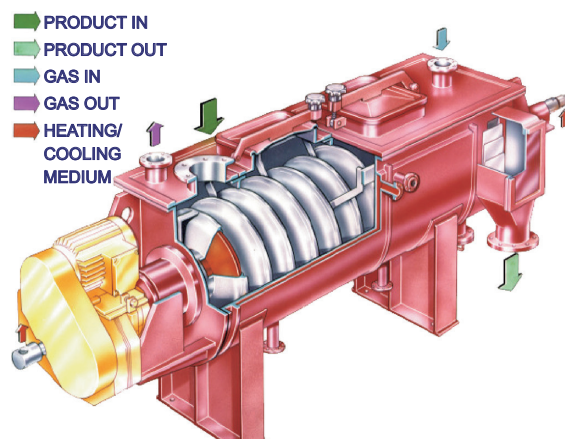


図4 トーラスディスク外観と内部^[5,6]
Fig. 4 TORUSDISK exterior and interior^[5,6].

トボトルよりタイヤコードを含む産業資材用の方が高い。これは求められる PET の強度がボトルより資材系のほうが高い為である。

5.5 ステップ 5

使用機器はトーラスディスクである。ここでの目的は二つあり、重合反応を止めることと、次工程のハンドリングを容易にすることである。目的の重合度に達した PET を高温のまま放置すると、重合反応は続いてしまう。反応を速やかに止め、やけど防止などのために冷却を行う。

6 設備の特長

我々の設備の大きな特徴としては、使用ガスを極小に抑えることが出来る事である。ソリッドエアーやトーラスディスクの特徴として挙げられるのは下記の通りである。

- 熱交換の為にガスを使わない。
- 適度な攪拌を伴う間接加熱方式により短時間で熱交換が可能である。
- 機器に保有する原料の量が極小なため、機器が小さく省スペースで設置できる。

例えば、熱交換の熱源をガスとした場合、比熱が低い為単位時間あたりに使用するガス量は、我々の設備の 10 倍程度となる。使用ガスが窒素であるため、循環設備が必要となる。必要機器がブロワから始まりフィルタ類、ヒータ類、ガストリートメント設備などが必要となり、かつそれらのサイズが我々

と比較し巨大となる。この場合、窒素ラインの配管サイズも巨大となる。結果、配管関係の設置費用及び電力を含むランニングコストも高価となり、エコロジー思想から逆行することとなる。

7 おわりに

今回、PET の固相重合にターゲットを絞って述べたが、我々は汎用樹脂、エンジニアリングプラスチック、耐熱樹脂、弱熱性樹脂に対する実績も豊富に所有しています。

樹脂に関するアプリケーションについては、内容にかかわらず一度我々にご相談、ご一報いただければと考えます。

References

- [1] ホソカワミクロン (株) 発行, “再生 PET フレーク固相重合システム”, 粉砕, 45 (2001) 92-94.
- [2] ホソカワミクロン (株) 編: ホソカワ製品バンドブック, “固相重合, 乾燥 ポリエステル (PET), ポリアミド (PA)”, pp. 160-163, 凸版印刷 (株), 大阪 (2013).
- [3] ホソカワミクロン (株) 発行, “ソリッドエアー”, 粉砕, 26 (1982) 142-145.
- [4] ホソカワミクロン (株) 編: ホソカワ製品バンドブック, “ソリッドエアー® SJ 間接加熱型乾燥機”, pp. 326-329, 凸版印刷 (株), 大阪 (2013).
- [5] ホソカワミクロン (株) 発行, “トーラスディスク”, 粉砕, 26 (1982) 146-148.
- [6] ホソカワミクロン (株) 編: ホソカワ製品バンドブック, “トーラスディスク TD 間接加熱型乾燥機”, pp. 330-333, 凸版印刷 (株), 大阪 (2013).

著者紹介



渡邊 慶幸 Yoshiyuki WATANABE

〔経歴〕 1993 年関西大学工学部化学工学科卒業。同年ホソカワミクロン株式会社入社。粉体システム事業本部配属, 入社以来現職。

〔専門〕 粉体システムエンジニアリング。

〔連絡先〕 ywatanabe@hmc.hosokawa.com